

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP POLİMERİK
NANOFİBERLERİN ARSENİK GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Levent KILIÇ

Çevre Mühendisliği

TEMMUZ 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP POLİMERİK
NANOFİBERLERİN ARSENİK GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Levent KILIÇ
(161082117)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr.Öğr.Üyesi Ahmet AYGÜN

TEMMUZ 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161082117 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Levent KILIÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerik Nanofiberlerin Arsenik Gideriminde Kullanılması ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr.Öğr.Üyesi Ahmet AYGÜN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi :

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Levent KILIÇ

İmzası :

X X X X X



Aileme,

ÖNSÖZ

Lisans mezuniyeti sonrası uzun bir ara vererek başladığım yüksek lisansta bir hocadan daha çok bir arkadaş gibi sabır ve hoşgörü ile yardım ederek eksikliklerimi gideren, tez çalışmam boyunca en iyisi için beni yönlendiren tez danışmanım değerli hocam Sayın Dr.Öğr.Üyesi Ahmet AYGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Dr.Öğr.Üyesi Fatih ÖZCAN'a ve Sayın Doç.Dr. Yunus KAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını eksik etmeyen başta Ufuk GÜNDAY olmak üzere bütün mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisansa başlamam konusunda beni teşvik eden ablam Berna SOLAK'a, yorucu ve uzun süren çalışmaları anlayış ile karşılayan, moral ve destek veren eşim Zübeyde KILIÇ'a ve bütün aileme teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Levent KILIÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. ARSENİK	3
2.1 Genel Özellikler	3
2.2 Arsenik Kirliliğinin Kaynakları ve Dağılımı	7
2.3 Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	9
2.4 Arıtma Yöntemleri	11
2.4.1 Oksidasyon	11
2.4.2 Koagülasyon.....	11
2.4.3 İyon değişimi.....	12
2.4.4 Membran arıtma	13
3. ADSORPSİYON	16
3.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	17
3.1.1 Adsorbentin yüzey alanı.....	17
3.1.2 Yüzey modifikasyonu	17
3.1.3 Adsorbentin partikül büyüklüğü	18
3.1.4 Sıcaklık.....	18
3.1.5 pH.....	18
3.1.6 İyon etkisi.....	19
3.1.7 Temas süresi.....	19
3.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	19
3.2.1 Langmuir izotermi.....	20
3.2.2 Freundlich izotermi	21
3.2.3 Dubinin-Radushkevich izotermi	21
3.2.4 Temkin izotermi	22
3.2.5 İzoterm verilerinin kullanılması.....	22
3.3 Adsorpsiyon Kinetiği	22
3.4 Arsenik Giderilmesi Amacıyla Kullanılan Adsorbentler	23
4. MATERYAL METOT	27
4.1 Kimyasal Malzemeler	27
4.2 Nanofiber Üretimi	27

4.2.1 Poliakrilonitril (PAN) üretimi	28
4.2.2 Polianilin (PANİ) üretimi.....	28
4.2.3 Poliüretan (PU) üretimi	29
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları	29
4.3.1 FTIR ile yapı analizi	29
4.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	29
4.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	29
4.3.4 Termal gravimetrik analiz (TGA)	30
4.4 Poliakrilonitril (PAN), Polianilin (PANİ) ve Poliüretan (PU) Nanofiberlerin Arsenik Adsorpsiyonunda Kullanılması	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1 Karakterizasyon Çalışmaları	32
5.1.1 FTIR ile karakterizasyon.....	32
5.1.2 SEM ile karakterizasyon	33
5.1.3 TEM ile karakterizasyon	35
5.1.4 TGA ile karakterizasyon	36
5.2 Arsenik İyonlarının Adsorpsiyonu	39
5.2.1 pH'nın etkisi.....	39
5.2.2 Başlangıç derişiminin etkisi	40
5.2.3 Sıcaklık etkisi	41
5.2.4 Temas süresinin etkisi	42
5.3 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları	43
5.4 Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları	49
5.5 Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	58
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ.....	70

KISALTMALAR

ACF	: Aktif Karbon Fiber
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
CNT	: Karbon Nanotüp
CPC	: Heksadesil Pridinyum Klorür
DOM	: Doğal Organik Madde
DR	: Dubinin-Radushkevich
EDX	: Enerji Yayılımlı X Işını
EMI	: Elektromanyetik Girişim
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
GAC	: Granüler Aktif Karbon
MEUF	: Misel Destekli Ultrafiltrasyon
PAN	: Poliakrilonitril
PANİ	: Polianilin
PU	: Poliüretan
PPY	: Polipirol
SAP	: Sodyum Aljinat Polianilin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

SEMBOLLER

A	: Arrhenius sabiti
Å	: Angstrom
A_T	: Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
b_T	: Temkin izoterm denge sabiti
C	: Çözeltide kalan madde miktarı
C_e	: Denge halinde bulunan çözeltideki adsorblanan derişimi
C_s	: Çözeltideki adsorbentın doygunluk derişimi
E	: Serbest Enerjisi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
k	: Hız sabiti
k₁	: Yalancı-birinci derece hız sabiti
k₂	: Yalancı-ikinci derece hız sabiti
K_{ad}	: Dubinin–Radushkevich izoterm sabiti
K_d	: Dağılım katsayısı
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti
K_L	: Langmuir adsorblama sabiti
m	: Adsorbent miktarı
n	: Adsorpsiyonun yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabiti
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun negatif logaritması
q	: Adsorpsiyon kapasitesi
q_e	: Denge anında adsorbent üzerindeki adsorblanan iyonun derişimi
q_m	: Adsorbentın maksimum adsorblama kapasitesi
q_s	: Adsorbentın teorik doyma kapasitesi
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
x	: Adsorplanan madde miktarı
ε	: Dubinin–Radushkevich izoterm sabiti
v	: İki atom arasındaki bağın gerilmesi
δ	: İki atom arasındaki bağın bükülmesi
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	: Standart entalpi değişimi
ΔS°	: Standart entropi değişimi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 5.1 : 1. ve 2. Dereceden kinetik değerleri	47
Çizelge 5.2 : Aktivasyon enerjisi değerleri.....	49
Çizelge 5.3 : Termodinamik değerler.	50
Çizelge 5.4 : PAN nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri	52
Çizelge 5.5 : PANİ nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri.....	53
Çizelge 5.6 : PU nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sudaki arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı.....	5
Şekil 2.2 : pH değerine bağlı olarak arsenik ve arsenat türlerinin yüzde değişimi ..	6
Şekil 2.3 : Doğal sularda yaygın olarak bulunan arsenik bileşikleri.....	7
Şekil 2.4 : Doğada arsenik döngüsü.....	8
Şekil 4.1 : PAN üretim iş akış şeması.....	28
Şekil 4.2 : PANİ üretim iş akış şeması	28
Şekil 4.3 : PU üretim iş akış şeması.....	29
Şekil 5.1 : PAN nanofibere ait FTIR spektrumu	32
Şekil 5.2 : PANİ nanofibere ait FTIR spektrumu	33
Şekil 5.3 : PU nanofibere ait FTIR spektrumu	33
Şekil 5.4 : PAN nanofiberin SEM görüntüleri	34
Şekil 5.5 : PANİ nanofiberin SEM görüntüleri	34
Şekil 5.6 : PU nanofiberin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 5.7 : PAN nanofiberin TEM görüntüsü	35
Şekil 5.8 : PANİ nanofiberin TEM görüntüsü.....	36
Şekil 5.9 : PU nanofiberin TEM görüntüsü	36
Şekil 5.10 : Ham ve adsorpsiyonda kullanılmış PAN nanofiberin TGA grafiği	37
Şekil 5.11 : Ham ve adsorpsiyonda kullanılmış PANİ nanofiberin TGA grafiği.....	38
Şekil 5.12 : Ham ve adsorpsiyonda kullanılmış PU Nanofiberin TGA grafiği	38
Şekil 5.13 : Adsorpsiyonda kullanılmış kanofiberlerin TGA grafiği	39
Şekil 5.14 : pH'nın adsorpsiyona etkisi	40
Şekil 5.15 : Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi	41
Şekil 5.16 : Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	41
Şekil 5.17 : PAN nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler	42
Şekil 5.18 : PANİ nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler.....	42
Şekil 5.19 : PU nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler	43
Şekil 5.20 : PAN nanofiberin birinci dereceden lineer grafikleri	44
Şekil 5.21 : PANİ nanofiberin birinci dereceden lineer grafikleri.....	44
Şekil 5.22 : PU nanofiberin birinci dereceden lineer grafikleri	44
Şekil 5.23 : PAN nanofiberin ikinci dereceden lineer grafikleri	45
Şekil 5.24 : PANİ nanofiberin ikinci dereceden lineer grafikleri	46
Şekil 5.25 : PU nanofiberin ikinci dereceden lineer grafikleri	46
Şekil 5.26 : PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin aktivasyon enerjisi grafikleri	48
Şekil 5.27 : PAN, PANİ ve PU nanofiberin adsorpsiyon termodinamiği grafiği	50
Şekil A.1 : PAN nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri	65
Şekil A.2 : PANİ nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri.....	65
Şekil A.3 : PU nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri	66
Şekil A.4 : PAN nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri.....	66
Şekil A.5 : PANİ nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri	66
Şekil A.6 : PU nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri	67

Şekil A.7 : PAN nanofibere ait DR izoterminin grafikleri	67
Şekil A.8 : PANİ nanofibere ait DR izoterminin grafikleri	67
Şekil A.9 : PU nanofibere ait DR izoterminin grafikleri	68
Şekil A.10 : PAN nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri	68
Şekil A.11 : PANİ nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri	68
Şekil A.12 : PU nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri	69



FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP POLİMERİK NANOFİBERLERİN ARSENİK GİDERİMİNDE KULLANILMASI

ÖZET

Son yüzyılda hızlı nüfus artışı ile ortaya çıkan talep ve ihtiyaçların karşılanması için yapılan yoğun endüstriyel ve tarımsal faaliyetler su kaynaklarının kirlenmesine ya da tüketilmesine neden olmuştur. Bu nedenlerden dolayı yetersiz kalan su kaynaklarına alternatif olarak, yer kabuğunun yapısından gelen arsenik ve diğer ağır metaller gibi kirleticileri barındıran jeotermal bölgelerdeki yer altı suyu kullanımına yönelinmiştir. Kirleticiler içinde toksisitesi en yüksek metal olan arseniğin sulara doğal, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı karışabilmesi sulara görülme sıklığını artırmış bunun sonucu olarak da arseğin sulardan uzaklaştırılmasını öncelikli hale gelmiştir.

Yerkabuğunda en çok bulunan 20. element olan arsenik, element olarak düşük oksijenli ve düşük sülfürlü ortamlarda nadiren bulunur, buna karşın 10 tanesi yaygın olmakla birlikte 320'den fazla minerali bulunmaktadır. Bu mineraller elementel arsenik, arsenidler, arsenosülfitler, arsenitler ve arsenatlar olarak gruplandırılabilirler. Doğal sularda oksidasyon redüksiyon potansiyeline ve pH'a bağlı olarak farklı değerliklerde olmak üzere arsenit veya arsenat formunda bulunabilir. Arsenit formu arsenata göre çok daha zehirli olan arseniğin vücutta birikim yapabilme özelliği insan sağlığı için büyük bir tehdittir. Arsenik, insan sağlığı üzerinde düşük miktarlarda maruz kalınsa dahi uzun süreli kronik toksisiteye veya yüksek miktarlarda kısa süreli akut toksisiteye neden olabilir.

Sulardan arsenik uzaklaştırma yöntemleri oksidasyon, koagülasyon, membran arıtma, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemlerinden oluşur. Bu yöntemler içinde adsorpsiyon diğerlerine göre daha ekonomik ve kullanışlı bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminde adsorbent olarak aktif karbon, kil, zeolitler, kırmızı çamur, uçucu kül, kömür, bisorbentler ve polimerler gibi malzemeler kullanılır. Bu malzemeler arsenik gideriminde yeterince verimli olmadığı için daha yüksek yüzey alanına sahip nano malzemeler alanında araştırmalar yoğunlaşmıştır. Nanofiber membranlar arsenik giderimi sonrasında toksik atık oluşturmamaları, düşük maliyetli olmaları, verimli ve hızlı adsorpsiyon gerçekleştirme özellikleri mevcut arsenik giderme yöntemlerine üstünlük sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında elektrosipin yöntemi ile üretilen Poliakrilonitril (PAN), Polianilin (PANİ), Poliüretan (PU) nanofiber membranların sudan ağır metalleri giderme verimleri incelenmiştir. Hazırlanan nanofiberler SEM, TEM, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Öncelikle farklı pH'lara sahip sulu arsenik çözeltileri hazırlanarak PAN ve PANİ için optimum pH 6,5, PU için optimum pH 7,5 değeri bulunmuştur. Daha sonra PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L arsenik derişimine sahip çözeltiler kullanarak 10 °C, 20 °C ve 30 °C sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmeye çalışılmıştır. PAN, PANİ ve PU nanofiberler için 30 °C'de 0,25 mg/L arsenik derişimine sahip çözelti

ile yapılan deneylerde bu değerler sırasıyla 49,18 mg As⁺⁵/g, 52,55 mg As⁺⁵/g, 28,73 mg/g As⁺⁵/g bulunmuştur. Sıcaklık artması ve başlangıç derişiminin azalması ile arsenik giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modellerinden PAN ve PU nanofiber Langmuir, PANİ nanofiber ise D-R izoterm modeline uygun adsorpsiyon gerçektirdiğı tespit edilerek adsorpsiyon mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Arsenik, Adsorpsiyon, Nanofiber, Poliakrilonitril, Polianilin, Poliüretan.



POLYMERIC NANOFIBERS HAVING DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS FOR ARSENIC REMOVAL

SUMMARY

Intense industrial and agricultural activities to meet the demands and requirements arising from rapid population growth in the last century have caused pollution or depletion of water resources. Therefore using of groundwater that contains arsenic and other heavy metals in geothermal regions as an alternative to insufficient water resources from inside of geothermal regions of the Earth's crust was pursued. Arsenic, which has the highest toxicity among pollutants, can contaminate water sources via natural, industrial, and agricultural means, herewith, the existence of the arsenic in the water have been increased, hence, it has become a priority to remove arsenic from water.

Arsenic, which is the 20th most common element in the Earth's crust, is rarely found as an element in low-oxygen and low-sulfur environments. Though it has more than 320 minerals, 10 of which are commonly encountered. These minerals can be grouped into elemental arsenic, arsenides, arsenosulfites, arsenites and arsenates. It can be seen as arsenite and arsenate forms in varying atomic valency values depend on the oxidation-reduction potential and pH of natural waters. Ability of the arsenic, whose arsenite form is more toxic than arsenate, to be accumulated in the body poses a significant threat to human health. Arsenic may lead to long-term chronic toxicity even if one is exposed to low amounts of it, or short-term acute toxicity with exposure of high quantities.

Methods for removing arsenic from water consist of oxidation, coagulation, membrane purification, ion exchange and adsorption. Among these, adsorption is more cost-efficient and useful. In the adsorption method activated carbon, clay, zeolites, red mud, fly ash, coal, bisorbents and polymers are used as adsorbents. Since these materials are not efficient enough for arsenic removal, research has been focused on nanomaterials that have larger surface area. Nanofiber membranes are superior from available arsenic removal methods regarding some properties such as creating no toxic waste after arsenic removal, low costing, efficiency and fast adsorption.

In this study, the efficiencies removing heavy metals from water of polyacrylonitrile (PAN), polyaniline (PANI), polyurethane (PU) nanofiber membranes with electrospinning method were investigated. The nanofibers were characterized by SEM, TEM, FTIR and TGA. Firstly, arsenic solutions in different pHs were prepared and optimum pH were found as 6.5 for PAN and PANI and 7.5 for PU. Then, adsorption capacity of PAN, PANI and PU nanofibers at 10 °C, 20 °C ve 30 °C temperatures was determined using arsenic solution at 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L concentrations. The values of PAN, PANI and PU nanofibers at 30 °C temperature and 0,25 mg/L concentrations were found 49,18 mg As⁺⁵/g, 52,55 mg As⁺⁵/g, 28,73 mg/g As⁺⁵/g, respectively. It has been found that arsenic removal

efficiency was increased with rising the temperature and decreasing the initial concentration. The adsorption mechanisms have been clarified by determined that PAN ve PU nanofiber execute the adsorption fit in with Langmuir, whereas PANI nanofiber execute the adsorption fit in with D-R isotherm model among Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (D-R) and Temkin isotherm models.

Keywords: Arsenic, Adsorption, Nanofiber, Polyacrylonitrile, Polyaniline, Polyurethane



1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya yüzeyinin yaklaşık dörtte üçü sularla kaplı olmasına rağmen, tatlı su kaynakları toplam su kaynaklarının yaklaşık %2,5 kadarını, içme suyu amaçlı kullanılabilir su miktarı ise tatlı su kaynaklarının yalnızca yüz binde 7,75'ini oluşturmaktadır.

Su, insan hayatı için vazgeçilmez unsurlardan bir tanesidir. Bu nedenle, insanoğlu tarih boyunca suya yakın alanlarda medeniyetler inşa etmiş ve varlığını sürdürmüştür. Su sadece içme ve kullanma amacıyla değil, endüstriyel ve tarımsal amaçlarla da kullanılmaktadır. Artan nüfus suya olan talebi arttırmış buna bağlı olarak da koruma kullanma dengesini gözeterek sürdürülebilir bir şekilde yönetimini zorunlu kılmıştır.

Yüzeysel su kaynaklarının yetersizliği ve kalite özelliklerinin değişkenliği dikkate alındığında yer kabuğunun yapısında bulunan arsenik ve diğer bileşenleri içermesine rağmen yer altı suyu kaynak olarak öne çıkmıştır.

Arsenik sulara doğal, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı olarak karışabilmektedir. Arsenik içeriğinde artış kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Arsenik, insan sağlığı üzerinde düşük miktarlarda maruz kalırsa dahi uzun süreli kronik toksisiteye veya yüksek miktarlarda kısa süreli akut toksisiteye neden olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda kabul edilebilir arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olarak belirlemiştir. Ülkemizde de bu sınır "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında uygulanmaktadır.

Arsenik oksidasyon, koagülasyon, membran arıtma, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtılabilmektedir. Bu yöntemler içinde adsorpsiyon diğerlerine göre daha ekonomik ve uygulanabilir bir yöntem olması nedeniyle tercih edilmektedir. Adsorpsiyonda adsorbent olarak aktif karbon, kil, zeolitler, kırmızı çamur, uçucu kül, kömür, bisorbentler ve polimerler gibi malzemeler kullanılabilir. Arseniğin adsorpsiyonunda daha yüksek yüzey alanı ve daha

hızlı adsorpsiyon oranına sahip olması nedeniyle son yıllarda demiroksit nanopartiküller, alümina nanopartiküller, bakıroksit nanopartiküller, karbon nanotüpler ve nanofiber membranlar gibi nanoadsorbentler geliştirilmiş ve arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında özellikleri karakterize edilen nanofiber membranlar kullanılmış ve arsenik adsorblama etkinliği ortaya konulmuştur.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu tezin amacı, içme suyunda düşük konsantrasyonlarda olsa bile vücutta birikim yapma özelliğinden dolayı insan sağlığı için risk yaratan arseniğin elektroegirme yöntemiyle üretilmiş geniş yüzey alanlarına sahip Poliakrilonitril (PAN), Polianilin (PANİ) ve Poliüretan (PU) nanofiber membranlar kullanılarak düşük konsantrasyonlarda bile etkin bir şekilde arıtılması için adsorplama özelliklerinin ortaya konulmasıdır.

Her bir nanofiberin arsenik adsorplama etkinliğine pH değişiminin nasıl etki edeceğini tespit etmek için farklı pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum pH belirlendikten sonra farklı arsenik konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda çalışılarak bu parametrelerin arsenik giderimine etkisi bulunmuştur. Aynı zamanda optimum pH değeri ile nanofiberlerin arseniğin hangi formunu adsorplamayı tercih ettiği hakkında fikir edinilmiştir. Yine her bir nanofiberin Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiği tespit edilerek adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.

2. ARSENİK

2.1 Genel Özellikleri

İnsan sağlığına olumsuz etkileri dikkate alındığında arsenik kaynaklı kirlilik ve kontrolü, özellikle son yıllarda birçok bilimsel çalışmanın odak noktasında yer almıştır. Arsenik periyodik cetvelin azot (VA) grubunda fosfor ile antimon arasında bulunup, atom numarası 33, atom ağırlığı 74,92 g/mol olan hem metal hem de ametal özelliği gösteren toksit bir metalloit'tir (Chiarelli ve Roccoheri, 2012). Katı fazdaki elementel arseniğin atomlarının birbiri ile güçlü kovalent bağ oluşturması sudaki çözünürlüğünü zorlaştırmaktadır. Çok nadirde olsa çok düşük oksijenli, düşük sülfürlü ve sıcaklıklarda elementel olarak bulunabilen arsenik (As), yerkürede en çok bulunan 20. element konumundadır (Nordstrom ve Archer, 2003; Mandal ve Suziki, 2002). Yerkabuğunda ortalama 1,5-5 mg/kg arasında konsantrasyona sahip arseniğin özgül ağırlığı 5,73 g/cm³'tür. Çizelge 2.1'de arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Doğada 320'nin üzerinde arsenik minerali bulunmasına karşın yer kabuğunda yaklaşık 10 tanesi yaygın olarak bulunur. Arsenik mineralleri elementel arsenik, arsenidler, arsenosülfitler, arsenitler, arsenatlar olarak 5 grupta sınıflandırılabilir. Genel olarak arsenidler ve arsenosülfitler anoksit hidrotermal cevher yataklarında, metamorfik ve volkanik kayalarda bulunur. Arsenik, yaygın olarak arsenopirit (FeAsS) formunda olmak üzere, realgar (AsS), orpiment (As₂S₃) ve kobaltit (CoAsS) gibi arsenosülfit minerallerin yapısında kükürt ve demir, bakır, nikel, kurşun, kobalt gibi metaller ile bulunabilmektedir. Havalandırılmış sularda arsenopirit oksidasyona uğrayarak arsenit ve arsenata dönüşür (Henke ve Hutchison, 2009).

Metal arsenidler olarakta bilinen arsenidler demir, bakır, nikel, kobalt gibi metaller ile bağ yapmış şekilde bulunurlar. Arsenid Skutterudit (Co, Ni)As₃, kloantit (Co, Ni)As₂, smaltit (Co, Ni)As_{3-x}, ve nikolit NiAs doğada yaygın olarak bulunan arsenid

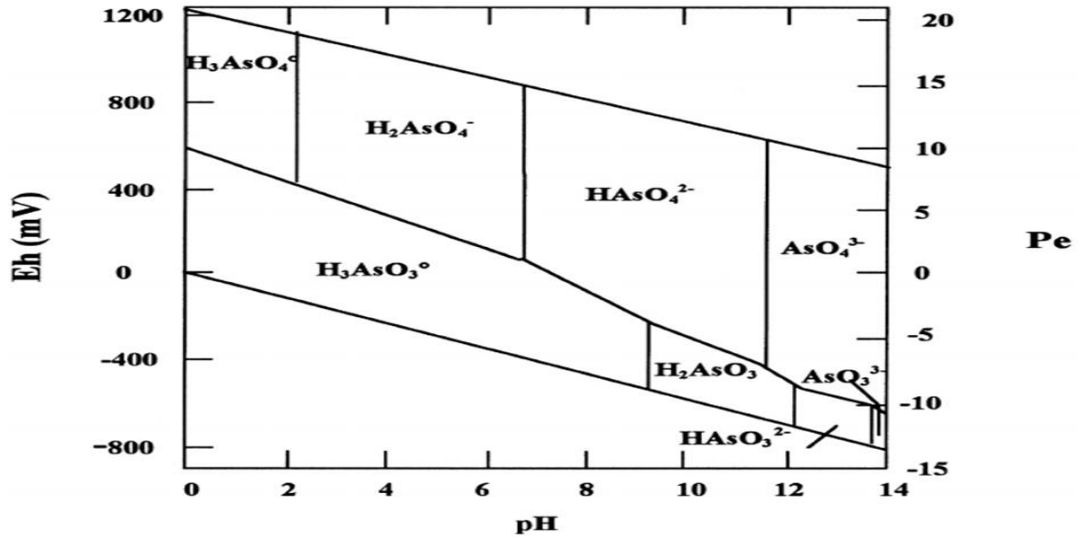
mineralleridir. Arsenid mineralleri en çok jeotermal yataklarda bulunur. Volkanik kayalarda önemli miktarda nikolit bulunur. Galyum(III) arsenid GaAs doğal yollarla oluşmayan ve yarı iletken özelliği nedeni ile yaygın olarak kullanılan bir arsenid türüdür (Henke ve Hutchison, 2009).

Arsenikli minerallerin % 60 arsenat, %20 sülfürlü tuzlar, kalan %20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlardan oluşmaktadır (Mandal ve Suziki, 2002). Arsenik mineralleri Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W ve Mo gibi geçiş metalleri ile yakın ilişki içinde mineralleşmiş alanlarda görülebilmektedir (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Çizelge 2.1 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Henke ve Hutchison, 2009; Sun, 2011).

Atom Numarası	33
Atom Ağırlığı (g/mol)	74.9216
Yoğunluk (g/cm³)	5.75 (rhombohedral form, 25°C ve 1 atm)
Elektron Konfirügasyonu	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
İyonik Çap (Å)	0.46 (As ⁺⁵)
Kovalent Çap (Å)	1.21
Vander Waals Çapı (Å)	2.00
	1. 947
İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	2. 1798
	3. 2736
Bağ enerjisi (kJ/mol)	180
Atomlaşma Enerjisi (kJ/mol)	302
Elektron İlgisi (kJ/mol)	-77
Ergime Noktası (°C)	817 (28 atm)
Kaynama Noktası (°C)	613 (36 atm'de süblimleşir)
Elektronegativite (Pauling Skalası)	2.0
Kristal Formu	Gri Metal

Doğal veya antropojenik faaliyetler sonucu doğal sularda göreceli olarak yüksek konsantrasyonlarda arsenik ile karşılaşılabilir. Arsenik oksijen, klor ya da sülfür ile birlikte bulunduğu inorganik arsenik, karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğu ise organik arsenik olarak değerlendirilmektedir (ATSDR, 2000). Suyun pH ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeline bağlı olarak sudaki arsenik türlerinin oranları da değişkenlik gösterebilmektedir (Smith ve Smith, 2004). Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve pH'ya bağlı olarak ortamda bulunan arsenik bileşiklerinin değişimi Şekil 2.1'de verilmiştir.

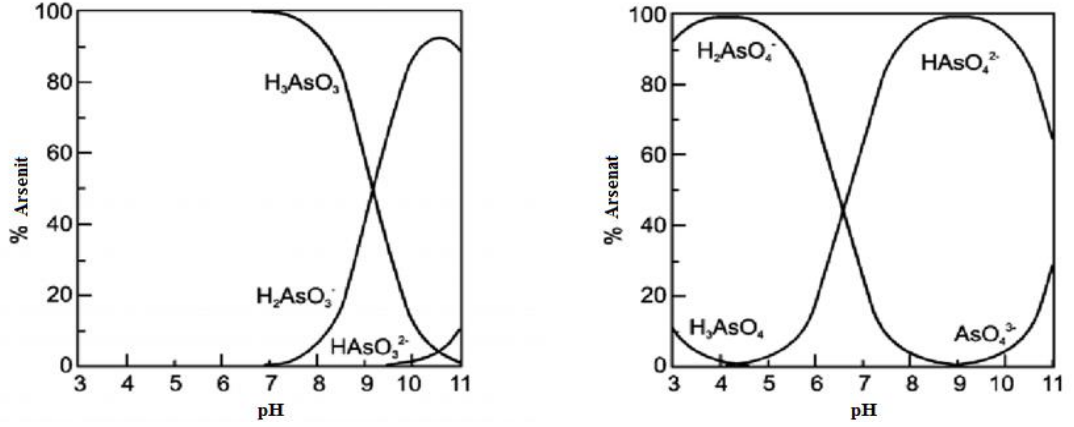


Şekil 2.1 : Sudaki arsenik türlerinin Eh-pH diyagramı (25 °C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç) (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Oksidasyon koşullarında ve düşük pH değerlerinde ortamda arsenit baskın iken alkali şartlarda arsenat baskın durumdadır. İçme sularının pH'sının genellikle 6,5-8,5 arasında olmasından dolayı ortamdaki arsenik genellikle -2 yüklü anyonik arsenat ($HAsO_4^{2-}$) formunda bulunur. Suyun pH'sına bağlı olarak arsenit ve arsenat türlerinin yüzde değişimi Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Arsenik yükseltgenmesi, kimyasal oksidanlar varlığında arseniğin +5 formuna dönüşmesi, indirgenmesi ise elektron transferi ile değerliğinin azalmasıdır. Oksidasyon sırasında sıfır değerlikli arsenik, arsenit formuna, arsenit ise arsenat formuna dönüşebilmektedir. Aşağıdaki denklemde nötr pH'ta As(III)'ün As(V)'e oksidasyon reaksiyonu verilmektedir.

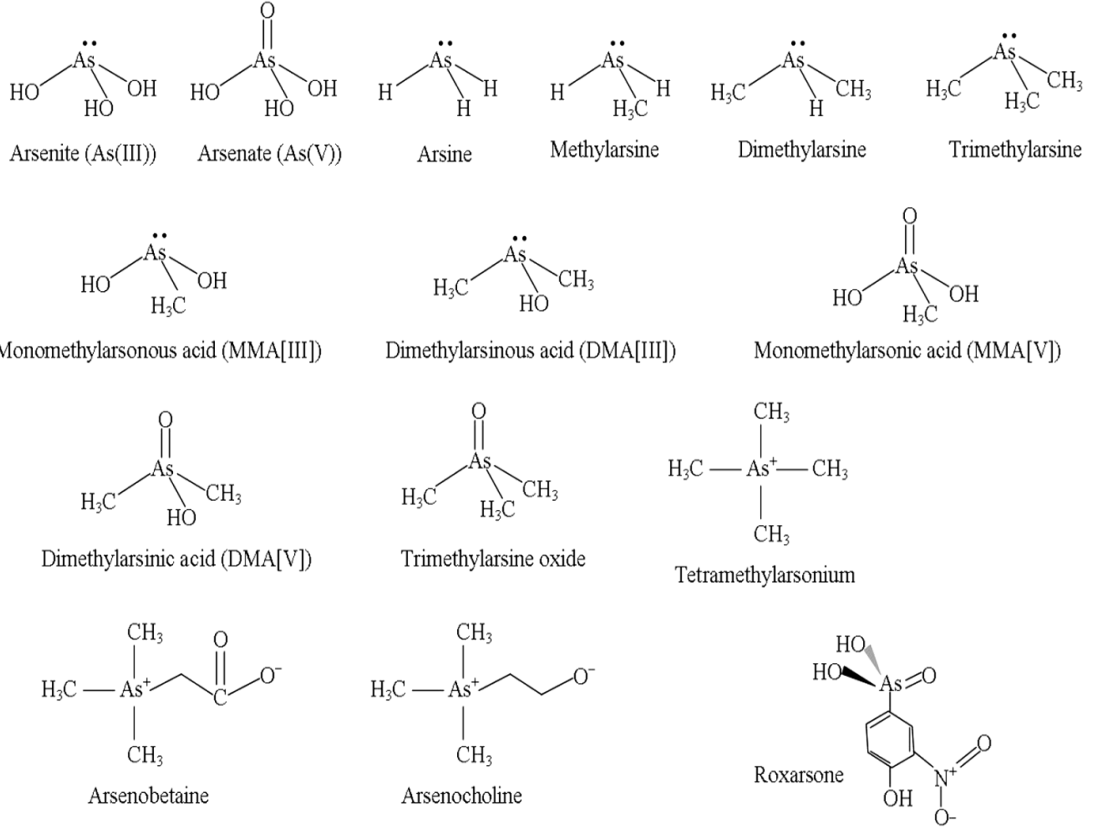




Şekil 2.2 : pH değerine bağlı olarak arsenit ve arsenat türlerinin yüzde değişimi (Poblete, 2010).

Oksidasyon pH, ışık, oksijen, oksianyonlar, metaller ve diğer oksidantların varlığından etkilenir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Yüzeysel sularında arsenik, elektron alıcı olarak ortamda Fe (III), nitrat (NO₃⁻), doğal organik madde (DOM) veya Manganın (III) ve (IV) formu bulunduğu okside olabilmektedirler (Amirbahman ve ark., 2006).

Doğal sularda genellikle inorganik ve -3, 0, +3, +5 değerlikli olarak bulunabilen arsenik, oksijen zengin yani oksidasyon redüksiyon potansiyeli pozitif olan yüzeysel sularında pH'ya bağlı olarak H₃AsO₃⁰, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ ve AsO₃³⁻ formunda arsenit As(III) olarak bulunmaktadır (Smedley ve Kinniburgh, 2002; Henke ve Hutchison, 2009). Bu durum Şekil 3'de gösterilmektedir. Arsenit zayıf bir asit gibi davranıp sülfürlerle kompleks oluşturur. Buna karşın arsenat ise kuvvetli bir asit özelliği gösterip oksit yapıdaki maddeler ve azot ile kompleks oluşturmaktadır (Bodek ve ark., 1998). Doğal sularda baskın olarak bulunan arsenit ve arsenat konsantrasyonlarının toplamı arsenik konsantrasyonunu verir. Şekil 2.3'te doğal sularda yaygın olarak bulunan inorganik ve organik arsenik bileşikleri verilmiştir.

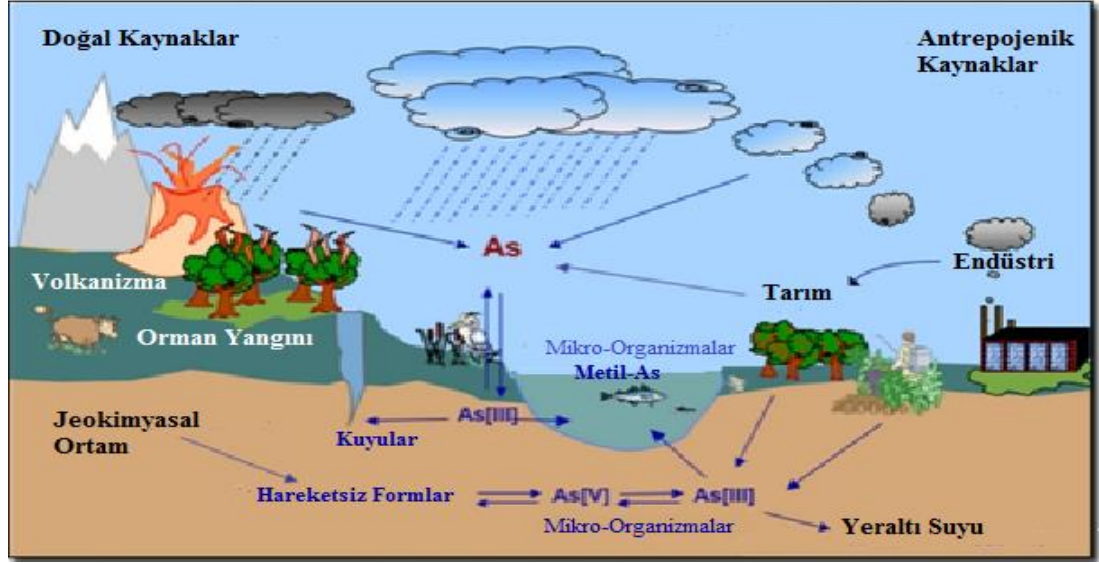


Şekil 2.3 : Doğal sularda yaygın olarak bulunan arsenik bileşikleri (Henke ve Hutchison, 2009).

As(V)'in As(III)'e indirgenmesi yer altı sularında anoksik ve oksijensiz şartlarda hidrojen sülfür ve organik karbon varlığında gerçekleşir. Arsenat H₂S varlığında, özellikle asidik şartlar altında hızlıca arsenite indirgenir. Mikroorganizma olup olmaması arseniğin kimyasal olarak indirgenmesini etkilemez (NRC, 1999). Bununla birlikte, mikroorganizmalar doğal sularda, arsenatın arsenite, arsenitin ise arsin ve dimetil arsine indirgenmesinde önemli rol oynarlar (Henke ve Hutchison, 2009). Metillenmiş yapıları olan monometil arsonik asit, dimetil arsinik asit, arsenobetain ve arsenokolin sularda görülebilen arseniğin organik formudur.

2.2 Arsenik Kirliliğinin Kaynakları ve Dağılımı

Arsenik doğaya doğal ve antropojenik kaynaklar olmak üzere iki kaynaktan yayılabilir. Şekil 2.4'te arseniğin doğadaki döngüsü şematik olarak verilmiştir. Arsenik sulara genellikle yer kabuğundaki doğal varlığının bir sonucu olarak veya madencilik faaliyetleri gibi kaynaklardan karışabilir (Garelick ve ark., 2008).



Şekil 2.4 : Doğada arsenik döngüsü (<http://coursenligne.u-strasbg.fr/pages.jsp>).

Doğaya salınan atmosferik arseniğin akışının üçte birinin doğal kökenli olduğu tahmin edilmektedir (Alexander ve ark., 2016). Volkanik faaliyetler ve jeotermal kaynaklar arseniğin en önemli doğal kaynağıdır. Doğal kaynaklı arsenik inorganik ve organik bileşiklerde bulunabilir. Jeolojik kaynaklı olan inorganik arsenik genellikle yeraltı suyunda bulunur. Arsenobetain, arsenokolin, tetrametilarsonyum tuzlar ve arsenik içeren lipidler gibi organik arsenik ise genellikle deniz canlılarında bulunur (Navas-Acien, 2011).

Antreopojenik arsenik kaynakları endüstriyel, madencilik faaliyetleri, fosil yakıtların yakılması, demir dışı metallerin eritilmesi ve tarımsal pestisit kullanımınıdır. Arsenik demir dışı metal cevherlerinin ergitilmesinden As_2O_3 olarak geri kazanılır. Dünya arsenik üretiminin %70'inin bakır krom arsenat (CCA), tarımsal kimyasallarda %22 ve geri kalanı ise cam, ilaç ve demir dışı alaşımlarda kullanıldığı tahmin edilmektedir (IPCS, 2001).

Kayalarda ve topraktaki arsenik, rüzgâr ve su ile kısa veya uzun mesafelerde taşınabilir. Arsenik çevreye hava, su, toprak, sediment gibi ortamlar arasında geçiş ve dağılımla, yükseltgenme-indirgenme, metilleme, degradasyon, gibi biyodönüşümler ile mikroorganizmalar, makro algler, balıklar, karasal bitkiler, omurgasızlar ve kuşlar gibi canlılar aracılığı ile biyokümülyasyonla yayılabilir. Atık sahalarının, maden işletmelerinin ve pestisit kullanılan tarlaların çevresinde arsenik 50-550 mg/kg arasındadır. Volkanik kayaların ve sülfürlü cevher yataklarının çevresinde arsenik oranı 3000 mg/kg' ye kadar çıkmaktadır. Endüstriyel bölgeler ve volkanik alanlar dışında deniz suyundaki miktarı genellikle 1-2 ppb arasında değişir. Göllerde ve

nehirlerde bu miktar daha fazladır. Yüksek oranda arsenik içeren kayaç ve minerallerin olduğu bölgelerdeki yer altı suları 3000 ppb'ye kadar arsenik içerir. Sedimandaki arsenik konsantrasyonları ise ortalama 5 ila 3000 mg/kg arasında değişmektedir (IPCS, 2001).

2.3 Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Nüfusun artması ile su ihtiyacının artması, yüzeysel su kaynaklarının yetersiz kalması, organik arsenik göre çok daha zehirli olan inorganik arsenik içeriği yüksek yer altı sularının kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Arseniğin insan sağlığına zararlarını tespit etmek için yapılan çalışmalar arseniğin akut toksisitesinin yüksek olduğunu göstermiştir. Arseniğin doğada bulunuş formlarına göre zehirlilik derecesi değişmektedir. İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit daha kolay çözünebilir kimyasal yapıya sahip oldukları için metillenmiş türleri olan monometil arsenik asit ve dimetil arsenik asit gibi organik arsenik türlerinden daha zehirlidir. Arsin > arsenit As (III) > organik As (III) > arsenat As (V) > organik As (V) > arsonyum olmak üzere zehirlilik sıralaması yapılabilmektedir (Jain ve Ali, 2000) .

Arsenik insan vücudunda saç ve tırnakta birikim yapar. İnsan vücudundaki arsenik genellikle idrar yoluyla atılırken, çok az bir kısmı saç, deri ve tırnak ile atılmaktadır. İnsanlarda arsenik bileşiklerinin vücuttan atılma oranı arseniğin toksisite düzeyini belirler. Arseniğin insan vücudunda birikim yapabilme özelliğinden dolayı düşük miktarlarda alınsa dahi insan sağlığı üzerinde uzun süreli kronik toksisiteye neden olabilir. Ayrıca kısa süreli ve aşırı miktarda arsenik maruziyeti akut toksisiteye neden olur. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı arsenik ve arsenik bileşiklerini Grup-1 karsinojenler sınıfında tanımlamıştır. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu alan olmasının nedeni bu bölgelerin As(III) ile kolayca bağlanabilen sülfidril (SH) grupları içeren keratine zengin olmasıdır. Saç numunesinde 0,1-0,5 mg/kg seviyeleri arası kronik zehirlenmenin göstergesiyken, 1,0-3,0 mg/kg arası ise akut zehirlenmenin göstergesidir (Şardaş, 2009). İçme suyunda bulunan arsenik insanlar üzerinde genellikle uzun süreli kronik toksisiteye neden olur. Akut toksisitenin başlıca nedeni ise genellikle kazara tarım ilacı içilmesidir.

Kronik arsenik maruziyetinin birçok hastalık ve bozuklukla ilişkili olduğu bildirilmiştir. Kanser oluşumunu tetikleme, deri ve nörolojik bozukluklar başlıca

bildirilen durumlardır (Sing ve ark., 2007; Tseng, 2007; Pimparkar ve Bhave, 2010; Yoshida ve ark., 2004). Arsenik ile ilişkili olarak bildirilen kanserler arasında deri, akciğer, mesane, karaciğer, prostat kanseri ve lösemi yer almaktadır (Mendes ve ark., 2016; Yu ve ark., 2006, Zhaou ve Xi., 2018). Bunun yanı sıra arseniğin motor becerilerinde ve davranışsal bozukluk, nörit, periferik nöropati (el ve ayaklarda uyuşma), konuşma yeteneği ve uzun dönem hafıza üzerine olumsuz etkilere neden olduğu gösterilmiştir (Hong ve ark.,2014; Chatterjee ve ark., 2017). Yapılan bazı çalışmalarda çocuklarda arsenik maruziyetinin entelektüel kapasitede düşüklüğe neden olduğu bildirilmiştir. Buna göre arsenik düzeyi yüksek içme suyu tüketen çocukların sözel ve bilişsel performansları ve IQ seviyeleri daha düşük saptanmıştır (Tyler ve Allan, 2014; ATSDR, 2007). Güncel çalışmalarda Tip-2 diyabette arsenik maruziyeti ile ilişkilendirilmiştir. İnorganik arseniğin insanlar için diyabetojenik olabileceği düşünülmektedir (Hong ve ark., 2014; Zhaou ve Xi., 2018). Arseniğin deri üzerine olan etkileri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Deri kanserlerinin yanı sıra deride renk değişikliği (hiperpigmentasyon ve hipopigmentasyon), deride kalınlaşma, tırnak bozuklukları (Mee's çizgileri) bildirilmiştir (Hong ve ark.,2014; Yoshida ve ark., 2004, Wei ve ark., 2018, Shafiquzzaman ve ark., 2009). Ayrıca ishal, kan hücrelerinde üretim azalması, kalp ritim bozukluğu ve periferik vasküler hastalık gibi bozukluklar da bildirilmiştir. (Sing ve ark., 2007; Tseng, 2007; Pimparkar ve Bhave, 2010; Yoshida ve ark., 2004; Yu ve ark., 2002). Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) düşük dozda kronik arsenik maruziyeti olması durumunda, göreceli olarak deri, mesane ve akciğer kanseri riskini arttırdığını ve kalp hastalıklarını tetiklediğini, buna karşın yüksek doza bir kez bile maruz kalınması durumunda ölümle sonuçlanabileceğini rapor etmiştir.

Arsenik zehirlenmesinin akut etkileri arasında ise karın ağrısı, kusma, ishal, kas krampları ve zayıflık, deri döküntüleri, el ve ayaklarda yanma ve karıncalanma hissi ve hareket kaybı sayılmaktadır (Kim ve Abel, 2009; Yılmaz ve ark., 2009). İnsanlarda ölümcül arsenik dozu 100-300 mg arasında değişir (Şardaş, 2009).

Buna bağlı olarak Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda kabul edilebilir arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L'ye düşürmüştür. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile Ülkemizde bu sınır Dünya Sağlık Örgütü ile paralel olarak 10 µg/L'ye düşürülmüştür.

2.4 Arıtma Yöntemleri

Sularda arsenik arsenit ve arsenat formlarında bulunur. Arseniğin hangi formda suda bulunacağı pH ile kontrol edilebilmektedir. Suyun pH'sının 2,2'nin üstünde olması arsenatın negatif yüklü forma dönüşmesine, bu sayede pozitif yüklü metal iyonlarıyla etkileşime ve giderim veriminin artmasına neden olur. Arseniğin arsenat formuna dönüştürülmesi ön işlem adımı olarak sıklıkla tercih edilmektedir (Johnston ve Heijnen, 2018). Sulardan arsenik gideriminde oksidasyon, koagülasyon, iyon değişimi dışında membran ve adsorpsiyon teknikleri de kullanılabilir.

2.4.1 Oksidasyon

Arsenit'in yükseltgenmesi ve +5 formuna dönüştürülmesi amacıyla yapılan bu yöntem kimyasal oksidasyon ve hava oksidasyonu olarak ikiye ayrılabilir. Kimyasal oksidasyon için hipoklorit, hidrojen peroksit, permanganat gibi kimyasal maddeler, hava oksidasyonu için hava, saf oksijen ve ozon kullanılmaktadır. Ozon arseniti çok hızlı bir şekilde oksidasyona uğratabilir. Saf oksijen ve havanın arsenit oksidasyonu çok yavaş olduğu için genellikle tercih edilmemektedirler. Kimyasal oksitleyici olarak yaygın olarak kullanılan hipoklorit ortamda doğal organik madde bulunması durumunda toksik klorlu bileşikler oluşturabilir. Hipoklorit düşük pH'da daha yüksek oksidasyon oranına sahiptir. Potasyum permanganat en etkili oksidanttır. Sorlini ve Gialdini tarafından permanganatın oksidasyon kapasitesini tayin etmek için yapılan araştırmada %100 oranında verim elde edilmiş, oksidasyonun pH değerinden etkilenmediği ve çok hızlı gerçekleştiğini bulmuşlardır. Hidrojen Peroksit UV radyasyon ile birlikte kullanıldığı fotokimyasal yöntem ile arsenitin oksidasyonu basit ve kullanışlı bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Lescano ve ark., 2011, Tian ve ark., 2017; Rahman, 2004; Lowry, 2001; Mannin ve ark., 2002; Ghurye ve Clifford, 2001).

2.4.2 Koagülasyon

Arsenik gideriminde düşük maliyet ve yüksek verim (fayda maliyet) göz önüne alındığında koagülasyon sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Koagülasyon işleminde koagülant olarak genellikle Demir(III)klorür ($FeCl_3$), Demir (III) sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$), Alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) gibi demir ve alüminyum tuzları kullanılmaktadır. Koagülasyon işleminde demir tuzları alüminyum tuzlarına göre

daha geniş pH aralığında etkili ve ağırlıkça daha başarılı olduğu için daha çok tercih edilirler. Alum ise arsenik konsantrasyonu düşük sulara uygulanır. Suyu eklenen demir veya alüminyum iyonları sudaki parçacıkların zeta potansiyellerinin mutlak değerlerini azaltarak floklar halinde toplanmasını sağlar. Partiküller, negatif yüklü iyonlar ve arsenik iyonları floklara elektrostatik kuvvetlerle tutunur. Daha sonra arsenik içeren bu floklar koagülant halinde çöker ve filtrasyon yoluyla sudan uzaklaştırılırlar. Arsenit bileşikleri genellikle doğal suların bulunduğu pH aralığında yüksüz olduğu için flok oluşturamaz. Bundan dolayı arsenitin arsenata oksidasyonu koagülasyon yönteminin bir ön işlemi olarak uygulanmaktadır. Demir(III)klorür ve Alumün yüzey sularında bulunan arseniğin giderimin etkinliğinin incelendiği çalışmada, her iki koagülantın pH 8'in altında doğal organik madde gibi suda bulunan bileşenlerden etkilenmediği pH 8 ve 9'da ise doğal organik madde varlığının arsenik giderim etkinliğini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Nötr pH'da her iki koagülantta suyun arsenik içeriğini 20 µg/L'den 2 µg/L'nin altına düşürmüşlerdir. Demir(III)klorür ile arsenit giderimi arsenat giderimine göre daha düşük bulmuş ve alum ile arsenit giderimi sağlayamamışlardır (Hering ve Elimelech, 1997). Arsenik gideriminde, koagülasyona göre daha az çamur oluşturmamasından dolayı tercih edilen yeni bir yöntem olan elektrokoagülasyonda kullanılabilir. Arsenik giderim etkinliğinin incelendiği demir, titanyum ve alüminyum elektrotlar kullanılmış ve bu elektrotların arsenik giderim etkinliği sırasıyla demir>titanyum>alüminyum olarak tespit edilmiştir. Demir elektrot kullanarak %99'un üzerinde giderim sağlamışlardır. Arsenatın elektrokoagülasyon veya kimyasal koagülasyon yöntemlerinin giderim etkinliklerini aynı bulmuşlardır. Arsenit demir elektrot kullanımında oksidasyona uğrayarak arsenata dönüşeceğinden, arsenit gideriminde elektrokoagülasyon yönteminin kimyasal koagülasyona göre daha etkin olduğunu tespit etmişlerdir (Kumar ve ark., 2004).

2.4.3 İyon değişimi

İyon değişimi, reçinenin yüzeyine elektrostatik kuvvetlerle bağlı iyonların sudaki benzer yük değerine sahip iyonlarla yer değiştirdiği fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. Bu yöntemde suda istenmeyen katyonlar H⁺ ve Na⁺ ile anyonlar ise Cl⁻ ve OH⁻ ile yer değiştirerek giderilir. İyon değişiminde sentetik, organik, anorganik ya da doğal polimerik malzemelerden yapılan reçineler kullanılabilir. Katyon değişiminde yapısında sülfonat aktif grubunu bulduran kuvvetli asidik ve karboksilat aktif

grubunu bulunduran zayıf asidik reçineler, anyon değişiminde ise yapısında amin gruplarını bulunduran kuvvetli baz ve zayıf baz reçineler kullanılır (Clifford, 1999). Sentetik iyon değiştirici reçineler türlerine göre seçicilikleri de farklıdır. Kuvvetli baz anyon değiştiriciler arsenat miktarını 1 µg/L'nin altına düşürebilirler (Johnston ve Heijnen, 2018). İyon değiştiriciler yüksüz bileşenleri tutamayacağından ön işlem olarak arsenitin oksidasyona uğratılması gerekir. Fakat oksidasyon sırasında oluşacak oksidantlar reçinelere zarar verebilecekleri için önceden ortamdan uzaklaştırılmalıdırlar. İyon değiştirici reçineler suyun pH değişiminden diğer yöntemlere göre daha az etkilenmektedir. Suda bulunan arsenik anyonları reçine türüne göre reçine yüzeyindeki klorür veya hidroksit anyonlarıyla yer değiştirir. Sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için uygun olmakla birlikte suda bulunan anyonlardan özellikle sülfatın kuvvetli bir etkiye sahip olmasından dolayı iyon değiştirici reçine öncelikli olarak sülfatı tutmayı tercih eder. Bundan dolayı sülfat konsantrasyonu düşük sular tercih edilir (Johnston ve Heijnen, 2018). İyon değişimi en etkili arsenik giderim yöntemi olmasına rağmen yüksek maliyetli bir sistem olmasından dolayı düşük debili sistemlerde tercih edilmektedir (Wang ve ark., 2000). Kuvvetli baz anyon değiştirici reçinelerin içme suyundan arsenat giderimi için kullanıldığı çalışmada % 99'un üzerinde bir giderim elde edilmiştir (Korngold ve ark., 2001).

2.4.4 Membran arıtma

Arsenik gideriminde kullanılan membran arıtma yöntemleri ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yöntemlerinden oluşmaktadır (Nicomel ve ark., 2016). Mikrofiltrasyon ile ultrafiltrasyon düşük basınçlı, ters osmoz ve nanofiltrasyon yüksek basınçlı membranlardır. Membranlar suyun pH değişiminden ve suda çözülmüş maddelerin varlığından etkilenmez. Fakat suyun sıcaklığı, organik madde yükü, kolloidal madde miktarı ve arseniğin türü membranın arsenik giderme verimini etkilemektedir. Ayrıca demir ve mangan, membranların kirlenmesine neden olabilir. Membran proseslerin yüksek verimde çalışabilmesi için ön arıtma ile askıda katı maddenin ve organik maddenin giderilmesi önerilmektedir. Suyun özelliklerine göre membran türünün seçilmesi giderim verimini artırmaktadır. Mikrofiltrasyon yöntemi ile sadece büyük partikül boyutunda arıtma yapılabilmesinden dolayı bu yöntem tek başına arsenik giderimi için kullanılmaz.

Genellikle mikrofiltrasyon, koagülasyon ve flokülasyon işlemleriyle partikül boyutu büyüdükten sonra uygulanır (Singh ve ark., 2015). Molgora ve arkadaşları elektrokoagülasyon-mikrofiltrasyon ile kimyasal koagülasyon-mikrofiltrasyon yöntemleri kıyaslamak amacıyla yaptıkları çalışmada her iki yönteminde arsenik gideriminde etkili olduğu ancak elektrokoagülasyon-mikrofiltrasyon yönteminin maliyetinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Ultrafiltrasyon yönteminde arseniği giderecek kadar küçük gözeneklere sahip membranlar kullanılmaz. Bu yüzden bu yöntemde partikül boyutu büyütülmelidir. Bunun için miseller geliştirilmiş ultrafiltrasyon (meuf) olarak bilinen yöntem uygulanır. Bunun için suyun kritik misel konsantrasyonunu geçecek miktarda katyonik yüzey aktif maddeler suya katılır. Katyonik yüzey aktif maddelerin negatif yüklü arsenik türlerine bağlanmasıyla oluşan miseller membranlarda tutunabilir. Bununla ilgili yapılan çalışmada katyonik yüzey aktif madde olarak setilpiridinyum klorür kullanılmış ortamda anyonların bulunduğu durumda arsenik giderimi araştırılmış ve atıksularda % 91 ve yüzey sularında % 84 giderim elde etmişler (Chen ve ark., 2018). Yine miseller geliştirilmiş ultrafiltrasyon (meuf) kullanılarak yapılan başka bir çalışmada dört farklı katyonik sürfaktan kullanılmış ve içlerinde hexadecylpyridinium chloride (CPC) %96 giderim ile en yüksek verime ulaşmıştır. Araştırmada As(V)'in gideriliminin As(III)'e oranla daha yüksek olduğu, pH değerinin düşmesi ile de düştüğü gözlemlenmiştir (İkbal ve ark., 2007).

Nanofiltrasyon yöntemi genellikle tek değerlikli iyonlardan çok değerlikli iyonları ayırmak için kullanılır (Uddin ve ark., 2007). İnce film kompozit poliamid nanofiber membranlar kullanılarak arseniğin arsenit ve arsenat türleri giderimine suyun giriş arsenik derişimini, pH, iyonik çekim, basınç, karıştırma hızı, iyon oluşumu gibi etkenler incelendiği bir çalışmada arsenik konsantrasyonu, pH, basınç ve karıştırma hızının artması ile % 90 varan bir giderim olduğunu gösterilmiştir. İyonik çekimin ve suda bulunan sülfat, fosfat, kalsiyum gibi iyonların artmasıyla giderim verimi düştüğü bulunmuştur. Giriş konsantrasyonunun ve iyonik çekimin artması ile arsenit gideriminin azalarak % 40 'ın altına düşürdüğü ve arsenit giderimine pH değişiminin fazla bir etkisi olmadığını tespit edilmiştir (Fang ve Deng, 2014).

Ters osmoz yöntemi ile düşük moleküler yapılu bileşik ve iyonların giderimini %100'e yakın bir verim ile gerçekleştirilir (Uddin ve ark., 2007). Bu yöntem ile arseniğin arsenit formunun giderimi düşük olduğundan ön işlem olarak arsenit

oksidasyon ile arsenata dönüştürülmelidir. Oksidasyon işleminde kullanılan klor ve mangan gibi kimyasal maddeler oksitlenerek membran yüzeyine çökerek membrana zarar verebilir (Tobiason ve ark., 2016). Ters osmoz yöntemi ile arsenatı çok yüksek oranlarda tutarken arsenitin gideriminin düşük kaldığını ve pH'nın arsenik gideriminde önemli bir parametre olduğunu tespit etmişlerdir. Yüksek enerji sarfiyatı ve membran malzemelerinin pahalı oluu bu yöntemin dezavantajıdır. (Kang ve ark., 2000)



3. ADSORBSİYON

Çok düşük konsantrasyonlarda bile başarı ile uygulanabilen adsorpsiyon yöntemi arsenik giderimi için sıklıkla tercih edilmektedir (Kanel, 2006; Feng ve ark., 2012; Chandra ve ark., 2010). Moleküllerin temas halinde oldukları maddenin yüzeyindeki çekme kuvvetleri sayesinde o maddenin yüzeyi ile birleşmesi veya iki faz arasındaki yüzeyde konsantrasyonun artması şeklinde adsorpsiyon tanımlanır. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen maddeye adsorbent, adsorblanan maddeye ise adsorban denir. Adsorpsiyon verimi, seçiciliği, tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığı kullanılan adsorbentün özelliklerine dayanmaktadır. Adsorbentlerin spesifik yüzey alanının büyüklüğü ve tutunulacak yüzeyinin yapısı adsorpsiyon verimi üzerine etki eden önemli faktörler arasında yer almaktadır (Tarım, 2011). Doğal ve atıksulardan arsenik gideriminde aktif karbon, aktif alümina, aktif çamur, kaolinit, hümik asit ve çeşitli zeolitler yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Adsorbent üzerinde adsorbanın tutulması fiziksel, kimyasal veya elektrostatik olarak gerçekleşebilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon adsorbent ile atom, moleküler veya iyon şeklinde bulunan adsorban arasındaki etkileşim, zayıf bağlar ve van der Waals çekimi uyarınca gerçekleşir (Stadie, 2013). Fiziksel adsorpsiyonun diğer adsorpsiyon mekanizmaları ile karşılaştırıldığında en büyük avantajı tersinir olmasıdır. Fiziksel adsorpsiyon enerjisi göreceli olarak düşüktür. Aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile genellikle azalır. Adsorpsiyon işlemi hem tek hem de çok tabakalı olarak gerçekleşebilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya çevresel ve deneysel şartlarda değişiklik negatif adsorpsiyona yani desorpsiyona yol açabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ile adsorblanan arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alışverişi olması durumunda gerçekleşir. Genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Bu adsorpsiyon türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur, tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır.

Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi fiziksel adsorpsiyondan daha fazladır (Erdoğan, 2005).

Birbirlerine zıt elektrik yüklerine sahip adsorbent madde ile adsorblanan iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle tutulmasına denir. İyon değişimi de bir elektrostatik adsorpsiyon çeşidir. Adsorbent ile zıt elektrik yüküne sahip iyonlardan yükü fazla olanlar ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorblanırlar. Adsorbent ile adsorbanın yükü aynı ise yine küçük çapa sahip adsorbanlar öncelikli olarak tutulurlar (Özçimen, 2007).

3.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin etkinliği üzerinde adsorbent fiziksel özellikleri ve ortam şartlarının etkisi vardır. Adsorpsiyonu etkileyen adsorbent özellikleri; adsorbent yüzey alanı, adsorbent yüzey modifikasyonu, adsorblanan özelliği; adsorbanın partikül büyüklüğü, ortam şartları ise sıcaklık, çözelti pH'ı, çözeltide bulunan iyonların etkisi, karıştırma hızı ve temas süresi sayılabilir.

3.1.1 Adsorbent yüzey alanı

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi ve kanalları arasında gerçekleştiği için adsorpsiyon miktarı adsorbent yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbent parçacık boyutunun küçük ve yüzey alanının büyük olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey ve Millis, 1973). Aktif Karbon Fiber (ACF) ile Granüler Aktif Karbon (GAC) adsorbentlerinin fiziksel özelliklerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada daha yüksek yüzey alanına ve mikrogözenekliliğe sahip ACF'nin adsorpsiyon kapasitesinde GAC'dan yüksek olduğu tespit edilmiştir (Kose, 2010).

3.1.2 Yüzey modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yapılan bir işlemdir. Bu amaçla adsorbentlere fiziksel işlemler veya kimyasal işlemler uygulanır. Kimyasal işlemler asitle muamele, metal veya metal oksitlerin aşılama, amin grup aşılama, alüminosilikat minerallerinin organik modifikasyonu işlemlerinden oluşur. Fiziksel işlemler ise ısı işlem uygulamalarıdır. Nitrat

adsorpsiyonu amacıyla kullanılan adsorbentlere asitle muamele ve amin grupların aşılması gibi yüzey modifikasyonu işlemleri uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi modifiye edilmemiş adsorbente göre sırasıyla 3 ile 14 kat fazla olduğu bulunmuştur (Loganathan ve ark., 2013).

3.1.3 Adsorbanın partikül büyüklüğü

Adsorbanın tanecik büyüklüğü genellikle ne kadar küçük boyutlu ise adsorpsiyon o kadar kolay gerçekleşir. Bunun nedeni küçük boyuta sahip partiküllerin büyük boyuttakilerin giremeyeceği gözeneklere girebilmeleridir. Ayrıca büyük boyutlu partiküller adsorbentın gözeneklerini tıkayabilir ve bu da küçük boyutlu partiküllerin gözeneklere girmesini engelleyebilir (Kumar ve Porkodi, 2006). Talaş kullanılarak sudan kurşun iyonu uzaklaştırılmasında partikül büyüklüğünün etkisini incelemek için yapılan çalışmada partikül büyüklüğünü adsorpsiyonu etkileyen bir faktör olduğu bildirilmiştir (Nnaji ve Emefu, 2017).

3.1.4 Sıcaklık

Adsorbent ile adsorban arasında gerçekleşen tepkimenin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklık değişimi adsorpsiyon miktarının artmasına ya da azalmasına neden olabilir. Ekzotermik olan adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır, buna karşın endotermik adsorpsiyonda sıcaklık artışı adsorpsiyonu kapasitesini artırır (Eşiyok, 2011). Suda bulunan Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının biyokütle tarafından adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelenmiş ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek bir giderim elde edildiği belirtilmiştir (Horsfall ve Spiff, 2005).

3.1.5 pH

Suyun pH'sının değişimi adsorbent üzerinde tutunan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının miktarını değiştirerek diğer iyonların adsorbent üzerinde tutunmasını etkiler (Tebobanoglous ve Burton, 1991). Aynı zamanda çözeltinin pH 'sının değişmesi adsorban yükünü değiştirebilir ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyonun etkinliğide değişebilir. Apatit mineralinin suda bulunan çinko, kadmiyum ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda suyun pH'sının etkisini incelemiş ve suyun pH'sının artmasıyla adsorbe edilen ağır metal miktarında arttığını tespit etmişlerdir (Chen ve ark., 1997).

3.1.6 İyon etkisi

Suyun içerisinde birden daha fazla iyon bulunmasının adsorpsiyon üzerindeki etkisi ile ortamda tek bir iyon türünün bulunmasının etkisi değişkenlik gösterebilir. Eğer farklı türde iyonlar birbirleri ile etkileşmiyorsa ortamda tek oldukları gibi davranmaları sonucu adsorpsiyon hızı yüksek olan iyonlar daha önce adsorplanarak diğer iyonların adsorpsiyonuna engel olabilirler (Eşiyok, 2011). Kilin kadmiyum adsorpsiyonunda ortamda bulunan Cl^- ve SO_4^- iyonlarının etkisi incelendiği çalışmada Cd^{2+} iyonunun Cl^- ve SO_4^- iyonlarıyla rekabete girmesi sonucu kil yüzeyinde tutulan Cd^{2+} miktarının azaldığı bildirilmiştir (El-Hefnawy, 2014)

3.1.7 Temas süresi

Adsorpsiyon işleminin başında adsorbent yüzey alanının boş olması sayesinde adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Fakat süre ilerledikçe yüzey alanının dolması ve çözelti içinde adsorban miktarının azalması yüzünden bu hız düşmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmamasıyla adsorpsiyon dış yüzeyde değil adsorbent gözenekleri içinde gerçekleşmektedir. Gözenek boyutu büyük ve çok olan adsorbentlerde adsorpsiyon süresi daha uzundur (Karaboyacı, 2010). Karıştırma hızının fazla olması adsorbent ile adsorplanan arasındaki teması artıracak için temas süresini de etkiler. Argun ve arkadaşları modifiye edilmiş meşe talaşının $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Cr(VI)$ gibi ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini bulmak için yaptıkları çalışmada başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleşmiş, yaklaşık 2 saat sonra optimum uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Dengeye ulaşıldıktan sonra temas süresinin artması, doygunluğa ulaşmış olan adsorbent desorpsiyona uğramasına ve ağır metal uzaklaştırma veriminin bir miktar düşmesine neden olduğunu tespit etmişlerdir (Argun ve ark, 2007).

3.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması, iyileştirilmesi ve daha etkin kullanımı için gereklidir. Sabit bir sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde tutulan madde miktarı ile çözeltide bulunan maddenin miktarı arasında oluşan denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermleriyle açıklanmaktadır. Adsorbent

yüzeyinde tutulan madde miktarı y ekseninde, çözültide bulunan maddenin miktarı ise x ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirilen değerler $y=mx+n$ denkleminde uymaktadır. Bu denklem aşağıdaki (3.1) denkleminde uyarlanabilir.

$$q = K_d C \quad (3.1)$$

Çizilen grafikte q adsorbentteki arsenik miktarı (y eksen), C çözültide kalan arsenik konsantrasyonunu (x eksen) ve K_d dağılım katsayısını (eğim) verir. Lineer adsorpsiyon izoterminde K_d değeri sabittir. K_d 'nin birimi q ve C'nin birimleri aynı olduğu için yoktur. Çözültide konsantrasyon birimi olarak genellikle mg/L veya mol/L kullanılır.

Adsorpsiyon izoterminden başta Langmuir ve Freundlich izotermi olmak üzere, Brunaur-Emmet-Teller (BET) İzotermi, Dubinin–Radushkevich İzotermi, Temkin izotermi yaygın olarak kullanılır (Foo ve Hameed, 2010).

3.2.1 Langmuir izotermi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için kullanılan langmuir izotermi her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile lineer olarak artar. Bu izotermi göre;

- 1- Adsorbent yüzeyinde adsorblanan madde tek tabaka halinde adsorblanır.
- 2- Adsorbent yüzeyi homojendir ve her adsorblanan madde molekölünün yüzeye bağlanma gücü aynıdır.
- 3- Adsorblanan maddeler arasında bir etkileşme yoktur.
- 4- Adsorblanan moleküller adsorbent yüzeyinde hareketsizdirler.

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlere göre ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad (3.3)$$

Denklemden q_e adsorbentın denge halinde adsorpladığı adsorblanan iyon miktarı, q_m adsorbentın maksimum adsorblama kapasitesini, K_L Langmuir adsorblama sabiti, C_e denge halindeki çözeltideki iyon derişimini vermektedir. Bu denkleme göre C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanır.

3.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu açıklayan bir izotermdir. Çözeltiden adsorpsiyonlar için geçerlidir ve heterojen sistemlerde katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için türetilen bu denklem tek tabaka oluşumuyla sınırlı değildir. Freund izotermine ait denklem aşağıda ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Denklemden q_e denge anında adsorbent üzerindeki adsorblanan iyonu derişimini (mg/g), m adsorbent miktarını (g), x adsorblanan madde miktarını (mg), C_e denge halinde bulunan çözeltideki adsorblanan iyonun derişimini (mg/L), K_F adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabitini (L/g), n adsorpsiyonun yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitini ifade etmektedir.

3.2.3 Dubinin–Radushkevich izotermi

Genel olarak, adsorpsiyon mekanizmasını Gaussian enerji dağılımı ile heterojen bir yüzey üzerine ifade etmek için uygulanır. D-R izotermi adsorbentın poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbentın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir (Foo ve Hameed, 2009). D-R izoterminin denklemi şu şekildedir.

$$q_e = q_s \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad (3.5)$$

Denklemden q_e denge anında adsorbent üzerindeki adsorblanan iyonun derişimi (mg/g), q_s adsorbentın teorik doyma kapasitesi (mg/g), K_{ad} Dubinin–Radushkevich izoterm sabitini (mol^2/kJ^2), ε Dubinin–Radushkevich izoterm sabitini verir.

3.2.4 Temkin izotermi

Temkin izotermi adsorbent ile adsorblanan arasındaki etkileşimi açık bir şekilde hesaba katan bir faktör içerir. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Aşırı düşük ve yüksek konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, model, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklık fonksiyonu), adsorblanan madde tabakası artması ile doğrusal olarak azalacağını kabul eder (Foo ve Hameed , 2009). Temkin izotermi aşağıda gösterildiği gibidir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln A_T C_e \quad (3.6)$$

Denklemden yeralan sembollerden C_e denge halinde bulunan çözeltideki adsorblanan derişimi (mg/L), b_T Temkin izoterm sabiti (dm^3 / mg), A_T Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g), R gaz sabiti (J/mol. K), T sıcaklık (K) olarak ifade edilir.

3.2.5 İzoterm verilerinin kullanılması

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklanacağını tespit etmek amacıyla deneysel yollarla elde edilen veriler bütün izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe aktarılır ve grafikten korelasyon sayısı (R) tespit edilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bazı durumlarda birden fazla izoterm uygun olabilmektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler izoterm denklemlerinde uygulanıp çözeltideki adsorblanması istenen maddenin istenilen konsantrasyona düşmesi için gerekli olan adsorbent miktarı tespit edilebilir.

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği kullanılarak adsorpsiyonun gerçekleşeceği sistemin tasarımı yapılabilir. Temas süresi ve adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile tespit edilir. Adsorpsiyon işleminde, dış taraf kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklar bulunur. Bu basamaklardan ilki gaz yada sıvı fazdaki adsorblanan madde, adsorbenti saran bir film tabakasına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde bir hareketlilik olduğu için genellikle ihmal edilir. İkinci basamakta film tabakasına ulaşan adsorblanan madde durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler ve bu harekete sınır tabaka

difüzyonu denmektedir. Üçüncü basamak adsorblanan adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye ilerler ve buna gözenek difüzyonu denir. Son basamakta adsorban adsorbentın gözenek yüzeyinde adsorplanır ve bu basamak en hızlı basamaktır (Eşiyok, G., 2011). Aşağıda belirtilen kinetik modeller adsorpsiyon hızını kontrol eden basamakları ve adsorpsiyon mekanizmasını bulmak için kullanılmaktadır.

- Tek boyutlu Difüzyon
- İki Boyutlu Difüzyon
- Birinci Dereceden Kinetik
- Yalancı Birinci Derece Kinetik
- İkinci Dereceden Kinetik
- Yalancı İkinci Dereceden Kinetik

3.4 Arsenik Giderilmesi Amacıyla Kullanılan Adsorbentler

Adsorbent olarak kullanılan madde yüzeyinin kimyasal doğası ve polaritesi, adsorbent ile adsorblanan arasındaki çekim kuvvetlerini etkileyerek tutunma düzeyini ve giderim yüzdesini etkilemektedir. Adsorbent maddeler doğal ürünlerden elde edildiği gibi, sentetik olarak da üretilebilmektedir .

Doğal adsorbentler kökenine göre inorganik ve organik adsorbentler olarak ikiye ayrılır.

Doğal İnorganik Adsorbentler

- Zeolit
- Kil
- Perlit

Doğal Organik Adsorbentler

- Mikroorganizmalar
- Çeşitli sebze ve meyvelerin sap, kök ve çekirdekleri

Yapay adsorbentler;

- Aktif karbon
- Oksit adsorbentler
- Uçucu kül
- Reçine ve polimerler

Aktif karbon (Deng ve ark.,2005), çitosan/doğal zeolit (Mukhopadhyay ve ark., 2018), bisorbent (Islam ve ark., 2007) ve metal oksit (Aredes ve ark., 2012) adsorbentler sudaki arseniğin giderilmesi için adsorpsiyon amacıyla kullanılabilir (Mohan ve Pittman, 2007).

Son yıllarda deşarj standartlarında yapılan düzenlemeler, ulusal ve uluslararası taraf olunan sözleşmeler klasik yöntemler yerine alternatif arıtım tekniklerinin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Gelişen teknoloji ile son zamanlarda sudaki arsenik iyonlarının uzaklaştırılması için birim kütle oranlarına göre yüksek yüzey alanlarına sahip nanoteknoloji kullanılarak geliştirilen malzemelerin kullanımı uygulama alanı bulmuştur. Bu teknolojiyle ilgili adsorbsiyon alanında nanotüpler, nanokompozit, manyetik nanoadsorbentler ve nanofiberlerin arasında bulunduğu nanoadsorbentler üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Ray ve Shipley, 2015, Gupta ve ark., 2010]. İçlerinde yüksek gözeneklilik, yüksek gaz geçirgenliği, yüksek yüzey alanı gibi özelliklere sahip olan nanofiberler büyük ilgi görmektedirler.

Tekstil hammaddesi olarak kullanılan Poliakrilonitril (PAN) mikrofiber metal iyonlarını uzaklaştırabilecek kenetleme grubu ihtiva edebilecek şekilde geliştirilmiştir. Ayrıca PAN elektrospining yöntemiyle kolayca hazırlanabilmektedir. Poliakrilonitril (PAN) sentetik, yarı kristalli bir organik polimer reçinesidir. Ultrafiltrasyon membranları, ters osmoz için nanofiber, tekstil elyafları, oksitlenmiş alev geciktirici fiberler ve karbon fiberi içeren çok çeşitli ürünler üretmek için kullanılan çok yönlü bir polimerdir (Yu ve ark., 2012). Amidoksim ile modifiye edilmiş PAN nanofiberlerin Cu (II) ve Pb (II) adsorpsiyon kapasiteleri ise 52,70 ve 263,45 mg / g bulunmuştur (Saeed ve ark., 2008). Amidino dietilendiamin şelatlama grupları dietilentriamin ile heterojen reaksiyon kullanılarak PAN nanofiber içine dahil edilmiş ve modifiye edilmiş fiberlerin Cu (II), Ag (II), Fe (II) ve Pb (II) için pH bağımlı adsorpsiyon değerleri 150,6, 155,5, 116,5 ve 60,6 mg / g bulunmuştur

(Kampalanonwat ve Supaphol, 2010). Polianilin/Polipirol (PANİ/PPy) nanofiberlerinin Cr(VI) absorpsiyonun kapasitesini ölçmek için yapılan araştırmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 227 mg/g bulunmuştur (Bhaumik ve ark., 2012). Poliakrilonitril/Polipirol (PAN/PPy) nanofiberlerinin Cr (VI) absorpsiyonun kapasitesini bulmak için yapılan bir çalışmada ise adsorpsiyon sonuçları başlangıç pH'sı azaldığında adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir ve desorpsiyon sonuçları 5 kez kullanımdan sonra bile adsorpsiyon kapasitesinin % 80'leri bulmaktadır (Wang ve ark., 2013). Amidoksim poliakrilonitril ve rejenere Selülözün modifiye edilmesiyle üretilen kompozit nanofiberin Fe(II), Cu(II), Cd(II) adsorplama kapasitelerini tespit etmek için yapılan çalışmada 7,47, 4,26, ve 1,13mmol/g değerleri bulunmuştur (Feng, 2017). TiO₂ kimyasal yollarla modifiye edilerek elektrospin yöntemiyle üretilen PAN-CNT/TiO₂-NH₂ nanofiberin pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun arsenik adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de As(III) için 251 mg/g, As(V) için 249 mg/g bulunmuştur (Mohamed ve ark, 2017). PAN nanofiberinin Cu(II), Pb(II) ve Zn(II)'ye karşı adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 6,1 mmol/g, 8,8 mmol/g, 7,2 mmol/g gibi yüksek değerlere ulaşmıştır (Martin ve ark., 2018)

Kolay hazırlanan hafif, düşük maliyetli, iletkenliği yüksek ve kimyasal olarak stabil bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı PANİ kimyasal sensör, aktüatörler, yakıt hücreleri, elektromanyetik girişim (EMI) gibi alanlarda uygulanabilmektedir. PANİ 'nin kullanım alanlarını artırmak için, metal parçacıkları, karbon siyahı, karbon fiber ve karbon nanotüpleri gibi iletken malzemelerle karıştırılıp iletkenliği artırılabilir (Razak ve ark., 2015; Virji ve ark., 2009). Aljinat tuzundan elde edilmiş kalsiyumun PANİ kaplanarak elde edilen nanofiberin pH 3 ve 7 aralığında Cu²⁺ ve Pb²⁺ giderim verimi %90 üzerinde olmuştur (Jiang N., 2012). PANİ/Fe kompozit nanofiberin As ve Cr⁺⁶ arıtımında etkinliğinin belirlenmesi çalışmasında sırasıyla 47,37 mg/g ve 434,78 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Bhaumik ve ark., 2015). Sulu çözümlerden Cr (VI) iyonu uzaklaştırmak için yapılan bir başka araştırmada ise adsorban olarak sodyum aljinat polianilin (SAP) nanofiberler kullanılmış ve pH, dozaj, ko-anyonlar, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. FTIR analizi Cr (VI) iyonları ve SAP nanofiberler arasındaki elektrostatik etkileşim olduğunu göstermiştir. Cr(VI) iyonunun 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 73,34 mg/g olarak bulunmuştur. Desorpsiyon deneyi, SAP

nanofiberlerinin art arda üç döngüden fazla tekrar kullanılabileceğini göstermektedir (Karthik ve Meenakshi, 2015).

Poliüretan (PU) mükemmel mekanik özelliklere sahip ve suda çözünmeyen bir termoplastik polimerdir. Poliüretan nanofiberler biyosensör, koruyucu malzemeler ve epitel arttırıcı madde gibi çeşitli alanlarda kullanılmıştır [Sheikh ve ark., 2012]. PU bazlı elektrospun nanofiberler, aynı zamanda, mikroorganizmalara ve aşınmaya dirençli oldukları ve ayrıca yüksek hidrolitik stabiliteye sahip oldukları için bir filtrasyon malzemesi olarak da kullanılabilirler. Buna karşın electrospin yöntemiyle üretilen poliüretan nanofiberleriyle ilgili sulardan arsenik yada diğer ağır metallerin uzaklaştırılmasıyla ilgili herhangi bir çalışma bulunamamıştır.



4. MATERYAL METOT

4.1 Kimyasal Malzemeler

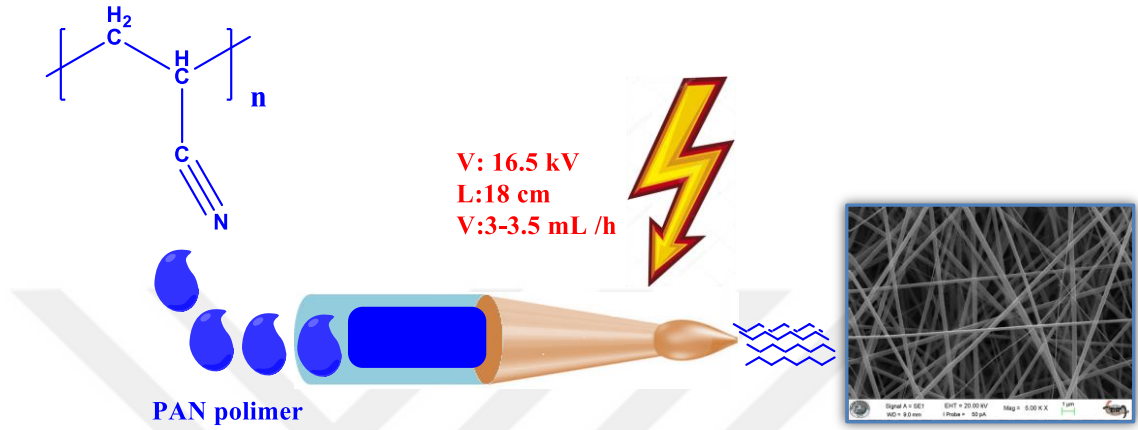
Deneysel çalışmalarda kullanılan arsenik standard çözeltisi (1000 ppm) İnorganic Ventures firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda arsenik çözeltilerinin pH ayarlamalarını yapmak için Merck firmasından amonyum hidroksit (NH₄OH) ve asetik asit (CH₃COOH) satın alınmıştır. Çözeltilerde Human Zender Power marka Zeneer Navi Power model ultra saf su cihazından elde edilmiş iletkenliği 18,2 MΩ-cm olan su kullanılmıştır.

4.2 Nanofiber Üretimi

Deneysel çalışmalarda kullanılan poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANI) ve poliüretan (PU) nanofiberleri elektroğirme yöntemiyle üretilmiştir. Günümüzde nanofiber üretiminde farklı metotlara kıyasla daha küçük ve daha büyük yüzey alanına sahip nanofiberler elde edilmesini sağlayan elektroğirme yöntemi tercih edilmektedir. Tercih edilme nedenleri ise kolaylığı, düşük maliyet, yüksek hız, geniş malzeme seçimi ve çok yönlülüğüdür. Bu yöntem, fiber çapı, mikroyapı ve düzen üzerinde kontrol sağlar (Teo ve ark., 2009; Burger ve ark., 2006). Nanofiberler üretimi esnasında mikro yapıdan nano yapıya geçerken hacimlerine göre çok büyük yüzey alanlarına sahip olmaktadır. Böylece farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlayacak yüzey fonksiyonelliğinde esneklik, sertlik ve gerilme mukavemeti gibi özelliklere sahip olurlar. Ayrıca Elektroğirme yöntemi ile üretilen nanofiberler elektrostatik olarak da yüklenildiğinden dolayı arıtma esnasında suyun bünyesinde bulunan parçacıkları herhangi bir basınç kaybı olmadan elektrostatik çekim ile tutabilmektedirler (Shin ve ark., 2001).

4.2.1 Poliakrilonitril (PAN) üretimi

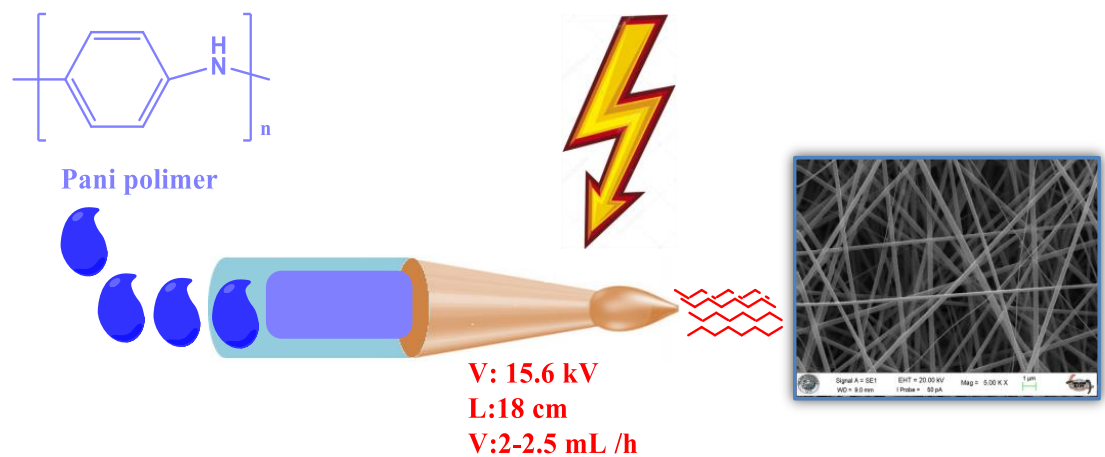
%10 luk Dimethylformamide (DMF) içindeki PAN çözeltisi elektrospin sistemi ile 16.5 kV enerjide, 18 cm toplaç uzaklığında 3-3.5 mL/sa akış hızında nanofiberi üretilmiştir. Elde edilen nanofiberin yüzey karakterizasyonu hem SEM hem de TEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.1’de PAN üretim iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.1 : PAN üretim iş akış şeması.

4.2.2 Polianilin (PANI) üretimi

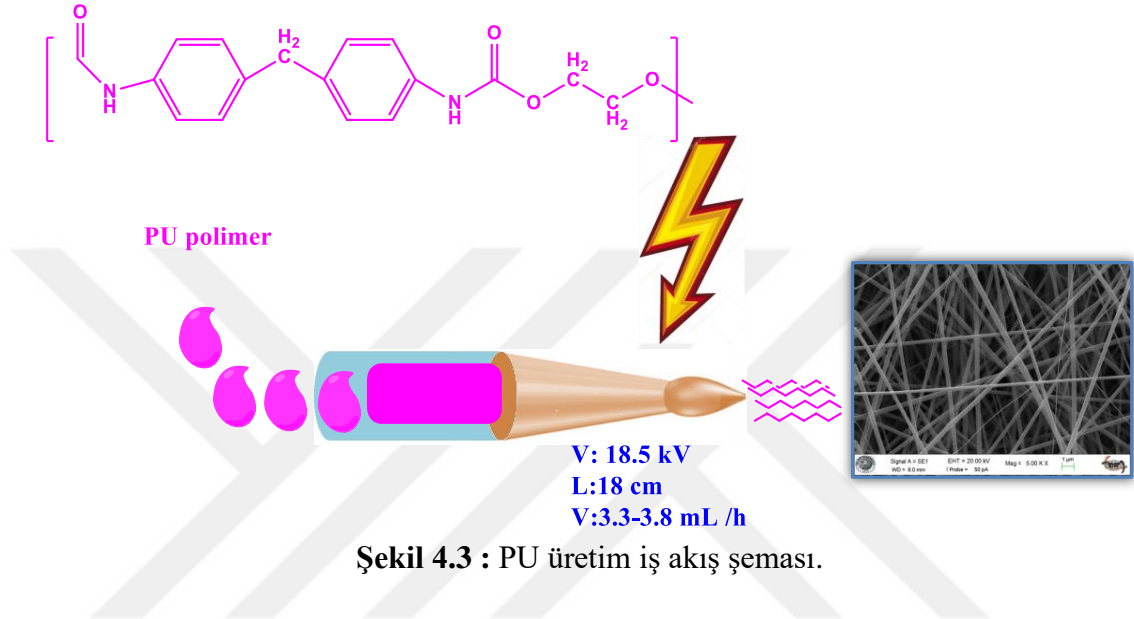
%15 lik Dimetil sülfoksit (DMSO)/Su içindeki PANİ çözeltisi elektrospin sistemi ile 15.6 kV enerjide, 18 cm toplaç uzaklığında 2-2.5 ml/h akış hızında nanofiberi üretilmiştir. Elde edilen nanofiberin yüzey karakterizasyonu hem SEM hem de TEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.2’de PANİ üretim iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.2 : PANİ üretim iş akış şeması.

4.2.3 Poliüretan (PU) üretimi

%12 luk DMF içindeki PU çözeltisi elektrospin sistemi ile 18.5 kV enerjide, 18 cm toplaç uzaklığında 3.3-3.8 mL/sa akış hızında nanofiberi üretilmiştir. Elde edilen nanofiberin yüzey karakterizasyonu hem SEM hem de TEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.3’de PU üretim iş akış şeması verilmiştir.



4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 FTIR ile yapı analizi

Poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANİ) ve poliüretan (PU) nanofiberlerinin kimyasal yapılarını tayin etmek üzere UATR TWO, Perkin Elmer marka spektroskopi cihazı kullanılmış ve 400-4000 cm^{-1} tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile FTIR spektrumu alınmıştır.

4.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

Poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANİ) ve poliüretan (PU) nanofiberlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri yüksek çözünürlüğe sahip JEOL JEM 2100 marka cihazda 200 kV enerji seviyesinde ölçülmüştür.

4.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Nanofiberlerinin morfolojisini incelemek için ZEISS EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Nanofiberlerin yüzey elementel

analizleri SEM cihazına entegre edilen Bruker 1.23 eV marka EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrum) dedektörü ile ölçülmüş, nanofiberin yüzeyindeki arseniğin göreceli oranı tespit edilmiştir.

4.3.4 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetri yöntemi, sıcaklık değişimi ile örneğin kütle kaybı arasındaki ilişkiyi ortaya koymak amacıyla kullanılır. Kütle değişimi ile sıcaklık arasında TG eğrisi çizilir. Nanofiberler TA Instruments marka TGA cihazı ile azot atmosferinde sıcaklığı dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 1000 °C'ye kadar analiz edilmiştir. Ham nanofiber ile adsorblama olup olmadığını belirlemek için deneysel çalışmada kullanılmış nanofiberin TGA analizi yapılmıştır.

4.4 Poliakrilonitril (PAN), Polianilin (PANI) ve Poliüretan(PU) Nanofiberlerin Arsenik Adsorpsiyonunda Kullanılması

Sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyonunda poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANI) ve poliüretan (PU) nanofiberler ayrı ayrı kullanılmıştır. Deneyslerde kullanılmak üzere 100 mg/L'lik stok arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok arsenik çözeltisi farklı oranlarda seyreltilerek deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L ve 3 mg/L derişimlerine ayarlanır. Deneysel çalışmalar 100 mL hacim ve manyetik karıştırıcıda arsenik çözeltisi 2 saat nanofiberler ile muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra pH 7,5 değerinde 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L ve 3 mg/L derişimlerine sahip arsenik çözeltisi 10, 20 ve 30 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile derişim ve sıcaklığın nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği tespit edilmiştir. Nanofiberlerin adsorpladığı arsenik miktarı, adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltinin arsenik derişimi kullanılarak hesaplanır.

$$q = \frac{[(C_0 - C)V]}{m} \quad (3.7)$$

Denklemden kullanılan sembollerden, q nanofiberlerin birim ağırlıkta adsorpladığı arsenik iyonu miktarını (mg/g), C₀ adsorpsiyon öncesi çözeltideki arsenik derişimini (mg/L), C adsorpsiyon sonrası çözeltideki arsenik derişimini (mg/L), V arsenik

çözeltisinin hacmini (L) ve m ise nanofiberlerin ağırlığını (g) belirtmek için kullanılır.

Sulu çözeltilerdeki arsenik derişimleri İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile tayin edilmiştir (Perkin Elmer, ABD). Standart arsenik çözeltisi ile deney öncesi doğrulama yapılmış ve deneyler üç kez tekrarlanmıştır. Güven aralığı % 95 olarak alınmıştır. Her analiz için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) hesaplanmıştır.

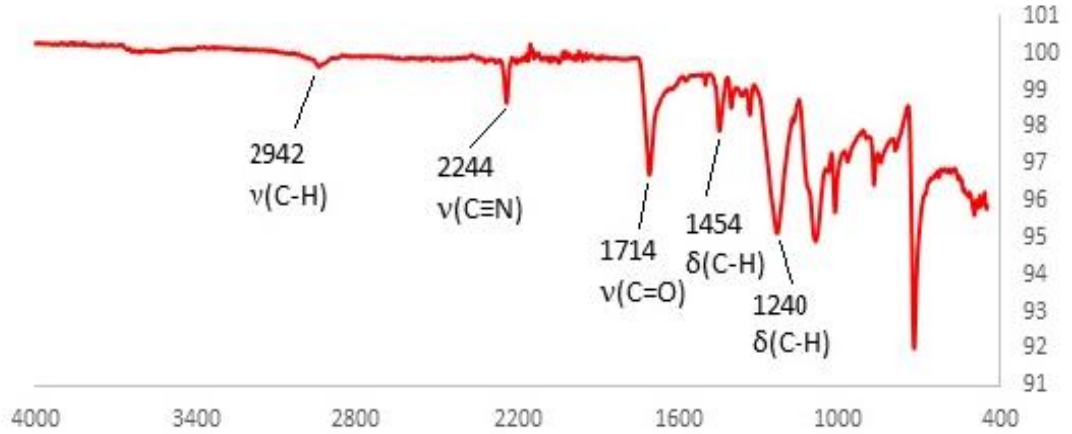


5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Karakterizasyon Çalışmaları

5.1.1 FTIR ile karakterizasyon

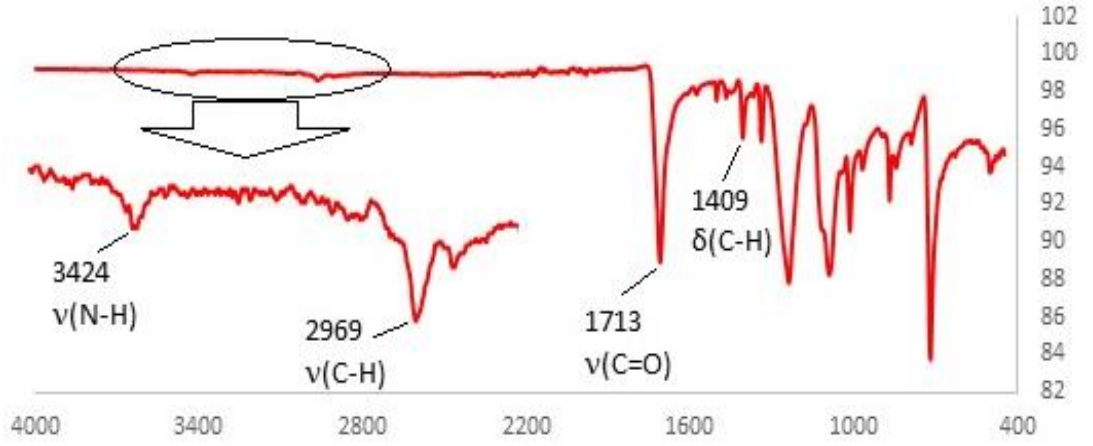
Poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANI) ve poliüretan (PU) nanofiberlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de gösterilmektedir. Şekil 5.1’de görüleceği üzere PAN nanofiberin FTIR spektrumu, 2942 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 2244 cm^{-1} ’de PAN’ın karakteristik alifatik C≡N gerilme titreşim bandı, 1710 cm^{-1} ’de karbonil gerilme titreşim bandı, 1454 ve 1240 cm^{-1} ’de C-H eğilme titreşim bantlarını bulundurmaktadır. PAN kompozit nanofiberin özelliklerinin incelendiği bir araştırmada PAN’ın FTIR spektrumları incelenmiş ve 2240 cm^{-1} ’de C≡N gerilme titreşim bandının PAN’ı karakterize ettiği tespit edilmiştir (Eren ve ark, 2015).



Şekil 5.1 : PAN nanofibere ait FTIR spektrumu.

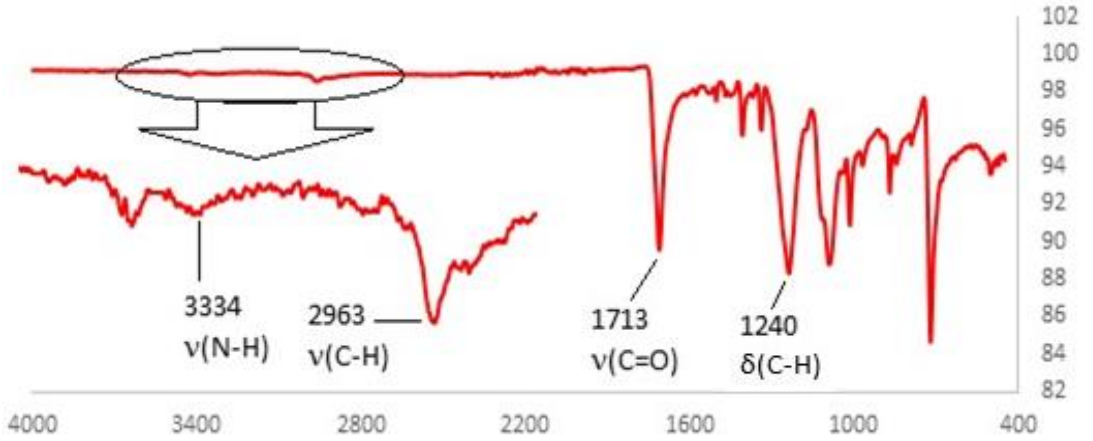
PANI nanofiberin FTIR spektrumunda 3424 cm^{-1} ’de N-H gerilme titreşim bandı, 2969 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme bandı, 1713 cm^{-1} ’de karbonil gerilme bandı ve 1409 cm^{-1} ’de C-H eğilme titreşim bandı bulunduğu Şekil 5.2’de görülmektedir. PANI nanofiberin sulu çözeltiden Cr(IV) ve fosfat iyonu uzaklaştırılması amacıyla

kullanıldığı çalışmada PANİ'nin FTIR spektrumları incelenmiş ve 3412 cm^{-1} 'de N-H gerilme bandının PANİ'yi karakterize ettiği bildirilmiştir (Najim ve Salim, 2014).



Şekil 5.2 : PANİ nanofibere ait FTIR spektrumu.

PU nanofiberin FTIR spektrumu Şekil 5.3' de görüldüğü gibi 3427 cm^{-1} 'de ve 3334 cm^{-1} 'de N-H gerilme bandı, 2962 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme bandı, 1713 cm^{-1} 'de karbonil gerilme bandı, 1240 cm^{-1} 'de C=N gerilme bandı ve 872 cm^{-1} 'de C-H₂ eğilme titreşim bandı bulunmaktadır. PU nanofiberlerin karakterizasyonu ilgili yapılan araştırmada 1713 cm^{-1} C=O gerilme titreşim bandının PU'yu karakterize ettiği tespit edilmiştir (Maleknia ve ark., 2018).

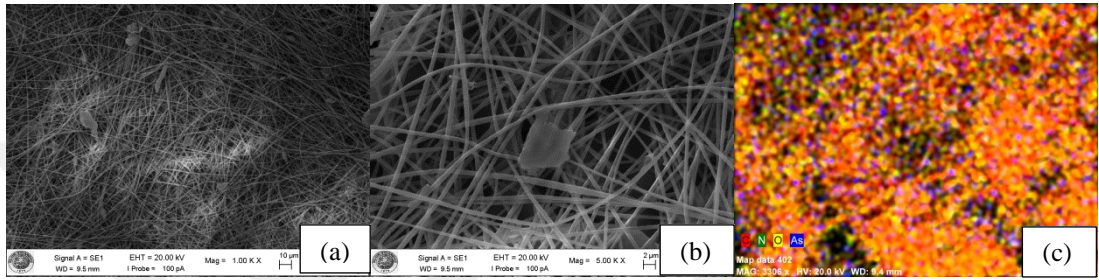


Şekil 5.3 : PU nanofibere ait FTIR spektrumu.

5.1.2 SEM ile karakterizasyon

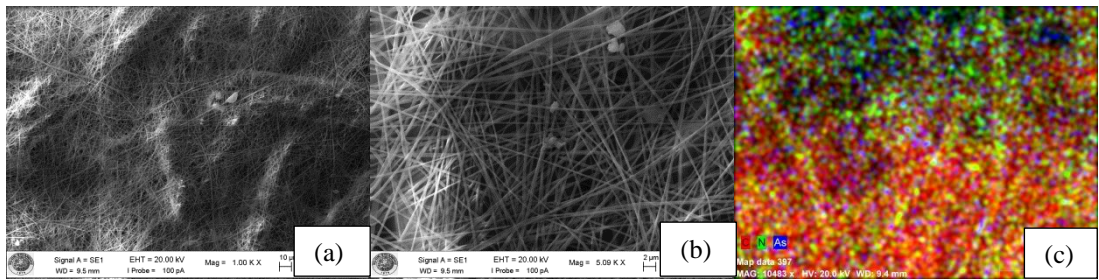
Poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANİ) ve poliüretan (PU) nanofiberlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron fotoğraflarıyla incelenmiştir. Şekil 5.4 (a) ve Şekil 5.4 (b)'de PAN nanofiberin morfolojisinin düzgün olduğu, boncuk oluşumunun

gerçekleşmediği görülmektedir. Şekil 5.4 (b)'de PAN nanofiberin homojen dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Elektrospın sistemi ile üretilmiş PAN nanofiberin mekanik özelliklerinin incelendiği bir araştırmada fiber çapı 380-420 arasında bulunmuştur (Erdal ve ark., 2018). Şekil 5.4 (c)'de PAN nanofibere ait EDX haritalama analizi verilmektedir. Arseniğin adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için elementler farklı renklerde işaretlenmiştir. Mavi renk ile işaretlenmiş arsenik elementinin yeşil renk ile işaretlenmiş azot elementinin olduğu yerlerde yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 5.4 : PAN nanofiberin SEM görüntüleri (a)(Kat=1,00 K), (b)(Kat=5,00 K), (c)(3306 K).

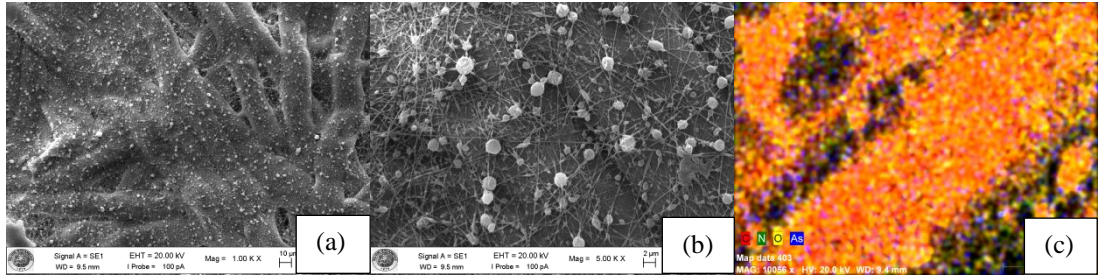
Şekil 5.5 (a) ve Şekil 5.5 (b) PANİ nanofiberin homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 5.5 (c)'de yer alan EDX haritalama analizinde mavi renkli arsenik elementinin yeşil renkli azot elementinin olduğu yerlerde yoğunlaştığı görülmektedir. PANİ/ZnO nanofiberin morfolojisinin incelendiği bir araştırmada SEM görüntüleri incelenmiş, PANİ nanofiberin pürüzsüz ve 200-300 nm arasında çapa sahip fiberlere sahip olduğu tespit edilmiştir (Patil ve ark., 2015)



Şekil 5.5 : PANİ nanofiberin SEM görüntüleri (a)(Kat=1,00 K), (b)(Kat=5,09 K), (c)(Kat=10483 K),.

Şekil 5.6 (a) ve Şekil 5.6 (b)'de PU nanofiberin fiber çapının 200 nm civarında olduğu görülmektedir. Şekil 5.6 (c)'de yer alan PU nanofibere ait EDX haritalama analizinde ise mavi renkli arsenik elementinin PAN ve PANİ'e göre daha az olduğu ve diğer nanofiberler gibi arseniğin özellikle yeşil renkli azot elementinin olduğu yerlerde yoğunlaştığı görülmektedir. PU nanofiber ile ilgili yapılan bir araştırmada

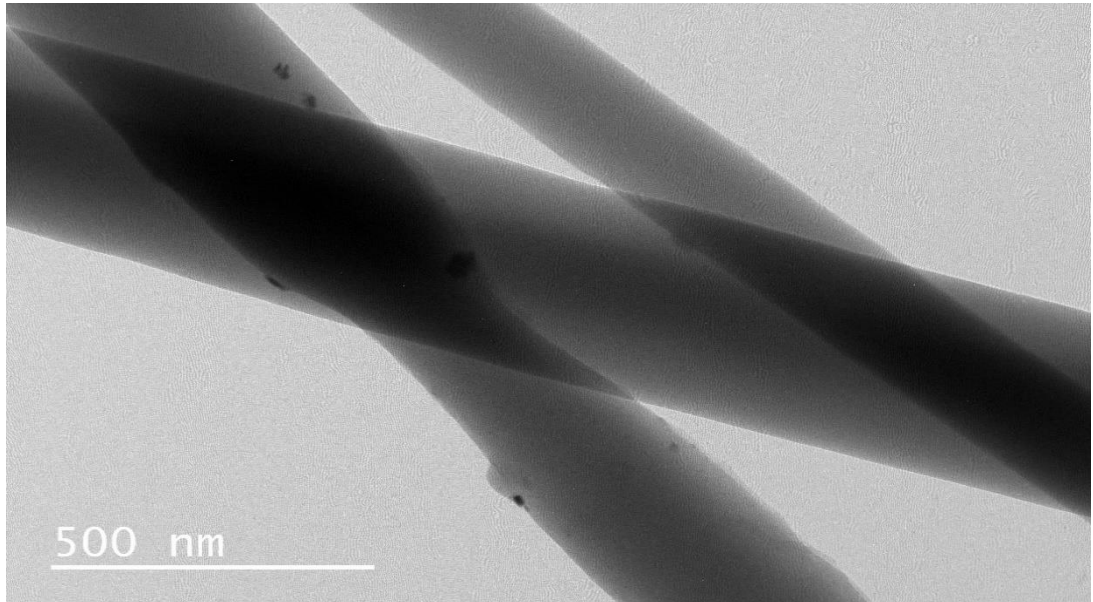
poliüretanın farklı derişimlerde kullanılmasının fiber morfolojisine etkisi incelenmiş ve fiber çapı 329,57 nm bulunmuştur (Karakaş ve ark., 2013).



Şekil 5.6 : PU nanofiberin SEM görüntüleri (a)(Kat=1,00 K), (b)(Kat=5,00 K), (c)(Kat=10056 K),.

5.1.3 TEM ile karakterizasyon

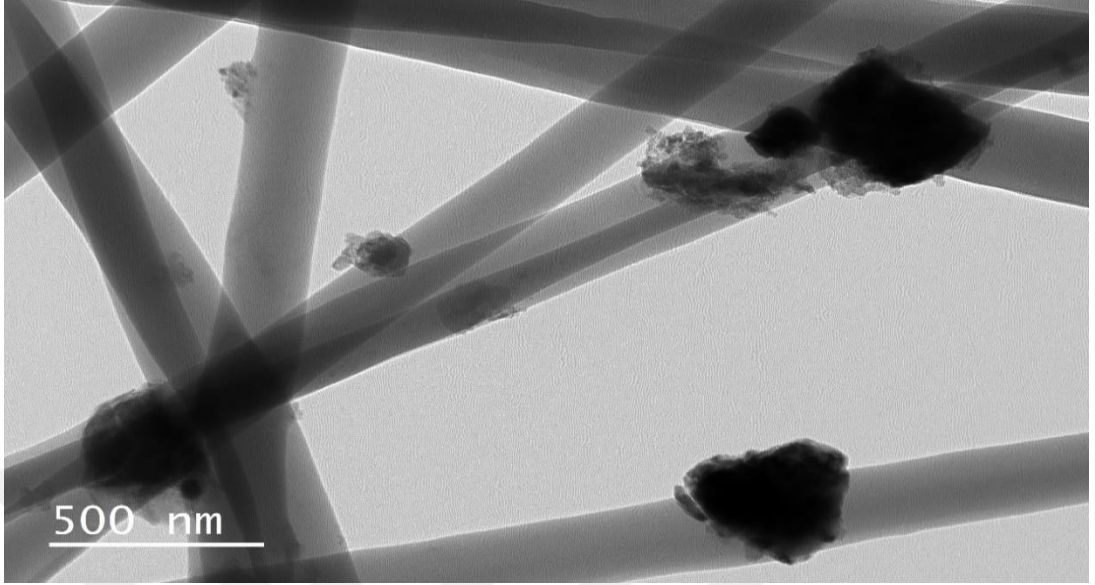
TEM görüntüsü ile nanofiberlerin fiber çapları hakkında fikir edinilmektedir. PAN nanofiberin Şekil 5.7'deki TEM görüntüsünde fiber çaplarının 175-325 nm arasında olduğunu ve fiberlerin üzerine arsenik partiküllerinin tutunduğu görülmektedir. Elektrospin sistemi ile üretilen PAN nanofiberin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmada fiber çapı TEM görüntüsünde yaklaşık 180-200 nm arasında bulunmuştur (Zhenyu ve ark., 2011).



Şekil 5.7 : PAN nanofiberin TEM görüntüsü.

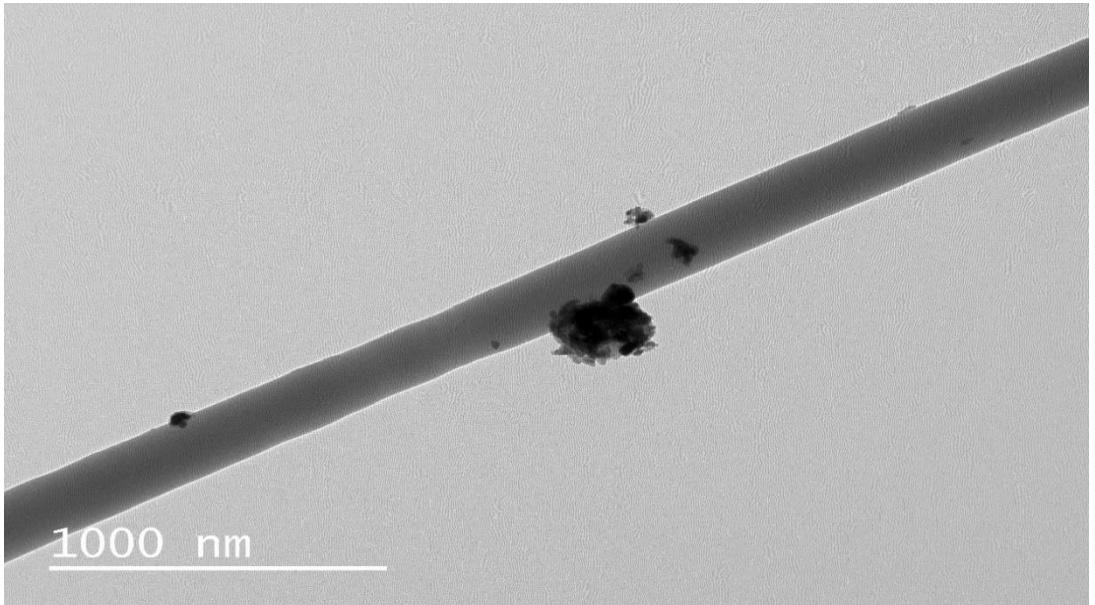
PANİ nanofiberin ise fiber çapının 160-325 nm arasında olduğu ve fiberlerin üzerine tutulmuş arsenik partikülleri Şekil 5.8'de görülmektedir. PANİ nanofiberler ile ilgili

yapılan bir çalışmada fiber çapları 30-200 nm arasında bulunmuştur (Erden ve ark., 2017).



Şekil 5.8 : PANİ nanofiberin TEM görüntüsü.

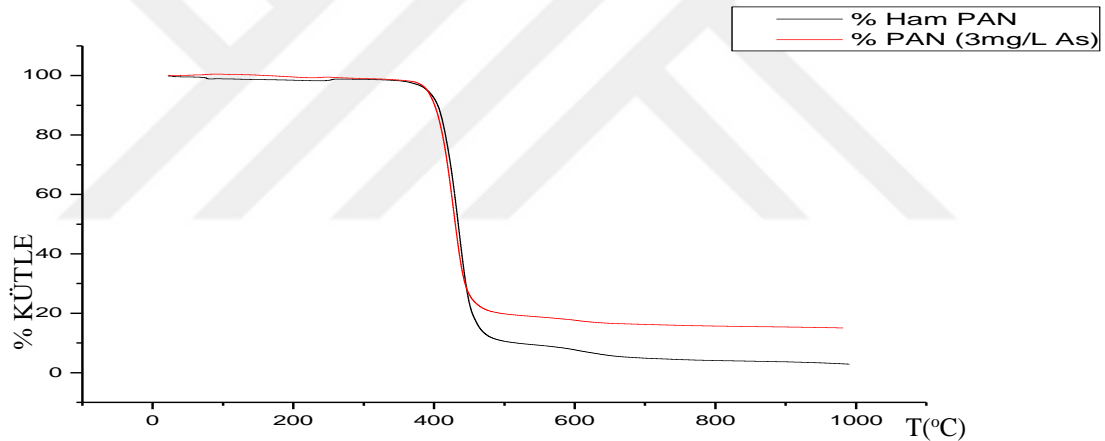
Şekil 5.9'da PU fiber çapının ortalama 200 nm olduğu ve arsenik partiküllerinin nanofiberlerin üzerine tutulmuş olduğu görülmektedir. Literatürde bu konu ile ilgili yapılan araştırmada PU nanofiberin TEM görüntülerinde fiber çapı 250-320 nm arasında bulunmuştur.



Şekil 5.9 : PU nanofiberin TEM görüntüsü.

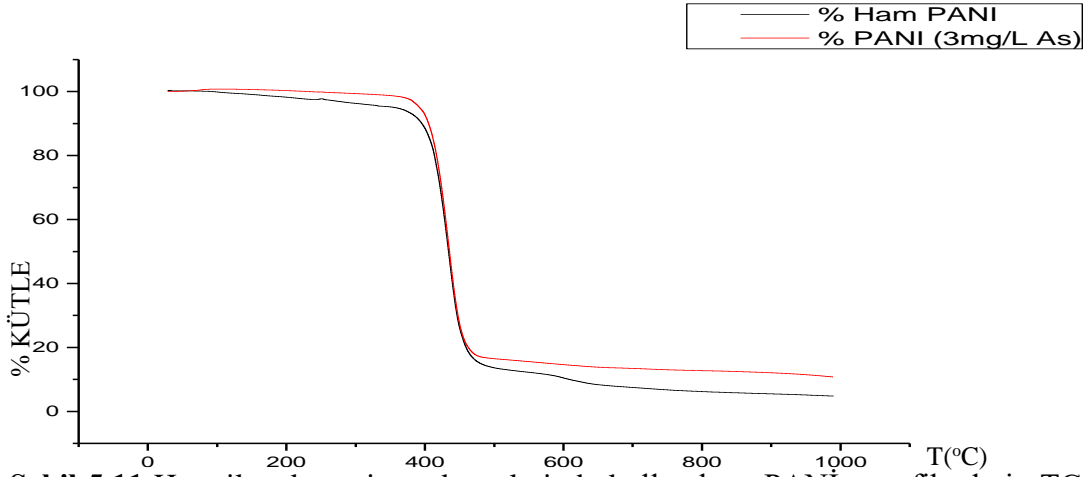
5.1.4 TGA ile karakterizasyon

PAN, PANİ ve PU nanofiberleri TGA analizinin sonucu grafiğe geçirilmiş ve TG eğrisinden kütle kaybı miktarları tespit edilmiştir. Şekil 5.10'da ham PAN nanofiberi ile 3 mg/L arsenik derişimine sahip çözeltinin adsorpsiyon deneyinde kullanılan PAN nanofiber grafiğe geçirilmiştir. Nanofiberler organik yapıda oldukları için TGA işleminde yanarak kütesini kaybetmiş fakat adsorpladıkları arsenik inorganik yapıda olduğu için TGA işleminde kütle kaybına uğramamıştır. Bu durum sayesinde nanofiberlerin adsorpladıkları arsenik miktarı tespit edilebilmektedir. Şekil 5.10'da görüleceği üzere TGA analizi sonrası adsorpsiyon deneyinde kullanılan PAN nanofiber kütle %15 oranına kadar düşmüş, ham PAN nanofiberin ise kütle % 3'e düşmüştür. Kütle kaybı yaklaşık 400 °C'de başlayıp 800 °C sonlanmıştır. Literatürde PAN nanofiberin 300 °C'den itibaren kütle kaybına başlayıp 800 °C'de kütesinin tamamına yakını kaybettiği tespit edilmiştir (Khan ve ark., 2017).



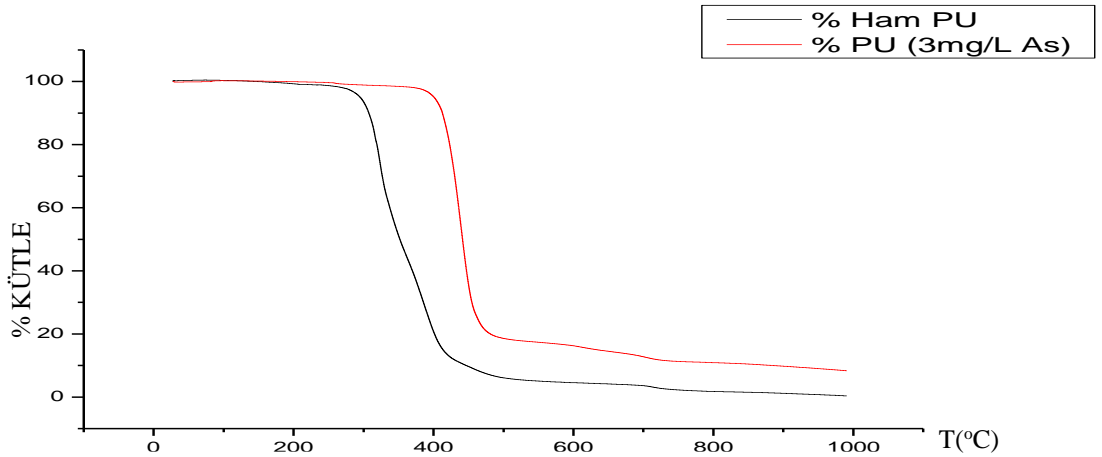
Şekil 5.10 : Ham ile adsorpsiyon deneyinde kullanılmış PAN nanofiberlerin TGA grafiği.

Şekil 5.11'de PANİ nanofiberin ham ve adsorpsiyon sonrası nanofiberlerine ait TG eğrisi yer almaktadır. PANİ nanofiberin adsorpsiyon kullanılmış numunesinin kütle TGA analizi sonrası % 10'a düşerken, ham numunesi % 4'e düşmüştür. Bu durum PANİ'nin arsenik adsorpsiyonu gerçekleştirdiği göstermektedir. PANİ nanofiberin kütle kaybı 400 °C'de başlayıp 800 °C'de sonlanmıştır. Literatüde PANİ nanofiber ile ilgili yapılan araştırmada 300 °C 'den itibaren kütle kaybına başlayıp sıcaklık 800 °C'ye varınca kütesini büyük miktarda kaybettiği bildirilmektedir (Phani, 2014).

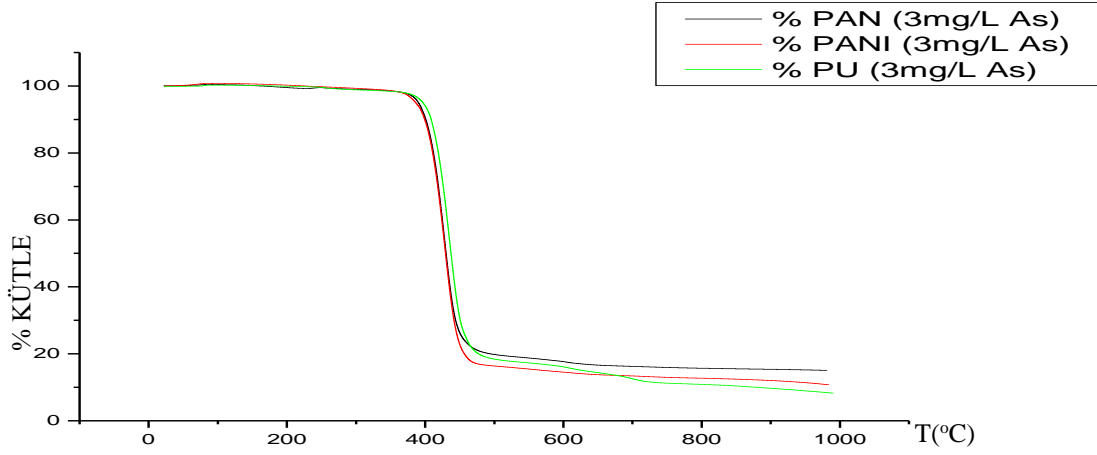


Şekil 5.11 Ham ile adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış PANİ nanofiberlerin TGA grafiği.

Şekil 5.12'de Ham PU nanofiber ile adsorpsiyonda kullanılmış PU nanofiberin TG eğrisi yer almaktadır. TGA analiz sonrası ham PU nanofiber kütlesi % 3'e kadar düşmüş, adsorpsiyonda kullanılmış nanofiberin kütlesi % 8'e kadar düşmüştür. PU nanofiberin kütle kaybı 400 °C'de başlayıp 800 °C'de sonlanmıştır. PU nanofiberin mekanik özelliklerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada PU nanofiberin TGA analizi incelenmiş ve nanofiberin 300 °C'den itibaren kütle kaybına başladığı, 600 °C'de kütle kaybının tamamına yakını kaybettiğini tespit etmişlerdir (Zhou ve ark., 2011). Şekil 5.13'de yer alan grafik adsorpsiyon deneylerinde kullanılan nanofiberin TGA grafiği verilmektedir. Buna dayanarak nanofiberlerin arsenik giderim etkinliklerinin PAN>PANİ>PU şeklinde olduğu Şekil 5.13'de görülmektedir.



Şekil 5.12 Ham ile adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış PU nanofiberlerin TGA grafiği.

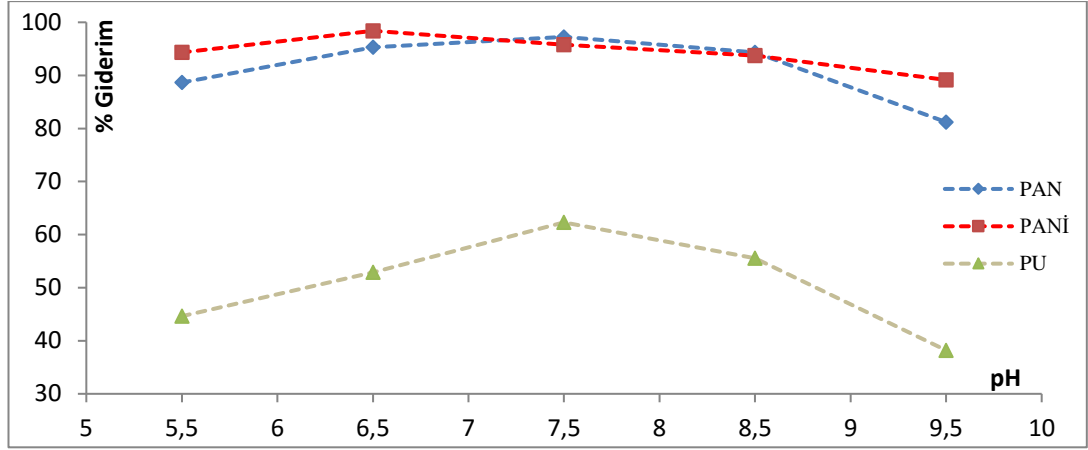


Şekil 5.13 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış nanofiberlerin TGA grafiği.

5.2 Arsenik İyonlarının Adsorpsiyonu

5.2.1 pH'nın etkisi

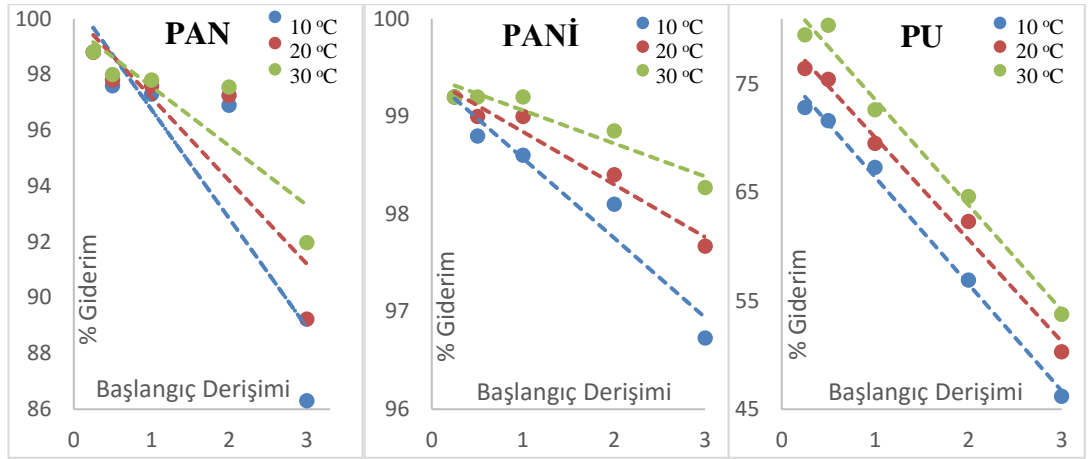
Adsorpsiyon çalışmalarında Poliakrilonitril (PAN), polianilin (PANI) ve poliüretan (PU) nanofiberler kullanılmıştır. pH'nın adsorpsiyona etkisini bulmak için yapılan deneylerde 5 mg/L derişimine sahip arsenik çözeltileri ve çözeltilerin pH'ları istenen değere ayarlamak için 0,1 M amonyum hidroksit (NH₄OH) ve 0,1 M asetik asit (CH₃COOH) çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle 5 mg/L arsenik derişimdeki sulu çözeltiler pH 5,5, 6,5, 7,5, 8,5 ve 9,5 değerlerinde çalışılarak optimum pH belirlenmiştir. Optimum pH değeri PAN ve PU nanofiberleri için 7,5 ve PANI nanofiberi için 6,5 olarak bulunmuştur. Bu pH değerlerinde, PAN, PANI ve PU nanofiberler için en yüksek giderim, sırasıyla % 97,25, % 98,4 ve % 62,30 olarak gerçekleşmiştir. Arsenik iyonlarının sulardan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında pH çok önemlidir. Suyun pH'sına göre arsenik iyonunun su içerisindeki yükü de değişmektedir. Arseniğin arsenat formunun iyonları asidik ortamda yüksüzken bazik ortamda negatif yüklüdür. Ayrıca nanofiberlerinde yüzey yükü pH'a bağlı olarak değişebilmektedir. PAN-CNT/TiO₂-NH₂ nanofiber kullanılarak sudan arsenik uzaklaştırıldığı bir araştırmada pH 2'de en yüksek giderim elde edilmiş ve pH yükseldikçe giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir (Mohamed ve ark., 2017). Aşağıda bulunan Şekil 5.14'de pH'nın arsenik adsorpsiyonuna etkisini gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 5.14 pH'nın adsorpsiyona etkisi.

5.2.2 Başlangıç derişiminin etkisi

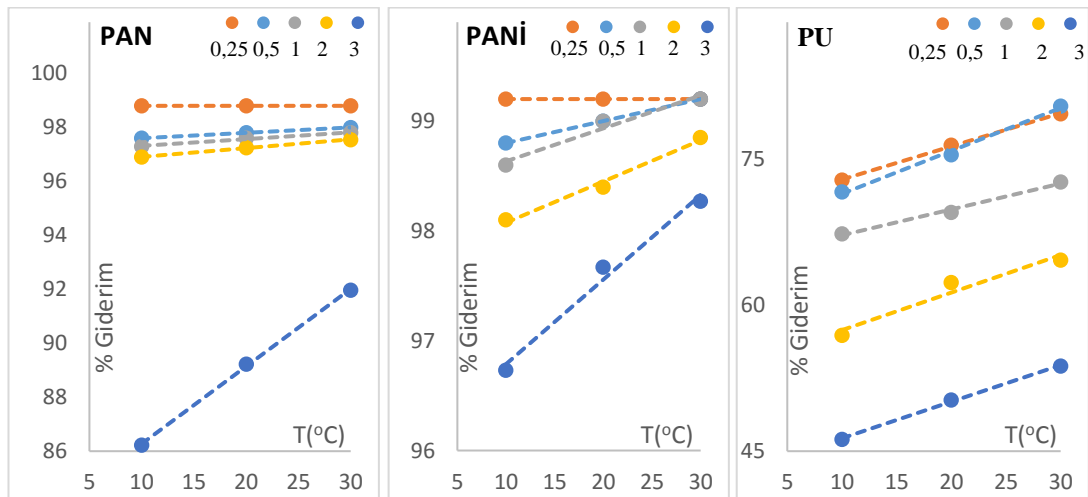
Deneysel çalışmalarda çözeltilerin başlangıç arsenik derişiminin PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitelerine etkisini belirlemek için 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L derişimlerine sahip arsenik çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 5.15'de grafiklerde sıcaklık değişiminden bağımsız olarak çözeltideki arsenik derişiminin artması ile adsorpsiyon miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Başlangıç arsenik derişiminin artması, nanofiber ile çözeltiler arasında yüzeyinde gerilime ve itici kuvvetin oluşmasına neden olmuş ve giderim yüzdeleri düşmesine neden olmuştur. PAN nanofiberin en yüksek arsenik giderimi 0,25 mg/L'lik arsenik çözeltileri ile çalışıldığında % 98,8 olarak kaydedilmiştir. PANİ nanofiber için en yüksek giderimi 0,25 mg/L arsenik çözeltilerinde % 99,2 olarak bulunmuştur. PU nanofiberi ise 0,25 mg/L arsenik çözeltilerinde % 76,4 arsenik giderimi gerçekleştirmiştir. PAN/Manyetit nanofiber kullanarak sudan kurşun giderimi gerçekleştirildiği bir çalışmada 10-100 mg/L Pb^{+2} başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler kullanılmış ve kurşun derişimi azaldıkça giderim veriminin artarak % 90'lara ulaştığı tespit edilmiştir (Malik ve ark., 2017).



Şekil 5.15 Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.

5.2.3 Sıcaklık etkisi

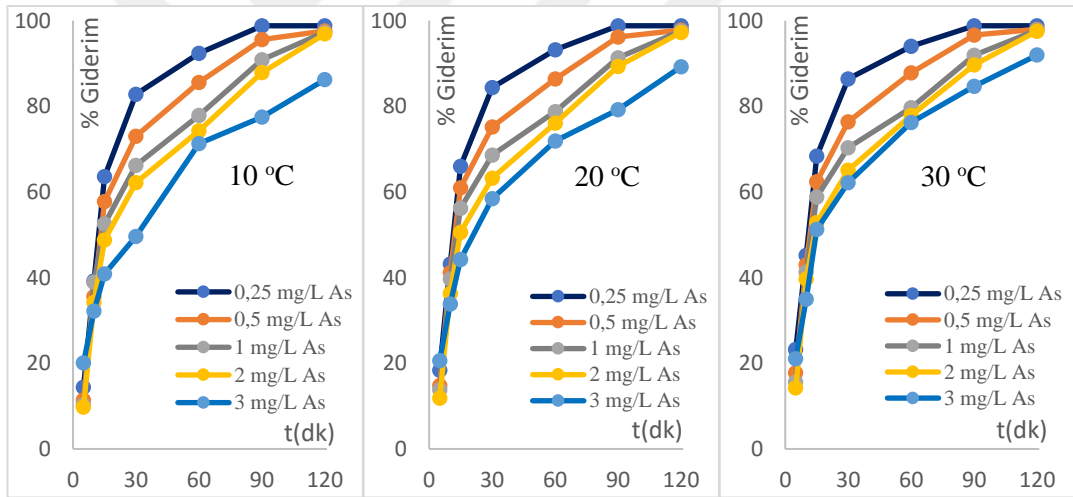
Adsorpsiyon çalışmaları, 10, 20 ve 30 °C sıcaklık değerlerinde araştırılmış ve arsenik iyonlarının nanofiberler tarafından en yüksek giderimi 30 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. PAN, PANİ ve PU nanofiberler için bu değerler sırasıyla 49,18 mg As⁺⁵/g, 52,55 mg As⁺⁵/g, 28,73 mg/g As⁺⁵/g bulunmuştur. Sabit arsenik derişiminde artan sıcaklık adsorbent ile arsenik arasındaki etkileşimi artırmış ve arsenik adsorpsiyonunu da artmasını sağlamıştır. Şekil 5.16 sıcaklık değişiminin arsenik adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir. Modifiye edilmiş PAN membran ile sudan bakır uzaklaştırılmasında sıcaklık artışının adsorpsiyonu artırdığı ve en yüksek giderimin 46,2 mg/g ile 65 °C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2018).



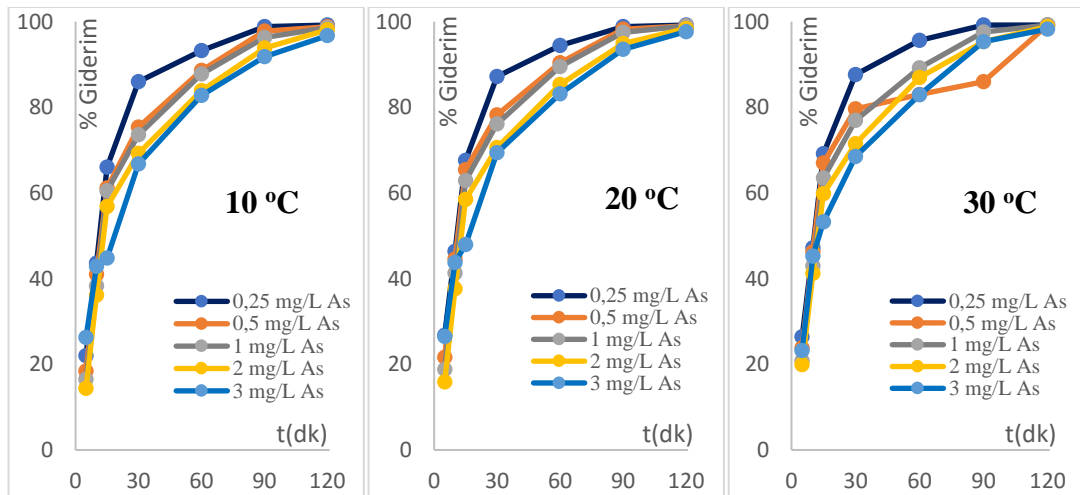
Şekil 5.16 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.

5.2.4 Temas süresinin etkisi

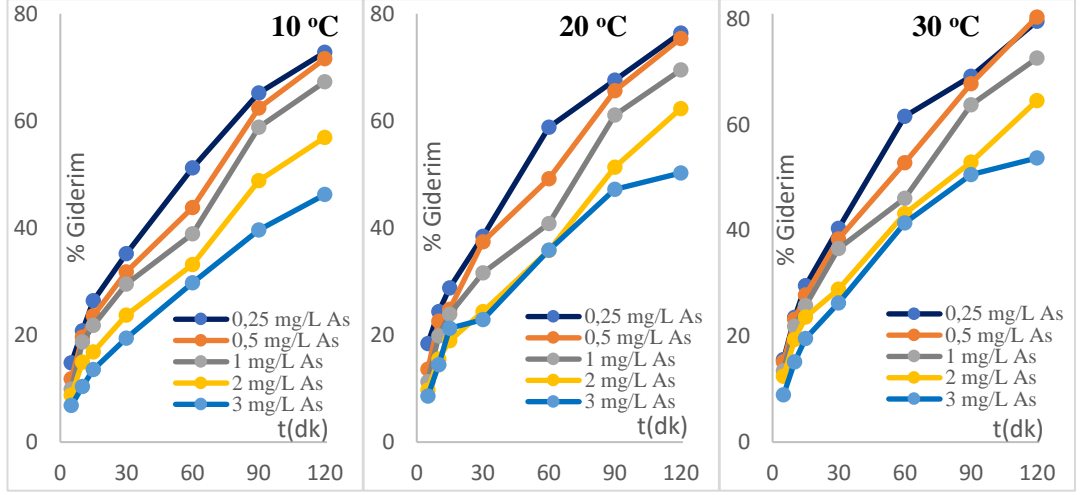
PAN, PANİ ve PU nanofiberlerinin arsenik iyonlarının adsorpsiyonuna, 0-120 dakika arasında temas süresinin etkisi incelenmiş ve 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sonunda numune alınmıştır. Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de PAN ve PANİ nanofiberleri kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 90 dakika sonunda denge adsorpsiyon süresine ulaşıldığı ve arsenik başlangıç derişiminin azalmasıyla daha hızlı dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Şekil 5.19 ‘da PU nanofiber kullanılarak yapılan çalışmalarda ise 120 dk sonunda dengeye ulaşıldığı görülmüştür. APAN nanofiber kullanarak Cu (II), Ag (II), Fe (II) ve Pb (II) iyonlarının giderildiği çalışmada adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği ve zamanla birlikte dengeye ulaştığı, Cu (II) ve Fe (II) iyonlarının yaklaşık 5 saat sonra, Ag (II), Pb (II) iyonlarının 10 saat sonra dengeye ulaştığı tespit edilmiştir (Kampalanonwat ve Supaphol, 2010).



Şekil 5.17 PAN nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler.



Şekil 5.18 PANİ nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler.



Şekil 5.19 PU nanofibere ait temas süresinin etkisini gösteren grafikler.

5.3 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermeleri çözeltide bulunan arsenik iyonları ile adsorbent üzerinde tutunmuş olan iyonlar arasındaki denge durumunu açıklar.

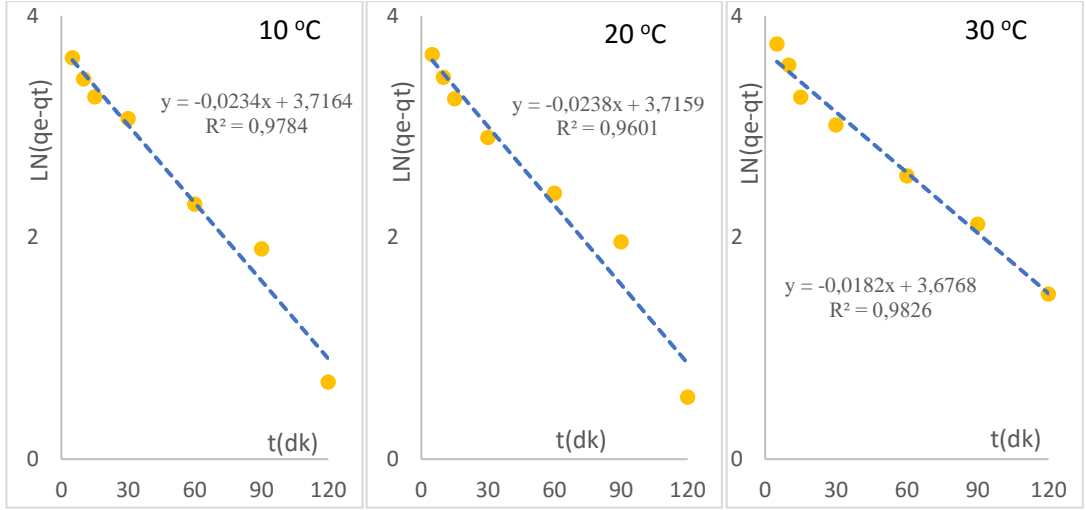
$$q_t/d_t = k_1(q_e - q_t) \quad (5.1)$$

Denklemden, q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), t süre (dakika), k_1 yalancı birinci derece hız sabitini ifade etmektedir. t = 0' da $q_t = 0$ ve t = t anında $q_t = q_t$ sınır koşulları uygulanarak integral alınır aşağıdaki denklemler elde edilir.

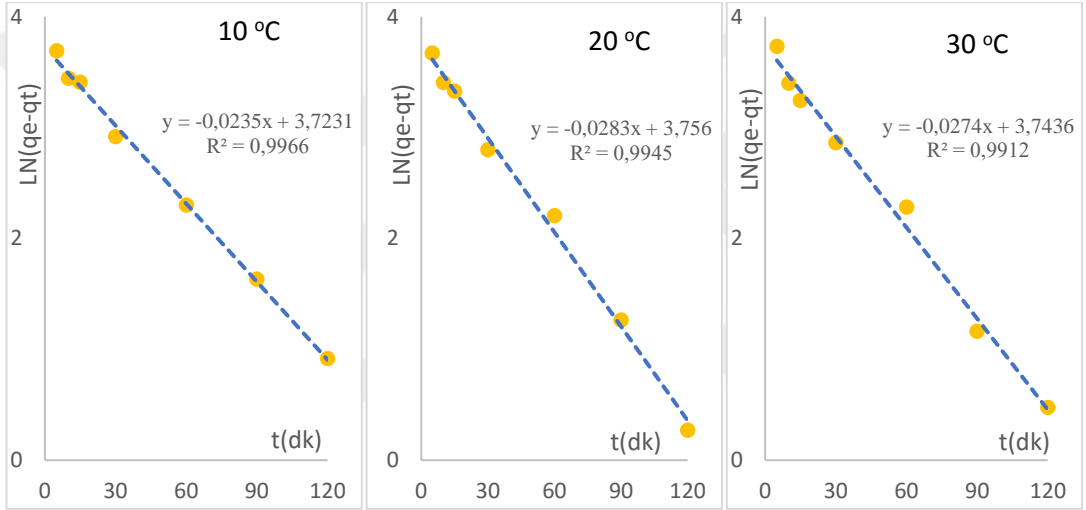
$$\ln\left[\frac{q_e}{q_e - q_t}\right] = k_1 t \quad (5.2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5.3)$$

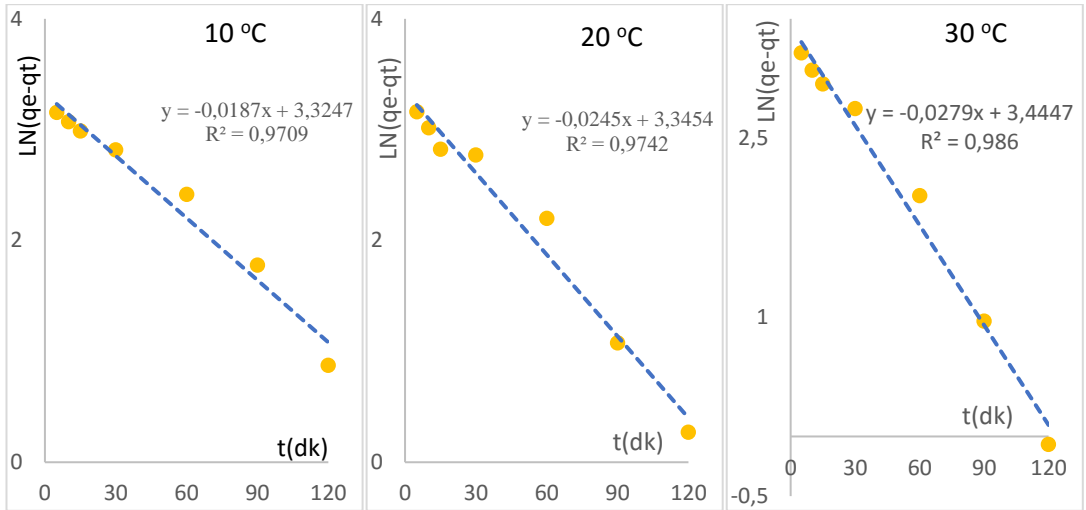
$\ln(q_e)$ ' ye karşı t değerlerinin geçirilmesi ile elde edilen grafiğinin doğrusallığı kinetik modelin uygulanabilir olup olmadığını gösterir. 3 mg/L derişiminde arsenik çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen veriler ile çizilen yalancı-birinci derece lineer grafikleri Şekil 5.20, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22 görülmektedir.



Şekil 5.20 PAN nanofiberin birinci dereceden linear grafikleri.



Şekil 5.21 PANİ nanofiberin birinci dereceden grafikleri.



Şekil 5.22 PU nanofiberin birinci dereceden linear grafiği.

Yalancı-ikinci derece denklem aşağıda verilmektedir:

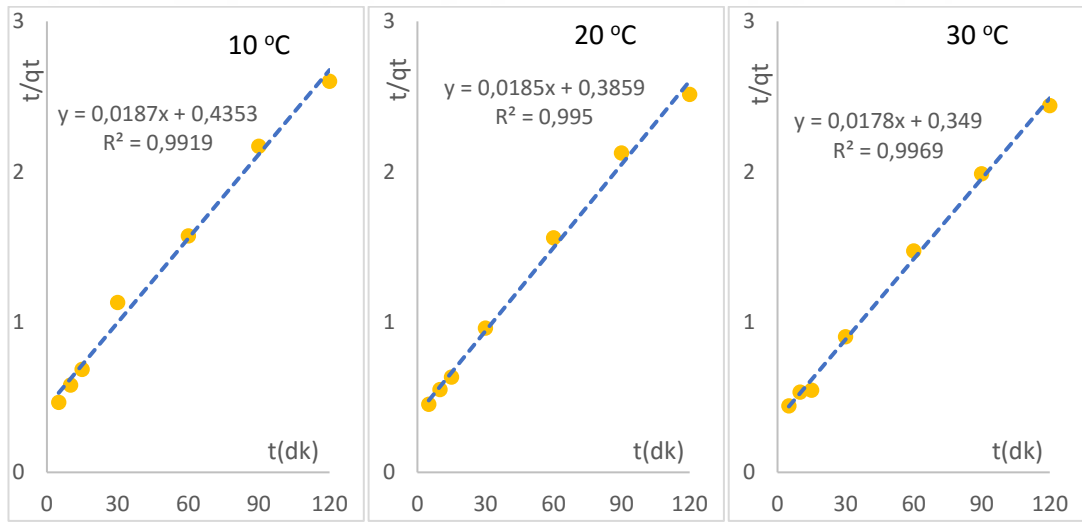
$$q_t/d_t = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5.4)$$

Burada kullanılan k_2 yalancı-ikinci derece hız sabitidir (g/mg.dk). Denkleme $t = 0$ da $q_t = 0$ ve $t = t'$ de $q_t = q_t$ sınır koşullarının uygulanır ise,

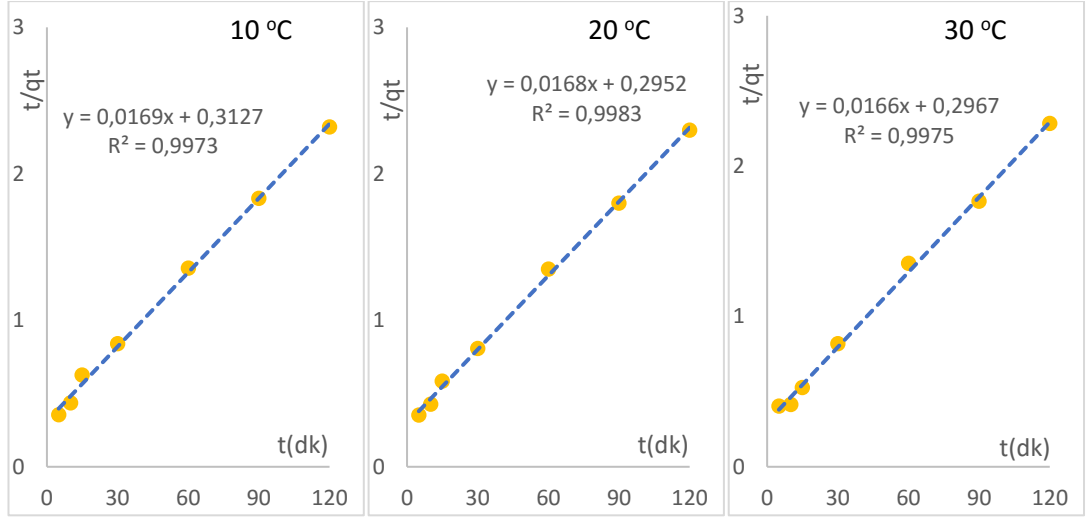
$$1/(q_e - q_t) = (1/q_e) + k_2 t \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(1/(k_2 q_e^2)\right) + (1/q_e)t \quad (5.6)$$

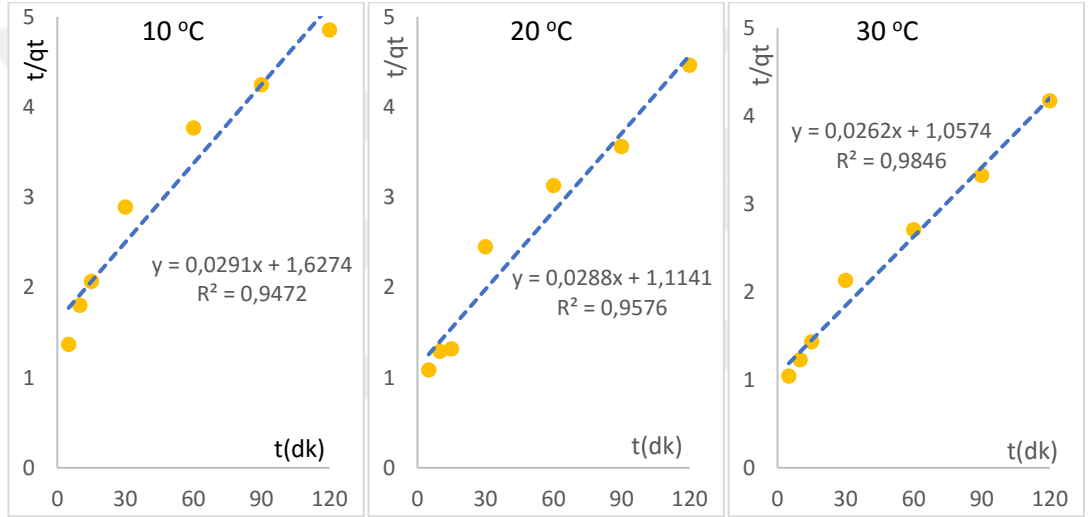
olarak denklemler doğrusal hale getirilmiş olur. Eşitlikteki t/q_t ve t değerleri kullanılarak elde edilen grafiğin doğrusal olması ikinci derece kinetiğin uygulanabilirliğini gösterir. Hız sabiti (k_2) ve denge halindeki adsorplanan madde miktarı (q_e) sırasıyla kayma ve eğimden elde edilir. PAN, PANİ ve PU nanofiberlere ait yalancı-ikinci derece lineer grafikleri Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25' de verilmektedir.



Şekil 5.23 PAN nanofiberin yalancı ikinci dereceden lineer grafikleri.



Şekil 5.24 PANİ nanofiberin yalancı ikinci dereceden lineer grafikleri.



Şekil 5.25 PU nanofiberin yalancı ikinci dereceden lineer grafikleri.

Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta PAN nanofiberi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek R² değeri ikinci dereceden hız denkleminin de 0,9969 olarak bulunmuştur. İkinci dereceden Q_e değerleri deneysel Q_e değerlerine birinci dereceye göre daha yakın olması PAN nanofiberin yalancı ikinci dereceye uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiğini göstermiştir. Literatürde PAN-CNT/TiO₂-NH₂ nanofiberin arsenik adsorpsiyonu kinetiği yalancı ikinci dereceye uygun olduğu tespit edilmiştir (Mohamed, 2017).

Çizelge 5.1 1. ve 2. Dereceden kinetik değerleri.

	Deneysel		1.Dereceden			2.Dereceden		
	T (C°)	Q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	Q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.min)	Q _e (mg/g)	R ²
PAN	10	46,11	0,0234	41,12	0,9784	0,0008	53,48	0,9919
	20	47,72	0,0238	41,10	0,9601	0,0009	54,05	0,9950
	30	49,18	0,0182	39,52	0,9826	0,0010	56,18	0,9969
PANİ	10	51,73	0,0272	42,83	0,9956	0,0169	59,17	0,9973
	20	52,29	0,0283	42,78	0,9945	0,0168	59,52	0,9983
	30	52,55	0,0274	42,25	0,9912	0,0166	60,24	0,9975
PU	10	24,72	0,0187	27,79	0,9709	0,0291	34,36	0,9472
	20	26,88	0,0245	28,37	0,9742	0,0288	34,72	0,9576
	30	28,73	0,0279	31,33	0,9860	0,0262	38,17	0,9846

PANİ nanofiberler kullanılarak 10, 20 ve 30 °C sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi en yüksek R² değerleri sırasıyla yalancı ikinci derecede 0,9973, 0,9983 ve 0,9975 olarak bulunmuştur. İkinci dereceden Q_e değerleri deneysel Q_e değerlerine birinci dereceye göre daha yakındır. Bu durum PANİ nanofiberin yalancı ikinci derece hız eşitliğine uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiğini göstermektedir. Sudan arsenik uzaklaştırmak için PANİ/Fe kompozit nanofiberin kullanıldığı bir araştırmada adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece hız eşitliğine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir (Bhaumik ve ark., 2015).

PU nanofiber ile yapılan çalışmalarda bütün sıcaklıklarda R² değerleri yalancı birinci derecede yüksek çıkmıştır. En yüksek R² değeri 30 °C sıcaklıkta birinci derecede 0,9860 bulunmuştur. Birinci dereceden Q_e değerleri, ikinci dereceye göre deneysel Q_e değerlerine çok daha yakın çıkmıştır. Bu durum PU nanofiberin yalancı birinci dereceden hız eşitliğine uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiği göstermiştir.

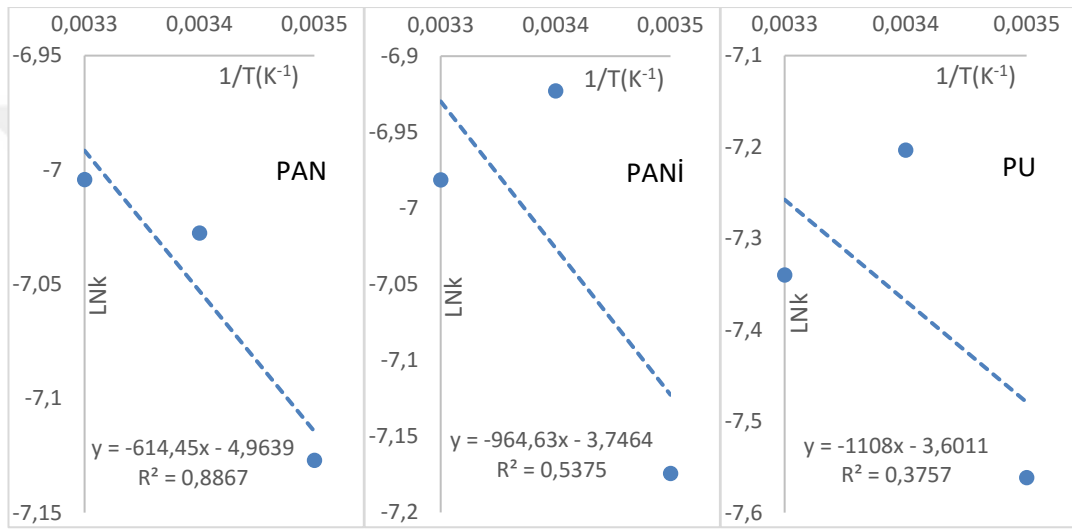
İkinci dereceden kinetik model grafiklerinden elde edilen hız sabitinin doğal logaritmasını alarak (lnk) elde edilen değerlerin sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesiyle

adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Aşağıda verilen Arrhenius eşitliğinden aktivasyon enerjisi elde edilmiştir (Das ve ark., 2014).

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.8)$$

Denklemden, k hız sabitini (dk^{-1}), A Arrhenius sabitini, E_a aktivasyon enerjisini ($kJ mol^{-1}$), R gaz sabitini ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir.



Şekil 5.26 PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin adsorpsiyon aktivasyon enerjisi grafikleri.

PAN, PANİ ve PU nanofiberler kullanıldığında elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 5,109, 8,200, 9,212 $kJmol^{-1}$ olduğu Çizelge 5.2’de görülmektedir. Literatürde 5 ile 40 $kJmol^{-1}$ arasındaki düşük aktivasyon enerjisi değerlerinin fiziksel adsorpsiyonu gösterdiği belirtilmektedir (Özcan ve ark., 2006). Buna göre bütün nanofiberler fiziksel adsorpsiyon gerçekleştirmiştir.

Çizelge 5.2 Aktivasyon enerjisi değerleri.

Nanofiber	T(°C)	k(min ⁻¹)	Ea(kJ mol ⁻¹)
PAN	10	0,00080	5,109
	20	0,00089	
	30	0,00091	
PANİ	10	0,00077	8,200
	20	0,00099	
	30	0,00093	
PU	10	0,00052	9,212
	20	0,00074	
	30	0,00065	

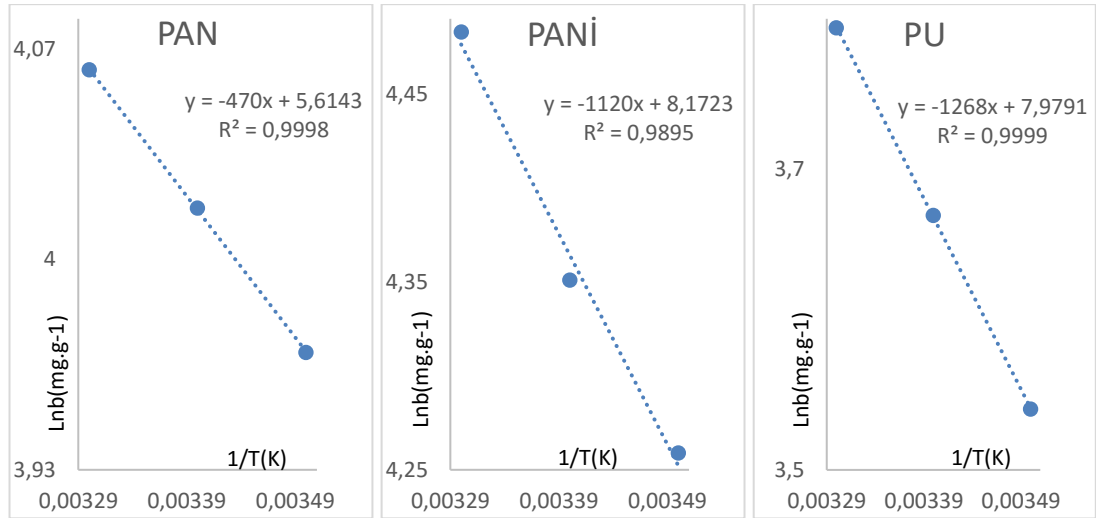
5.4 Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarının termodinamik parametrelerini hesaplamak için 10 °C, 20 °C ve 30 °C sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları kullanılır. Standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. $\ln b$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve eksen kesim noktasından ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5.9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.10)$$

Denklemden kullanılan, T sıcaklığı (K), R gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), b katı fazdaki adsorblanan madde miktarının sıvı fazdaki adsorblanan madde miktarına oranını ifade eder. Farklı sıcaklıklarda PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin adsorpsiyonuna ilişkin $\ln b$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 5.27’te verilmektedir.



Şekil 5.27 PAN, PANİ ve PU nanofiberin adsorpsiyon termodinamiği grafiği.

PAN, PANİ ve PU üzerine Arsenik iyonu adsorpsiyonu için hesaplanmış termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Termodinamik değerler.

Numune	T (C°)	lnb	ΔG°	ΔH°	ΔS°	R ²
PAN	10	3,969	-9,323			
	20	4,017	-9,769	3,901	0,0466	0,9998
	30	4,063	-10,218			
PANİ	10	4,259	-10,004			
	20	4,351	-10,581	9,296	0,0678	0,9895
	30	4,483	-11,274			
PU	10	3,540	-8,316			
	20	3,669	-8,923	10,524	0,0662	0,9999
	30	3,794	-9,542			

Literatürde PAN/PPy nanofiber ile Cr⁺⁶ gideriminde termodinamik parametrelerin incelendiği çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaya göre pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve negatif ΔG° değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden olurluğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2012). Çizelge 5.3

incelendiğinde, bütün nanofiberlere ait Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. PANİ nanofiberin ΔG° değerlerinin negatifliği diğer nanofiberlere göre daha fazladır. Çizelge 5.3’de bütün nanofiberlerin sıcaklık artışıyla ΔG° değerlerinin negatifliği arttığı görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışının adsorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden oluşmasını güçlendirdiğini göstermektedir. Entalpi değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağladığı görülmektedir. Nanofiberlerin entropi değerlerinin pozitif çıkması ise nanofiberlerin arsenik ile etkileşim halinde olduğunu ve adsorpsiyon boyunca adsorbent ile çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

5.5 Adsorpsiyon İzotermi Çalışması

Adsorpsiyon izotermi adsorbente adsorbe olan çözültideki iyonlar için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir. PAN, PANİ ve PU nanofiber ile yapılan arsenik adsorpsiyonu çalışmaları sonucu elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) ve Temkin modellerine lineer olarak uygulanmıştır. Elde edilen izotermilerin grafikleri Şekil A.1 ile Şekil A.12 arasında verilmektedir.

PAN nanofiber kullanılarak yapılan çalışmalarda R^2 değerlerinin en yüksek olduğu Langmuir izotermine göre adsorpsiyon gerçekleştiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığını Çizelge 5.4’de gösterilmektedir. Bu konu ile yapılan başka bir araştırmada alümina PAN nanofiber arsenik adsorpsiyonunu Langmuir izotermine göre gerçekleştirdiği bulunmuştur (Shekarabi ve ark., 2018).

Çizelge 5.4 PAN nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri.

		T(°C)		
		10	20	30
Langmuir İzotermi	b(mg.g ⁻¹)	51,02	54,35	58,82
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,0000157	0,0000147	0,0000136
	R ²	0,9949	0,9934	0,9904
Freundlich İzotermi	n	0,566	0,594	0,629
	K _F (mg.g ⁻¹)	0,00020	0,00023	0,00027
	R ²	0,9043	0,9181	0,9358
D-R İzotermi	q _s (mg.g ⁻¹)	53,52	58,07	63,50
	K _{ad} (mol ² .kJ ⁻²)	0,0132	0,0135	0,0139
	E(kJ.mol ⁻¹)	6,155	6,086	5,998
	R ²	0,961	0,9678	0,9742
Temkin İzotermi	b _T	19,01	18,13	17,17
	A _T (L.g ⁻¹)	1,0689	1,0444	1,0508
	R ²	0,9324	0,9409	0,9449

Çizelge 5.5 PANİ nanofiber kullanılarak yapılan çalışmalarda D-R izotermine göre adsorpsiyon gerçekleştiğini ve R² değerinin sıcaklık artışı ile 1'e yaklaştığını göstermektedir. PANİ/Fe nanofiberin sudan arsenik uzaklaştırma kapasitesini bulmak için yapılan bir araştırmada adsorpsiyonun işleminin Langmuir izoterm modeline uygun gerçekleştirdiği tespit edilmiştir (Bhaumik ve ark., 2015).

Çizelge 5.5 PANİ nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri.

		T(°C)		
		10	20	30
Langmuir İzotermi	b(mg.g ⁻¹)	71,43	77,52	88,50
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,000007	0,0000052	0,0000045
	R ²	0,9828	0,9790	0,9784
Freundlich İzotermi	n	0,673	0,730	0,791
	K _F (mg.g ⁻¹)	0,00021	0,00023	0,00029
	R ²	0,9817	0,9707	0,9704
D-R İzotermi	q _s (mg.g ⁻¹)	78,65	97,30	121,18
	K _{ad} (mol ² .kJ ⁻²)	0,0131	0,0137	0,0143
	E(kJ.mol ⁻¹)	6,178	6,041	5,913
	R ²	0,9876	0,991	0,9957
Temkin İzotermi	b _T	14,18	13,40	12,65
	A _T (L.g ⁻¹)	1,0740	1,0874	1,1031
	R ²	0,9370	0,9545	0,9691

Adsorpsiyon çalışmalarında PU nanofiberin en yüksek R² değerlerini Langmuir izoterm modelinde elde edildiği Çizelge 5.6'de görülmektedir. Aynı zamanda Çizelge 5.6'da sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitelerinde arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.6 PU nanofibere ait adsorpsiyon izotermi değerleri.

		T(°C)		
		10	20	30
Langmuir İzotermi	b(mg.g ⁻¹)	34,48	37,04	38,91
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,0005162	0,0004023	0,0003290
	R ²	0,9961	0,9961	0,9940
Freundlich İzotermi	n	0,676	0,519	0,645
	K _F (mg.g ⁻¹)	0,01005	0,00012	0,00577
	R ²	0,9661	0,9749	0,9737
D-R İzotermi	q _s (mg.g ⁻¹)	23,19	48,33	26,29
	K _{ad} (mol ² .kJ ⁻²)	0,0459	0,0112	0,0378
	E(kJ.mol ⁻¹)	3,300	6,682	3,637
	R ²	0,9822	0,9768	0,9794
Temkin İzotermi	b _T	25,06	24,24	24,65
	A _T (L.g ⁻¹)	1,0113	1,0129	1,0137
	R ²	0,9888	0,9800	0,9806

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrospin sistemi ile üretilen PAN, PANİ ve PU nanofiber membranlar sudan As^{+5} adsorpsiyonu amacıyla kullanılmış ve nanofiberlere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

FTIR ile karakterizasyon çalışmalarında, PAN nanofiber incelenmiş ve PAN'ı karakterize eden 2240 cm^{-1} 'de alifatik $C\equiv N$ gerime titreşim bandı ve 1452 cm^{-1} 'deki C-H eğilme titreşim bandı görülmüştür. PANİ nanofiberin FTIR spektrumunda PANİ'yi karakterize eden 3424 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşim bandı görülmüştür. PU nanofiberin FTIR spektrumunda, PU'yu karakterize eden 1731 cm^{-1} 'de C=O ve 3334 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşim bandı görülmüştür.

PAN, PANİ ve PU nanofiberler SEM ile görüntülenmiş, nanofiberlerin boncuksu yapı içermeyen pürüzsüz, düzgün morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Arsenik iyonunun adsorbent üzerinde azot elementinin olduğu bölgelerde yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

Nanofiberler TEM ile karakterize edilerek fiber çapları belirlenmiştir. PAN nanofiberin fiber çapı 175-325 nm arasında, PANİ nanofiberin fiber çapı 160-325 nm arasında, PU nanofiberin fiber çapı 200 nm bulunmuştur. Nanofiberler tarafından adsorplanmış arsenik iyonları görüntülerde tespit edilmiştir.

TGA ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında, nanofiberlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası numuneleri analiz edilmiştir. Ham PAN nanofiberin kütlesini % 4'e kadar düşerken adsorpsiyon sonrası PAN nanofiberin kütlesi % 15'e düşmüştür. Ham PANİ nanofiber kütlesini % 4'e kadar düşmüş, adsorpsiyon sonrası PANİ nanofiberin kütlesi % 10'e kadar düşmüştür. Ham PU nanofiberin ise kütlesi % 3'e kadar düşmüş, adsorpsiyon sonrası PU nanofiber kütlesini % 8'e kadar kaybetmiştir. Bu sonuçlar nanofiberlerin arseniği adsorpladığını göstermektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın arsenik adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Optimum pH değeri PAN ve PU nanofiberleri için pH 7,5, PANİ nanofiberi için 6,5

olarak bulunmuştur. Nanofiberlerin arsenik adsorpsiyonunu doğal su pH'ına yakın olan pH'larda (6,5-7,5) gerçekleştirmesi, bu nanofiberlerin arsenik gideriminde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Başlangıç arsenik derişiminin PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitelerine etkisini bulmak için 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L arsenik derişimlerine sahip çözeltiler ile deneyler yapılmıştır. Sıcaklık değişiminden bağımsız olarak çözeltideki arsenik derişiminin artması adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. En yüksek arsenik giderim yüzdeleri 0,25 mg/L'lik arsenik çözeltisi ile çalışıldığında PAN nanofiber için % 98,8, PANİ nanofiber için % 99,2, PU nanofiberi için ise % 76,4 olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini bulmak için yapılan deneylerde, 10, 20 ve 30 °C'de çalışılmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte arsenik adsorpsiyonu miktarında arttığı tespit edilmiştir. PAN, PANİ ve PU nanofiberler için 30 °C sıcaklıkta en yüksek adsorpsiyon miktarları sırasıyla 49,18 mg As⁺⁵/g, 52,55 mg As⁺⁵/g, 28,73 mg/g As⁺⁵/g olarak bulunmuştur. Sabit arsenik derişiminde artan sıcaklık adsorbent ile arsenik arasındaki etkileşimi artmasını sağlayarak arsenik adsorpsiyonunu da artırmıştır.

Temas süresinin adsorpsiyona etkisini bulmak için toplam 120 dk süren adsorpsiyon çalışmalarının 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sonlarında numune alınmıştır. PAN ve PANİ nanofiberleri kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 90 dk sonunda dengeye ulaşıldığı, PU nanofiber ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise 120 dk sonunda dengeye ulaşıldığı görülmüştür. PAN ve PANİ nanofiberin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin başlangıç arsenik derişiminin azalmasıyla daha hızlı dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

PAN, PANİ ve PU nanofiberlerin arsenik adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. PAN ve PANİ yalancı ikinci dereceden, PU nanofiber ise yalancı birinci dereceden hız eşitliğine uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Arrhenius eşitliğinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. PAN, PANİ ve PU nanofiberlere ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 5,109, 8,200, 9,212 kJmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler bütün nanofiberlerin fiziksel adsorpsiyon gerçekleştirdiğini göstermiştir.

Termodinamik çalışmalarda entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri hesaplanmıştır. Bütün nanofiberler için ΔH° değerleri pozitif çıkmıştır. Bu adsorpsiyonların endotermik olduğunu gösterir. ΔS°

değerleri pozitif çıkmıştır. Bu sonuç, nanofiberlerin arsenik ile etkileşim halinde olduğunu ve adsorpsiyon boyunca adsorbent ile çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔG° değerleri bütün nanofiberler için negatif çıkmıştır. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olurluğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile ΔG° değerlerinin negatiflikleri de artmıştır. Bu durum sıcaklık artışının adsorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden oluşmasını güçlendirdiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, PAN, PANİ ve PU nanofiber ile yapılan arsenik adsorpsiyonu çalışmaları sonucu elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) ve Temkin izoterm modellerine lineer olarak uygulanmıştır. Yapılan çalışmalarda PAN nanofiberin Langmuir izotermine göre adsorpsiyon gerçekleştirdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 10, 20 ve 30 °C'lerde 51,02, 54,35, 58,82 olarak bulunmuş ve sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. PANİ nanofiberin D-R izoterm modeline uygun adsorpsiyon gerçekleştirdiğini bulunmuştur. Teorik doyma kapasiteleri sıcaklıkla artmış, 10, 20 ve 30 °C'lerde sırasıyla 78,65, 97,30, 121,18 değerleri elde edilmiştir. PU nanofiber ise Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon gerçekleştirerek, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 34,48, 37,04 ve 38.91 olarak bulunmuştur.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre, bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda PAN, PANİ ve PU nanofiber membranların yüzey ve yer altı suyu gibi doğal sularda bulunan arseniği adsorplama kapasiteleri incelenebilir. PAN, PANİ ve PU nanofiber membranların diğer ağır metalleri adsorplama kapasitelerinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007). Toxicological Profile for Arsenic, Toxic Substances Portal.

Alexander, T.C., Gullledge, E., Han, F. (2016). Arsenic Occurrence, Ecotoxicity and its Potential Remediation, *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. 7,4.

Amirbahman, A., Kent, D.B., Curtis, G.P., Davis, J.A. (2006). Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials, *Geochimica*, 70,533–547.

Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *Journal of Cleaner Production*, 29-30, 208-213.

Argun M.E., Dursun Ş., Özdemir C., Karataş M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141(1),77–85.

Bhaumik, M., Gupta, G.K., Noubactep, Mccrinde, R.I. (2015). Polyaniline/Fe₀ composite nanofibers: An excellent adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 271, 135-146, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.079.

Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S. (2012). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers, *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 323-333,. doi: 10.1016/j.cej.2011.11.088.

Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1998). *Environmental İnorganik Chemistry, Properties, Processes and Estimation Methods*. USA: Pergamon Press.

Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B. (2006). Nonofibrous materials and their applications, *Annual Review of Materials Research*, 36(1), 333-368.

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

Chatterjee, D, Bandyopadhyay, A, Sarma, N, Basu, S, Roychowdhury, T, Roy, SS, Giri, A.K. (2018). Role of microRNAs in senescence and its contribution to peripheral neuropathy in the arsenic exposed population of West Bengal, India, *Environ Pollut.*, 233:596-603.

Chen, X., Wright, J. V., Conca, J. L., Peurrung, L. M. (1997). Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite, *Environmental Science & Technology*, 31(3), 624–631.

Cheng, M., Shafer-Peltie,r K., Randtke, S.J., Peltier, E. (2018). Modeling arsenic (V) removal from water by micellar enhanced ultrafiltration in the presence of competing anions, *Chemosphere*, 213, 285-294.

Chiarelli, R. & Roccheri M.C. (2012). Heavy Metals and Metalloids as Autophagy Inducing Agents: Focus on Cadmium and Arsenic, *Cells*, 1(3), 597–616.

Das, B., Mondal, N.K., Bhaumik, R., Roy, P. (2014). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead onto alluvial soil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 11(4),1101-1114.

Deng B., Caviness M., Gu Z., (2005). Arsenic Removal by Activated Carbon-Based Materials, *Advances in Arsenic Research, ACS Symposium Series*, 915, 284-293.

El Hefnawy, M.E., Selim, E.M., Assaad, F.F., Ismail, A.I. (2014). The Effect of Chloride and Sulfate Ions on the Adsorption of Cd²⁺ on Clay and Sandy Loam Egyptian Soils, *Scientific World Journal*, 1-6.

Eren, O., Ucar, N., Onen, A., Kizildag, N., Karacan, I. (2015). Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber, *Journal of Composite Materials*, 50(15), 2073-2086.

Erdal, M.O., Yazman Ş., GEMİ L., Yapıcı A. (2018). The effect of nonwoven electrospun nanofiber mat on mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, 22(2), 528-535.

Erden, F., Lai, S.C., Chi, H., Wang F.K., He C. (2017). Tailoring the Diameters of Polyaniline Nanofibers for Sensor Application, *ACS Omega*, 2, 6506-6513.

Erdoğan, Y.A. (2005). *Atık sularдан çeşitli adsorbentlerle arsenik giderimi*, (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Eşiyok, G. (2011). *Çapraz bağlı polivinilpirolidon nanokompozitlerinin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Fang J. & Deng B. (2014). Arsenic Rejection by Nanofiltration Membranes: Effect of Operating Parameters and Model Analysis, *Environmental Engineering Science*, 31(9), 496-506,. doi: 10.1089/ees.2013.0460.

Feng, L, Cao, M, Ma, X, Zhu, Y, Hu, C. (2012). Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal, *Journal of Hazardous Materials*, 30(217-218), 439-446.

Feng, Q., Wu, D, Zhao, Y, Wei, A, Wei, Q, Fong, H, (2017). Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water, *Journal of Hazard Materials*, 344,819-828.

Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.

Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. (2008). Arsenic Pollution Source, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 197:17-60.

Ghurye, G.L. & Clifford D. (2001). *Laboratory Study On The Oxidation Of Arsenic III To Arsenic V.*, Washington, D.C., EPA.

Ghurye, G.L., Clifford, D., Tripp, A.R. (1999). Combined Arsenic and Nitrate Removal by Ion Exchange, *Journal AWWA*, 91(10), 85-96.

Gupta, A. K., Deva, D., Sharma, A., Verma, N. (2010). Fe-Grown Carbon Nanofibers for Removal of Arsenic(V) in Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(15), 7074–7084.

Henke, K.R. & Hutchison A. (2009). *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, Chichester, UK: Wiley.

Hering, J. & Elimelech, M. (1997). Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, 123(8), 800.

- Hong, S.B., Song, K.H., Chung, J.Y.** (2014). Health Effects of Chronic Arsenic Exposure, *J Prev Med Public Health*, 47(5), 245–252.
- Horsfall M., Spiff A.I.** (2005). Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass, *Acta Chim. Slov*, 52, 174-181.
- Humphrey, A. G. & Millis N.F.** (1973). *Adsorption Biochemical Engineering*, New York, N.Y.: Academic Press.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS)**, (2001), Environmental Health Criteria 224: Arsenic And Arsenic Compounds, WHO, Geneva, İsviçre
- Iqbal, J., Kim, H.J., Yang, J.S., Baek, K., Yang, J.W.** (2007). Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Chemosphere*, 66(5), 970–976.
- Islam, M.J., Hossain, M.R., Yousuf, A., Subhan, M.A.** (2007). Removal Of Arsenic From Drinking Water Using Bio-Adsorbents, *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, 44(3):157-164.
- Jain, C.K. & Ali, I.** (2000). Arsenic: Occurrence, Toxicity And Speciation Techniques, *Water Research*, 34(17), 4304-4312.
- Jiang, N., Xu, Y., Dai, Y., Luo, W., Dai, L.** (2012). Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 17-24.
- Johnston, R. & Heijnen, H.**, (2018). Safe Water Technology for Arsenic Removal. Erişim adresi <http://archive.unu.edu/env/Arsenic/Han.pdf>.
- Kampalanonwat P. & Supaphol P.** (2010). Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal, *Applied Materials&Interfaces*, 2(12), 3619-3627.
- Kanel, S.R., Greneche, J.M., Choi, H.**, (2006). Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material, *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 2045-2050.
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Magara, Y.** (2000), Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes, *Desalination*, 131(1-3), 293–298.
- Karaboyacı, M.** (2010). *Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu*, (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karakaş, H., Saraç, A.S., Polat, T., Budak, E.G., Bayram, S., Dağ, N., Jahangiri, S.** (2013). Polyurethane nanofibers obtained by electrospinning process, *International Journal of Health and Medical Engineering*, 7,3.
- Karthik, R. & Meenakshi, S.** (2015). Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers, *Int. J. Biol. Macromol.*, 72:711-7,.
- Khan, W.S., Ceylan, M., Jabarania, A., Saednia, L., Asmatulu, R.** (2017). Chemical and thermal investigations of electrospun polyacrylonitrile nanofibers incorporated with various nanoscale inclusions, *Journal of Thermal Engineering*, 3,4(5), 1375-1390.
- Kim, L.H. & Abel, S.J.** (2009). Survival after a massive overdose of arsenic trioxide, *Crit Care Resusc*, 11(1), 42-5.
- Korngold, E., Belayev, N., Aronov, L.** (2001). Removal of Arsenic From Drinking Water by Anion Exchangers, *Desalination*, 141(1), 81-84.

- Köse, H.** (2010). *The Effects Of Physical Factors On The Adsorption Of Synthetic Organic Compounds By Activated Carbons And Activated Carbon Fibers*, (Yüksek Lisans Tezi), Clemson University, Environmental Engineering and Earth Sciences, Clemson S.C.
- Kumar, K.V. & Porkodi, K.** (2006). Relation between some two and three parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel, *Journal Hazardous Materials*, 138(3), 633-635.
- Kumar, P.R., Chaudhaari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P.** (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Lescano, M. R., Zalazar, C. S., Cassano, A. E., Brandi, R. J.** (2011). Arsenic (III) oxidation of water applying a combination of hydrogen peroxide and UVC radiation, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10(11), 1797-1803.
- Loganathan, P, Vigneswaran, S, Kandasamy, J.** (2013). Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents a review, *Journal Environmental Management*, 131, 363-374.
- Lowry, J. & Lowry, S.B.** (2001). *Oxidation Of As(III) By Aeration And Storage*, Washington, D.C., EPA.
- Maleknia, L., Dilamian, M, Pilehrood, M.K., Sadeghi-Aliabadi, H., Hekmati, A.H.,** (2018). Preparation, process optimization and characterization of core-shell polyurethane/chitosan nanofibers as a potential platform for bioactive scaffolds, *Research in Pharmaceutical Sciences*, 13(3): 273-282.
- Malik, H., Qureshi, U.A., Muqet, M., Mahar, R.B., Ahmed, F., Khatri, Z.** (2017). Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers, *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3557-3564.
- Mandal, B.K. & Suzuki, K.T.** (2002). Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58(1), 201-202.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L.** (2002). Arsenic (III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, 36(5), 976-981.
- Martin, D.M., Faccini, M., Garcia, M.A., Amantia, D.** (2018). Highly efficient removal of heavy metal ions from polluted water using ion-selective polyacrylonitrile nanofibers, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 236-245.
- Mendez, W.M.Jr., Eftim, S., Cohen, J., Warren, I., Cowden, J., Lee, J.S., Sams, R.** (2017). Relationships between arsenic concentrations in drinking water and lung and bladder cancer incidence in U.S. counties, *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 27(3), 235-243.
- Mohamed, A., Osman, T.A., Toprak, M.S., Muhammed, M., Uheida, A.** (2017). Surface functionalized composite nanofibers for efficient removal of arsenic from aqueous solutions, *Chemosphere*, 180:108-116.
- Mohan, D. & Pittman Jr. C.U.** (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents a critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.
- Mukhopadhyay, M., Lakhotia, S. R., Ghosh, A. K., Bindal, R. C.** (2018). Removal of arsenic from aqueous media using zeolite/chitosan nanocomposite membrane, *Separation Science and Technology*, 1-7.

Najim, T.S. & Salim, A.J. (2017). Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*; 10(2), 3459-3467.

National Research Council (US). (1999). *Arsenic in Drinking Water*, Washington DC, USA, National Academies Press.

Navas-Acien, A., Francesconi, K. A., Silbergeld, E. K., Guallar, E. (2011). Seafood intake and urine concentrations of total arsenic, dimethylarsinate and arsenobetaine in the US population., *Environmental Research*, 111(1), 110–118.

Nicomel, N.R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Laing, G.D. (2016). Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13(1), 62.

Nnaji, C.C. & Emefu, S.C. (2017). Effect of Particle Size on the Sorption of Lead from Water by Different Species of Sawdust: Equilibrium and Kinetic Study, *Bioresources*, 12(2), 4123-4145.

Nordstron, D.K & Archer, D.G. (2003). *Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry*, *Arsenic in Groundwater*, Boston, MA.: Springer.

Özcan, A., Öncü E.M., Özcan A.S. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 277(1-3), 90-97.

Özçimen, D. (2007). *Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi*, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Patil, P.T., Anwane R.S., Kondawar S.B. (2015). Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing, *Procedia Materials Science*, 10, 195-204.

Phani, A.R., Robin De Britto M.T., Srinivasan S., Stefanakos L. (2014). Polyaniline nanofibers obtained by electrospin process for hydrogen storage applications, *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(4), 375-386.

Pimparkar, B.D. & Bhave. A. (2010). Arsenicosis: review of recent advances, *Journal of Association Physicians India*, 58(24), 617-629.

Poblete, J.S. (2011). *Cationic polyelectrolytes. Synthesis, characterization and application in analysis and removal of arsenic*, (Doktora tezi). Erişim adresi <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00586777>.

Rahman S. (2014). *Oxidation of arsenite by dissolved oxygen, manganese and iron oxyhydroxides in aqueous solutions*. (Yüksek Lisans Tezi) Department of Earth and Planetary Sciences McGill University Montreal, Quebec, Canada.

Ray, P.Z. & Shipley, H.J. (2015). Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review, *RCS Advances*, 5, 29885-29907,

Razzaz, A., Aliabadi, M., İrani, M., Hosayni, L., Ghorban, S. (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333-343.

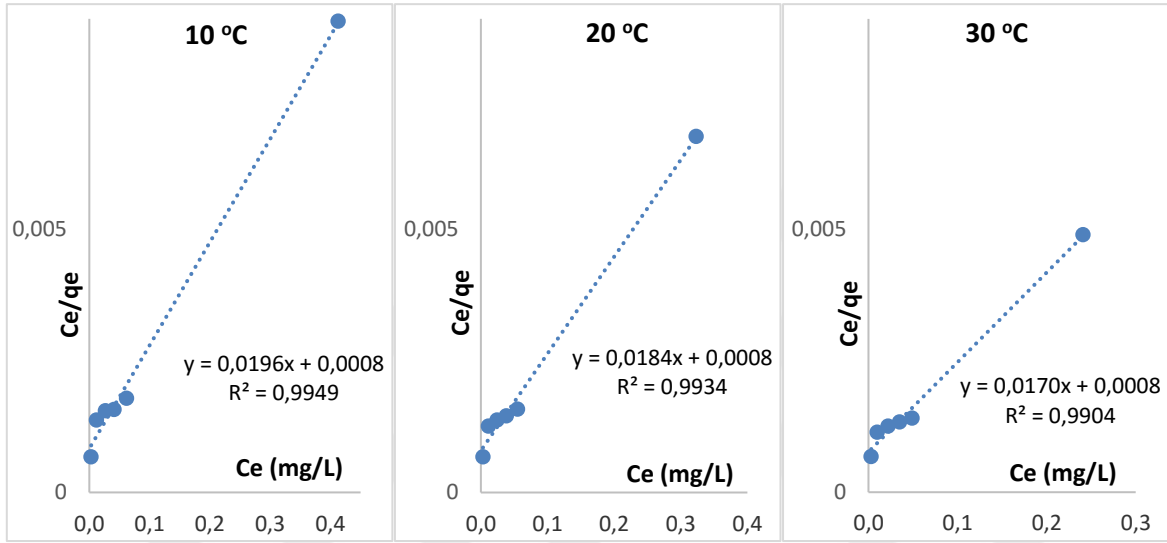
Saeed, K., Haider, S., OH, T. J. Park, S. Y. (2008). Preparation of amidoximemodified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption, *Journal of Membrane Science*, 322(2), 400-405.

- Shafiquzzaman, M., Jahan, M.K., Rahman, M.M., Islam, M.T., Miah, M.A., Kamal, M., Islam M.M., Choudhury A.M., Chowdhury S.A., Mohammad N.** (2009). Association between morphological changes of nail and nail arsenic level in patients with arsenicosis. *Mymensingh Med J.*, 18(1), 27-30.
- Sheikh, FA., Kanjwal, M.A., Macossay, J., Barakat, N.A., Kim, H.Y.** (2012). A simple approach for synthesis, characterization and bioactivity of bovine bones to fabricate the polyurethane nanofiber containing hydroxyapatite nanoparticles, *Express Polymer Letters*, 6(1), 41-53.
- Shekarabi, H.H., Azar, P.A., Javid, A., Hasani, A.** (2018). Arsenic (V) removal from aquatic media by electrospun alumina nanofiber, *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 88-96.
- Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P.** (2001). Experimental characterization of electrospinning the electrically forced jet and instabilities, *Polymer*, 42, 9955-9967.
- Singh, N, Kumar, D, Sahu, AP.** (2007). Arsenic in the environment: effects on human health and possible prevention, *Journal Environmental Biology*, 28(2), 359-65.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M.** (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review, *Ecotoxicol Environmental*, 112(247), 70.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G.** (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-528.
- Smith, A.H. & Smith, M.M.H.** (2004). Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure, *Toxicology*, 198, 39-44.
- Sorlini, S. & Gialdini, F.** (2010). Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, *Water Research*, 44(19), 5653-9.
- Stadie N.P.** (2013). *Synthesis and thermodynamic studies of physisorptive energy storage materials*, (Doktora Tezi), California Institute of Technology, Engineering and Applied Science, California.
- Sun, H.** (2011). *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. UK: Wiley.
- ŞARDAŞ, S.** (2009). Arsenik Maruziyetinde Risk Değerlendirmesi, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, (ss. 140). Nevşehir, 30 Ekim-1 Kasım.
- Tarım, E.** (2011). *Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması*, (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L.** (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, New York, N.Y., McGraw-Hill.
- Teo, W.E. & Ramakrishna, S.** (2009). Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional hierarchically organized nanocomposite, *Composites Science and Technology*, 69(11-12), 1804-1817.
- Tian, Z., Feng, Y., Guan, Y., Shao, B., Zhang, Y., Wu, D.** (2017). Opposite effects of dissolved oxygen on the removal of As(III) and As(V) by carbonate structural Fe(II), *Nature Scientific Reports*, 7(1).
- Tobiason, J.E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., Nguyen, C.** (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources, *Water Pollution*, 2(3), 168-177.

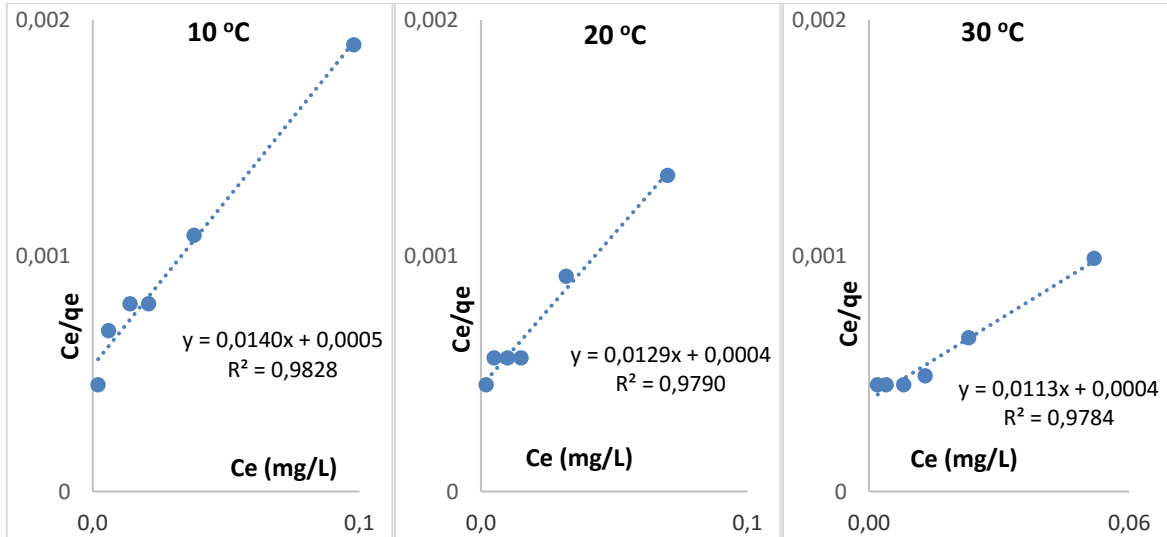
- Tseng, C.H.** (2007). Metabolism of inorganic arsenic and non-cancerous health hazards associated with chronic exposure in humans, *J Environmental Biology*, 28(2):349-57.
- Tyler, C.R. & Allan, A.M.** (2014). The Effects of Arsenic Exposure on Neurological and Cognitive Dysfunction in Human and Rodent Studies: A Review, *Curr Environ Health Rep*, 1(2), 132–147.
- Uddin, T., Mozumder, S.I., Figola, A., Islam, A., Drioli, E.** (2007). Arsenic Removal by Conventional and Membrane Technology; An Overview, *Indian Journal of Chemical Technology*, 14(5), 441-450.
- Virji, S., Kojima, R., Fowler, J.D., Villanueva, J.G., Kaner, R.B., Weiller, B.H.** (2009). Polyaniline nanofiber composite with amines: novel materials for phosgene detection, *Nano Research*, 2(2), 135-142.
- Wang, L., Chen, A., Fields, K.** (2000). *Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants*, Washington, D.C., EPA.
- Wang, J., Pan, K., He, Q. W., Cao, B.** (2012). Polyacrylonitrile/polypyrrole core/shell nanofiber mat for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 244-245,121-129.
- Wei, B., Yu, J., Kong, C., Li, H., Yang, L., Xia, Y., Wu, K.,** (2018). A follow-up study of the development of skin lesions associated with arsenic exposure duration, *Environ Geochem Health*, 40(6), 2729-2738.
- Yılmaz, Y., Armağan, E, Ölmez, O., Esen, M., Alkış, N., Dolar, E.** (2009). Acute arsenic self-poisoning for suicidal purpose in a dentist: a case report, *Hum Exp Toxicol*, 28(1), 63-5.
- Yoshida, T, Yamauchi, H, Fan Sun, G.** (2004). Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review, *Toxicology Applied Pharmacology*, 198(3), 243-52.
- Yu, D.G., Zhou, J., Chatterton, N.P., Huang, J., Wang, X.** (2012). Polyacrylonitrile nanofibers coated with silver nanoparticles using a modified coaxial electrospinning process, *International Journal of Nanomedicine*; 7:5725-5732.
- Yu, H.S., Lee, C.H., Chen, G.S.** (2002). Peripheral vascular diseases resulting from chronic arsenical poisoning, *J Dermatol*, 29(3), 123-30.
- Yu, H.S., Liao, W.T., Chai, C.Y.** (2006). Arsenic carcinogenesis in the skin, *J Biomed Sci.*,13(5), 657-66.
- Zhang, X., Yang, S., YU, B., Tan, Q., Zhang, X., Cong, H.** (2018). Advanced Modified Polyacrylonitrile Membrane with Enhanced Adsorption Property for Heavy Metal Ions, *Scientific Reports*, 8,1260.
- Zhenyu, S., Xiaoxiao, H., Ligun, Z., Wu, S.** (2011). Enhancing Crystallinity and Orientation by Hot-Stretching to Improve the Mechanical Properties of Electrospun Partially Aligned Polyacrylonitrile (PAN) Nanocomposites, *Materials*, 4(4), 621-632.
- Zhou, J., Cai, Q., Liu, X., Ding, Y., Xu, F.** (2018). Temperature effect on the mechanical properties of electrospun pu nanofibers, *Nanoscale Research Letters*, 13, 384.
- Zhou, Q. & Xi S.** (2018). A review on arsenic carcinogenesis: Epidemiology, metabolism, genotoxicity and epigenetic changes, *Regul Toxicol Pharmacol*, 99, 78-88.

EKLER

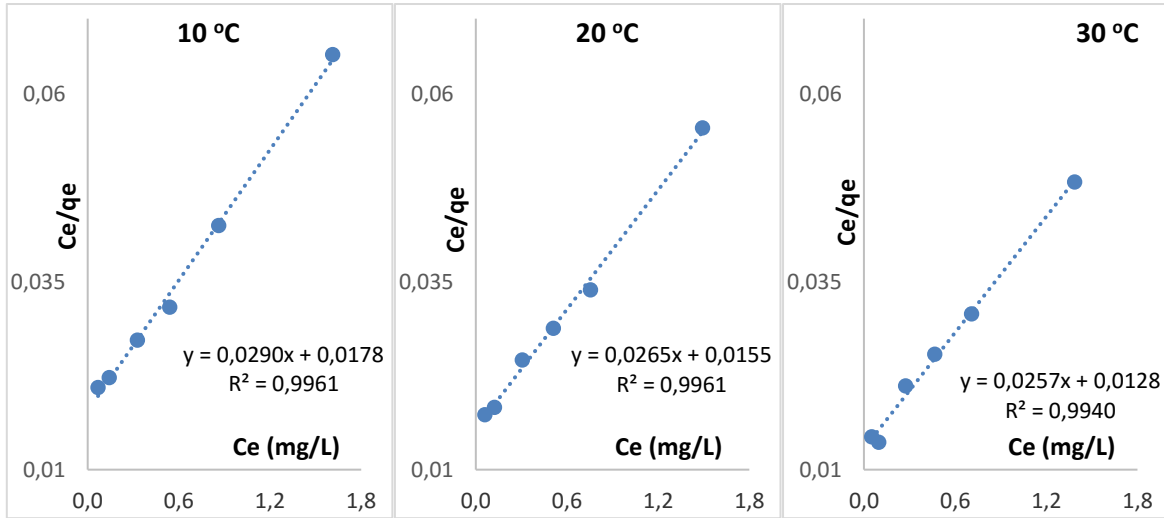
EK A: Adsorpsiyon İzotemleri



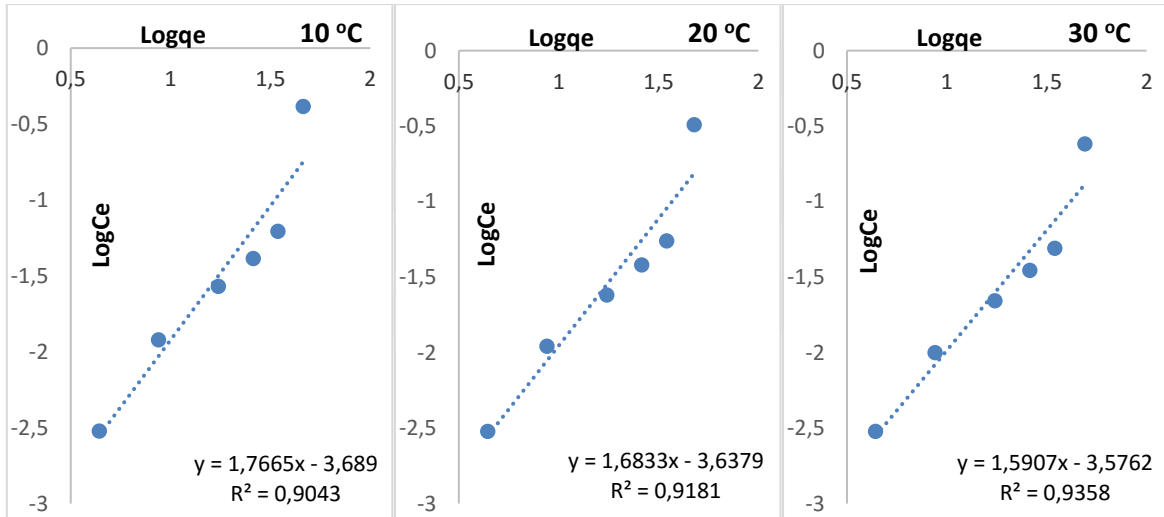
Şekil A.1 PAN nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri.



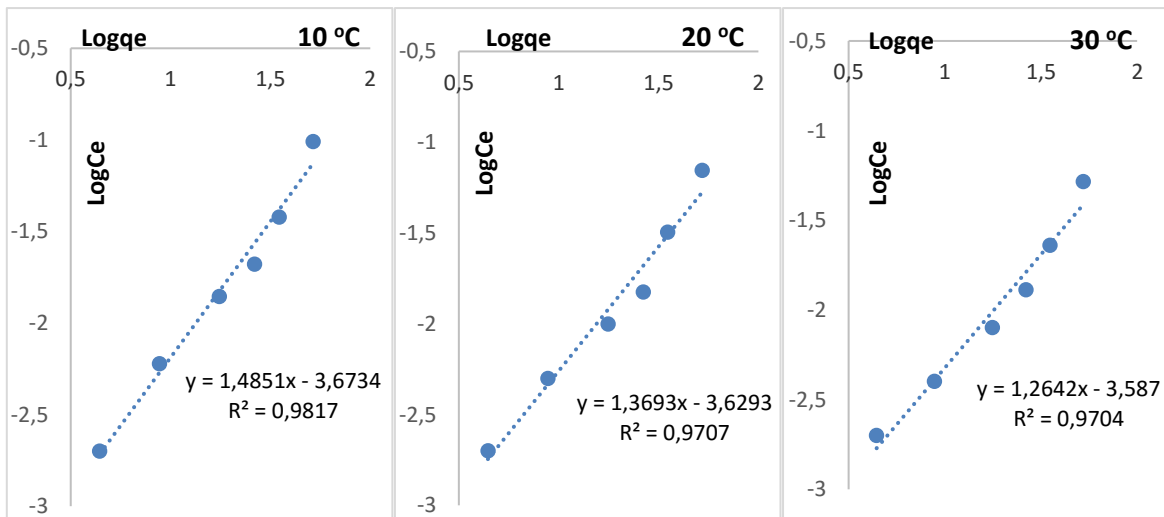
Şekil A.2 PANİ nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri.



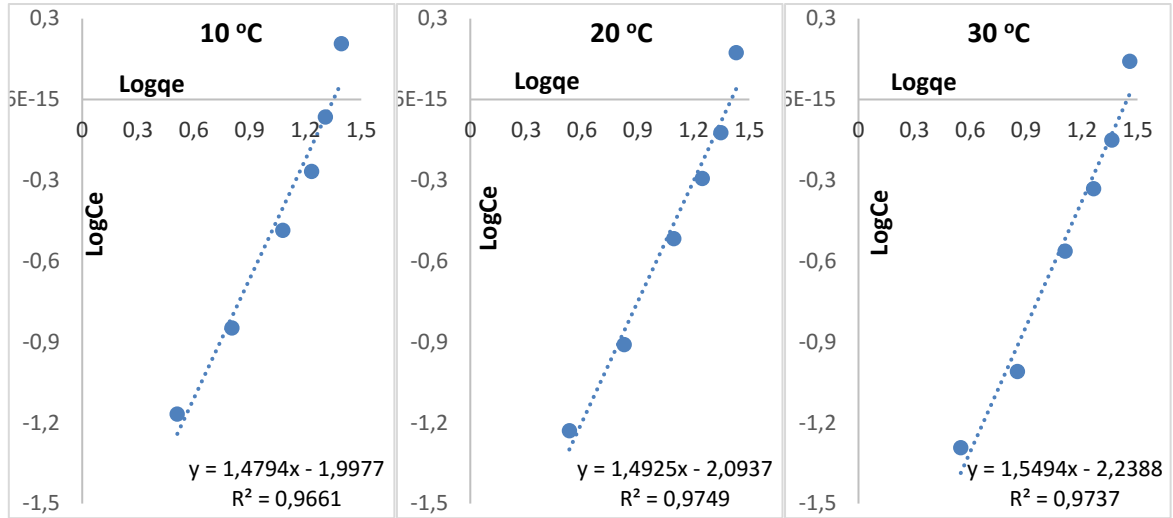
Şekil A.3 PU nanofibere ait Langmuir izoterminin grafikleri.



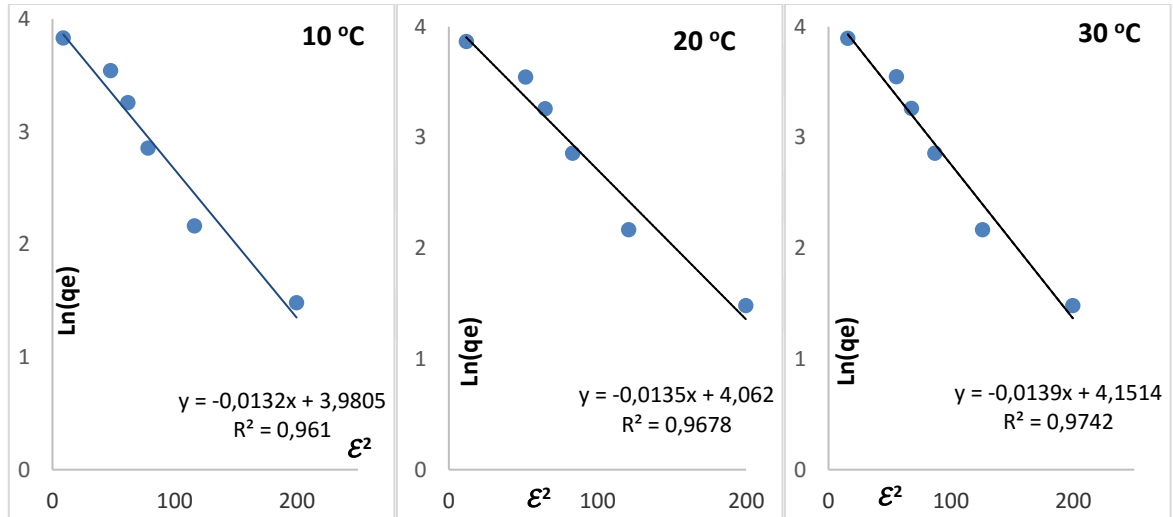
Şekil A.4 PAN nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri.



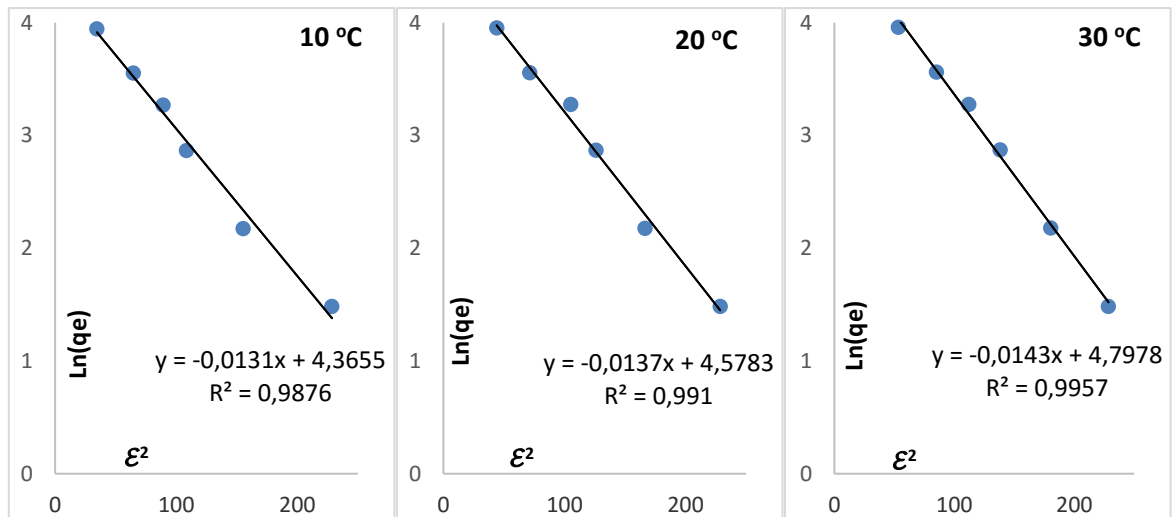
Şekil A.5 PANİ nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri.



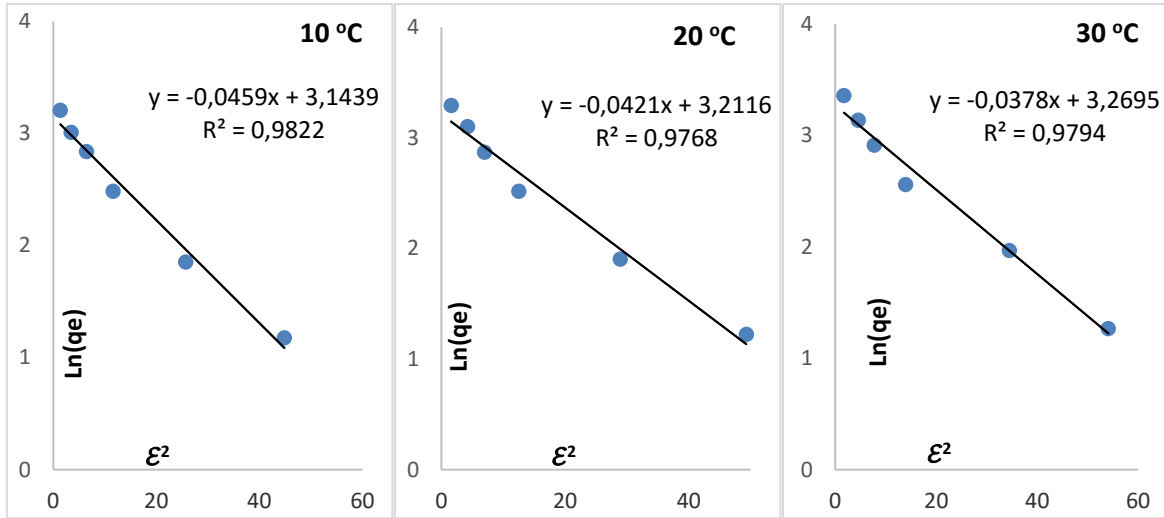
Şekil A.6 PU nanofibere ait Freundlich izoterminin grafikleri.



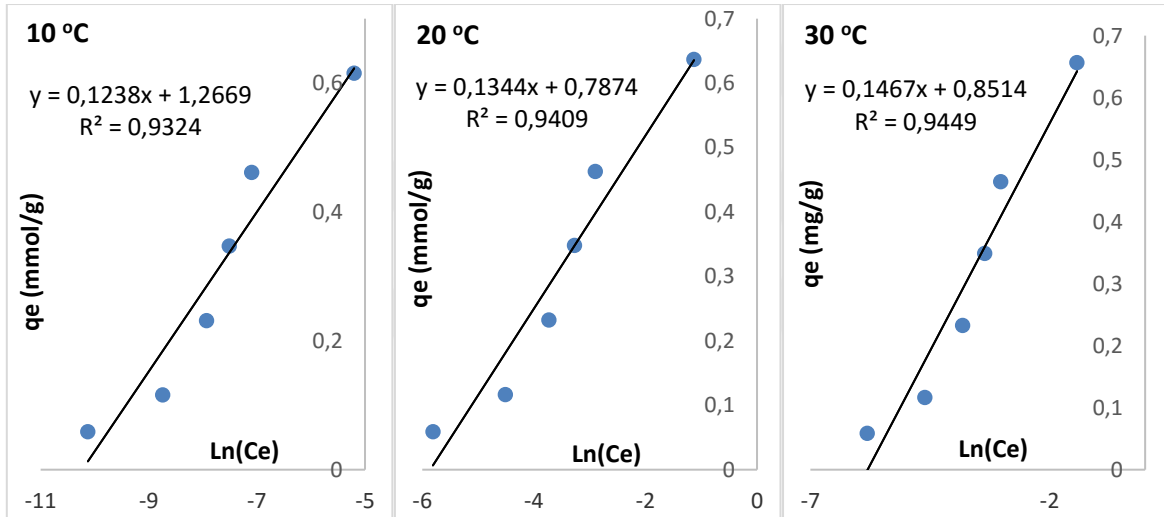
Şekil A.7 PAN nanofibere ait D-R izoterminin grafikleri.



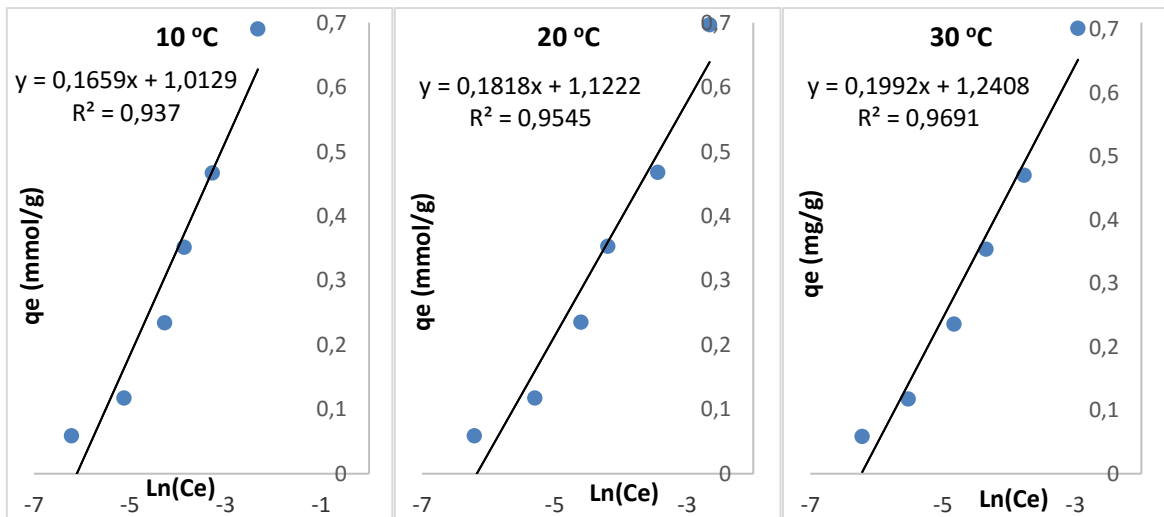
Şekil A.8 PANİ nanofibere ait DR izoterminin grafikleri.



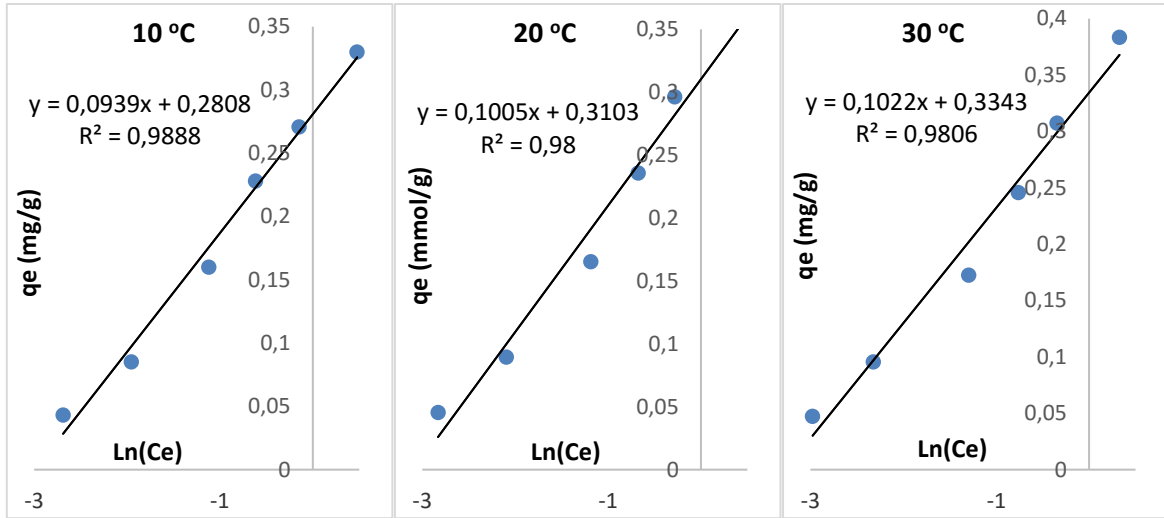
Şekil A.9 PU nanofibere ait DR izoterminin grafikleri.



Şekil A.10 PAN nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri.



Şekil A.11 PANİ nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri.



Şekil A.12 PU nanofibere ait Temkin izoterminin grafikleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Levent KILIÇ
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.11.1978 BURSA
E-posta : levent162343@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği