



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SENTETİK REÇİNELER İLE SULARDA
BULUNAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİNDE
FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİN
UYGULANMASI**

Sevtap KARAKURT

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Ekim-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sevtap KARAKURT tarafından hazırlanan “Sentetik Reçineler ile Sularda Bulunan Arseniğin Giderilmesinde Fizikokimyasal Parametrelerin Uygulanması” adlı tez çalışması 05/10/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof.Dr. Sabri ALPAYDIN

Danışman

Prof.Dr. Erol PEHLİVAN

Üye

Doç.Dr Serpil EDEBALI

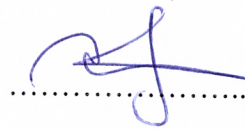
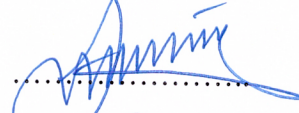
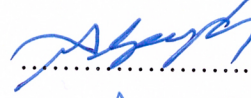
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN

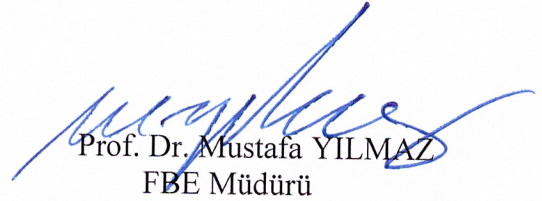
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16201109 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.


Sevtap KARAKURT

Tarih: 26.10.2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SENTETİK REÇİNELER İLE SULARDA BULUNAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİNDE FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİN UYGULANMASI

Sevtap KARAKURT

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Erol PEHLİVAN

2018, 131 Sayfa

Jüri

Prof. Erol PEHLİVAN

Prof. Sabri ALPAYDIN

Doç. Serpil EDEBALI

Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN

Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ

Arsenik, yer kabuğunda doğal olarak bulunabildiği gibi endüstriyel faaliyetler sonucunda da açığa çıkabilen bir elementtir. Organik veya inorganik formlarda rastlanan arseniğin inorganik formları çok daha zararlıdır. İnorganik formdaki arsenit veya arsenat bileşikleri kayalardan çözünerek veya volkanik faaliyetler sonucunda yeraltı sularına ve sonrasında yüzey sularına karışabilmektedir. Ayrıca, pestisitler ve ahşap koruyucu malzemelerin üretimi ve madencilik faaliyetleri sulara arsenik salınımına neden olmaktadır. Gıdalar ve içmesuları vasıtasıyla arsenik vücuda alınmakta ve bu aşamada toksik etki oluşturmaktadır.

İnsani tüketim amaçlı sular kapsamında, sularda bulunan ağır metal konsantrasyonlarının belli limit değerlerin altında olması gerekmektedir. Arsenik için bu limit değeri 10 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu sebeple, içme suyu amaçlı kullanılan sularda arsenik değeri yüksek ise, belli giderim yöntemleri kullanılarak bu değerlerin kabul edilebilir değerlere çekilmesi gerekmektedir. Bu tezde çalışılan iyon değişim metodu, etkin giderim verimi ve uygulama kolaylığından dolayı tercih edilen bir arsenik giderim metodudur.

Bu tezin amacı, sentetik sulardan yüksek arsenik konsantrasyonunu düşürmek amacıyla sentetik reçinelerin kullanılması ve arsenik giderimine reaksiyon süresinin, pH'ın, başlangıç arsenik konsantrasyonunun ve kullanılan iyon değişim reçinesi miktarının etkisini araştırmaktır. Sularda anyonik formda bulunan arseniğin giderimi amacıyla, Purolite A400 ve Lewatit Monoplus M600 kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri ve Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Selion ASR3300FG ve Lewatit Sybron Ionac SR7 zayıf bazik anyon değişim reçineleri çalışılmıştır. Arsenik giderim miktarının artırılması için tezde Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin

modifikasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde denge ve kinetik parametreler çıkarılmıştır. Temas süresinin arsenik sorpsiyonuna etkisi için yalancı-birinci ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemleri uygulanmış ve prosesin kinetiği incelenmiştir. Sorpsiyona pH, başlangıç arsenik konsantrasyonu ve iyon değişim reçinelerinin miktarı gibi parametrelerin giderim üzerindeki etkileri değerlendirilerek Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermi çıkarılarak reçineler için sorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Belirlenen optimum iyon değişim reçinesi miktarı, arsenik içerdiği bilinen Aksaray Bölgesine ait bir yüzey suyu numunesine uygulanmış ve suda bulunan farklı iyonların ve matriks etkisinden dolayı arsenik giderim oranlarında düşüş gözlenmiştir.

Çalışılan altı adet anyon değişim reçinesinden adsorpsiyon kapasitesi düşük olan ikisi (Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64) seçilerek bunların önce demirin arseniği bağlama özelliğinden dolayı $FeCl_3$ ile modifikasyonu çalışılmıştır. Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri iki aktif amin grubu bulundurmasından dolayı lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş ve lizin aminoasidi ile modifikasyonun $FeCl_3$ modifikasyonuna göre daha yüksek giderim oranları verdiği bulunmuştur. Lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyonuna temas süresi etkisi incelenmiş ve proses kinetiği yalancı-birinci ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerine göre değerlendirilmiştir. Lizin ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyonuna başlangıç arsenik konsantrasyonu ve reçine miktarının etkisi incelenmiş ve Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermi çıkarılarak sorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Lizin ile modifikasyon sonrası, modifiye Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin optimum miktarında aynı şartlardaki modifiye edilmemiş reçinelere kıyasla düşüş belirlenmiş olup modifikasyon yapılan reçinelerde daha düşük bir dozajlama miktarı gerektiği ortaya konmuştur.

Son olarak, yapılan hücre kültürü çalışmasının ilk aşamasında, 100 $\mu g/L$ 'lik arsenik çözeltisi, Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri ile ve lizin ile modifiye edilen Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri ile muamele edilerek suyun emiliminin gerçekleştiği kolon hücresine uygulanmıştır. Hücre kültürü çalışmasının ikinci aşamasında 100 $\mu g/L$ 'lik arsenik çözeltisi, demir oksit hidroksitli ve demir oksitli Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçineleri ile ve lizin ile modifiye edilen Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçineleri ile muamele edilerek kolon hücresine uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda, lizin aminoasidi ile modifikasyonun hücre canlılığını daha uzun süre koruduğunu ve toksisitede azalmaya sebep olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, Hücre kültürü, İyon değişimi, İzoterm, Kinetik, Modifikasyon,

ABSTRACT

Ph.D THESIS

APPLICATION OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON REMOVAL OF ARSENIC IN WATER BY USING SYNTHETIC RESINS

Sevtap KARAKURT

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Erol PEHLİVAN

Year, 131 Pages

Jury

Prof. Erol PEHLİVAN

Prof. Sabri ALPAYDIN

Assoc. Prof. Serpil EDEBALI

Asst. Prof. Türkan ALTUN

Asst. Prof. Fatih DURMAZ

Arsenic is an element that can reveal as a result of industrial activities besides being naturally present in earth crust. Arsenic can be met in organic or inorganic forms, whose inorganic forms are much more hazardous. Inorganic arsenite or arsenate compounds mix with underground waters by dissolution from rocks or by volcanic activities and later mix with surface waters. Furthermore, productions of pesticides and wood preservatives and mining activities cause arsenic release. Through foods and drinking waters, arsenic is ingested and at this stage it presents toxic effect.

Within the scope of water intended for human consumption, trace metal concentration in water must be provided below a limit value. For arsenic, this limit value was determined to be 10 µg/L. For that reason, if the arsenic concentration is high in water that is intended for drinking water, this concentration must be declined to acceptable limits by using several removal methods. Ion exchange method that is the subject of this thesis is a preferred arsenic removal method because of its effective removal rate and ease of application.

The aim of this thesis is the utilization of synthetic resins for decreasing this high concentration of arsenic in synthetic waters and determination of the effects of reaction time, pH, initial arsenic concentration and amount of ion exchange resin on arsenic removal. In order to remove arsenic that exist in anionic form in waters strongly basic anion exchange resins Purolite A400 and Lewatit Monoplus M600, and weakly basic anion exchange resins Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Selion ASR3300FG and Lewatit Sybron Ionac SR7 were studied. In order to increase the arsenic removal rates Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64 resins were modified. During the adsorption experiments, equilibrium and kinetic parameters were calculated. The process kinetics

was investigated by the application of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic equations. The effects of the parameters like pH, initial arsenic concentration and ion exchange resin amount on the removal were investigated and by working on Freundlich and Langmuir sorption isotherms, sorption parameter for these systems were determined. The determined optimum ion exchange resin amounts were applied to a surface water at Aksaray region that is known to have high arsenic and because of the matrix effect decreases in removal rates were observed.

Two of the six anion exchange resins with low adsorption capacities (Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64) were selected firstly for modification with FeCl_3 because of the arsenic binding property of iron. Later Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64 resins were modified with lysine aminoacid which contains two active amine groups and it was found that modification with lysine aminoacid gave higher removal rates when compared with modification with FeCl_3 . The effect of contact time on arsenic sorption of lysine modified resins were investigated and the process kinetics were evaluated according to pseudo-first order and pseudo-second order kinetic equations. The effects of initial arsenic concentration and resin amount on arsenic sorption of lysine modified resins were investigated and the sorption parameters were determined by working on Freundlich and Langmuir sorption isotherms. Further to modification with lysine, decreases in optimum resin amount of modified Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64 resins were determined when compared with unmodified resins, eventually it was proven that less amount of dosing is required at the end of modification.

Finally, by the first stage of cell culture study, 100 $\mu\text{g/L}$ arsenic solution was treated with Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64 resins and lysine modified Purolite A400 and Lewatit Monoplus MP64 resins and applied to the colon cell that is the area of absorption of water in the body. At the second stage of the cell culture study, 100 $\mu\text{g/L}$ arsenic solution was treated with Lewatit FO36 and Selion ASRFG3300 resins and lysine modified Lewatit FO36 and Selion ASRFG3300 resins and applied to the colon cell. At the end of the studies, it was proven that modification with lysine keeps the cell viability longer and causes a decrease in toxicity.

Keywords: Arsenic, Ion exchange, Isotherm, Kinetics, Biomodification

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışmayı BAP 16201109 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarına değerli katkılarda bulunmuş, tez Danışman Hocam Sayın Prof. Erol PEHLİVAN'a şükran ve saygılarımı sunarım. Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN ve Dr. Öğr. Üyesi Fatih DURMAZ'a tez sürecinde yol gösterdikleri ve destek oldukları için teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Doktora tezimin incelenmesinde ve doktora tez savunmasında değerli katkılarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Sabri ALPAYDIN ve Doç. Serpil EDABALI'ye de teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam boyunca manevi ve teknik desteklerini esirgemeyen eşim Doç. Serdar KARAKURT'a ve hayatımda var oldukları için oğullarım Alp Eren ve Oğuz Berk'e teşekkürlerimi sunarım.

**Sevtap KARAKURT
KONYA-2018**

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Arseniğin Genel Özellikleri	1
1.2. Arseniğin İçme Sularından Giderimi	4
1.2.1. İyon değişim reçineleri ile kontaminant giderimi	9
1.3. Adsorpsiyon İzotermi	12
1.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	13
1.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	14
1.3.3. Dubinin-Raduskovich Adsorpsiyon İzotermi	15
1.3.4. Scatchard Adsorpsiyon İzotermi	16
1.4. Adsorpsiyon Kinetiği	16
1.4.1. Yalancı-birinci Derece Kinetik	16
1.4.2. Yalancı-ikinci Derece Kinetik	17
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	24
3.1.1. İyon Değişim Reçineleri	24
3.1.2. İyon Değişim Reçinelerinin Titrasyon Eğrileri.....	27
3.1.3. Kimyasal Maddeler	27
3.1.4. Kullanılan Cihazlar	28
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması	28
3.3. İyon Değişim Reçineleriyle Arsenik Sorpsiyonu Çalışmaları	28
3.3.1. Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	28
3.3.2. Arsenik Sorpsiyonuna pH'ın Etkisi	29
3.3.3. Arsenik Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi	29
3.3.4. Arsenik Sorpsiyonuna İyon Değişim Reçinesi Miktarının Etkisi.....	30

3.3.5. Optimum İyon Değişim Reçinesi Miktarının Gerçek Bir Yüzey Suyuna Uygulanması	30
3.3.6. ICP-MS Cihazı ile Arsenik Tayini	31
3.4. İyon Değişim Reçinelerinin Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi	32
3.4.1. İyon Değişim Reçinelerinin FeCl ₃ ile Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi	32
3.4.1.3. FeCl ₃ ile Modifiye Edilmiş Reçinelerin Titrasyon Eğrileri.....	32
3.4.2. İyon Değişim Reçinelerinin Aminoasit ile Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi	33
3.4.2.3. Aminoasit ile Modifiye Edilmiş Reçinelerin Titrasyon Eğrileri	34
3.5. Hücre kültürü Çalışmaları	35
3.5.1. Hücre Kültürü Şartları.....	35
3.5.2. Hücre Çözdürme	36
3.5.3. Hücre Hatlarının Alt Kültürü	36
3.5.4. Hücrenin Dondurulması.....	37
3.5.5. Hücre Kültüründe Arsenik Çalışmaları.....	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	39
4.1. İyon Değişim Reçinelerinin Kimyasal Yapı Analizleri	39
4.1.1. FTIR Analiz Sonuçları	39
4.1.2. SEM Analiz Sonuçları	43
4.1.3. Titrasyon eğrileri.....	43
4.2. Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	44
4.3. Arsenik Sorpsiyonuna pH'ın Etkisi	48
4.4. Arsenik Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi	50
4.5. Arsenik Sorpsiyonuna İyon Değişim Reçinesi Miktarının Etkisi.....	54
4.6. Optimum iyon değişim reçine miktarının yüzey suyuna uygulanması.....	56
4.7. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin Karakterizasyonu	59
4.7.1. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin FTIR Analizleri.....	59
4.7.2. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin SEM Analizleri	63
4.8. İyon Değişim Reçinelerinin Modifikasyonu	64
4.8.1. İyon Değişim Reçinelerinin FeCl ₃ ile Modifikasyonu.....	64
4.8.2. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin Aminoasidi ile Modifikasyonu.....	71

4.8.2.3. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin ile Modifikasyonu Sonrası Titrasyon Eğrileri	78
4.9. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	79
4.10. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi	82
4.11. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Optimum Reçine Miktarının Belirlenmesi	84
4.12. Hücre Kültürü Sonuçları	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

APHA: American Public Health Organisation, Amerikan Halk Sağlığı Örgütü

ASTM: American Society for Testing and Materials, Amerikan Malzeme ve Test Derneği

AWWA: American Water Works Association, Amerikan Su İşleri Derneği

b: adsorbatın adsorbana karşı gösterdiği seçicilik derecesi (hacim/adsorbatın kütlesi)

C₀: Başlangıç konsantrasyonu (mg adsorbat/L)

C_e: Denge konsantrasyonu (mg adsorbat/L)

DMAA: Dimetil arsenik asidi

DMSO: Dimetilsülfoksit

FBS: Fötal sığır serumu

FTIR: Fourier Transform InfraRed Spectroscopy, Fourier Dönüşümlü İnfraRed Spektroskopisi

IC₅₀: %50 inhibitör konsantrasyonu

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi

k: Adsorban kapasitesi (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi)

k₁: yalancı-birinci derece kinetik modeli hız sabiti (1/dakika)

k₂: yalancı-ikinci derece kinetik modeli hız sabiti (g/mg.dakika)

Lewatit FO36-AA: Lizin aminoasidi ile modifiye edilen Lewatit FO36 reçenesi

Lewatit Monoplus MP64-AA: Lizin aminoasidi ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64 reçinesi

Lewatit Monoplus MP64-FeCl₃: FeCl₃ ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64 reçinesi

MMAA: Monometil arsenik asidi

n: Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti (adsorbanın kütlesi/hacim)

PBS: Fosfat tamponlu salin

Purolite A400-AA: Lizin aminoasidi ile modifiye edilen Purolite A400 reçinesi

Purolite A400-FeCl₃: FeCl₃ ile modifiye edilen Purolite A400 reçinesi

q_e: adsorpsiyon yoğunluğu (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi)

Q_o: adsorbat için adsorbanın maksimum kapasitesi

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg adsorban/g adsorbat)

R²: Korelasyon katsayısı

R_L: Dağılma sabiti

Selion ASRFG3300-AA: Lizin aminoasidi ile modifiye edilen Selion ASRFG3300 reçinesi

SEM: Scanning Electron Microscopy, Taramalı Elektron Mikroskobu

USEPA: United States Environmental Protection Agency, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı

V: Çözelti hacmi, L

W: Reçine kütlesi, g

WEF: Water Environment Federation, Su Çevre Federasyonu

WHO: World Health Organisation, Dünya Sağlık Örgütü

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1 Membran proseslerinin sınıflandırması	8
Tablo 3.1 Anyon değişim reçinelerinin özellikleri	25
Tablo 3.2 Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri için hücre kültürü çözelti tablosu	38
Tablo 3.3 Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçineleri için hücre kültürü çözelti tablosu	38
Tablo 4.1 Kısaltılmış organik grup frekansları tablosu	39
Tablo 4.2 İyon değişim reçinelerinin bağ ve frekansları	42
Tablo 4.3 İyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci-derece kinetik ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri parametreleri	47
Tablo 4.4 İyon değişim reçinelerinin optimum pH değerleri	50
Tablo 4.5 Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard izoterm katsayıları.....	52
Tablo 4.6 Başlangıç arsenik konsantrasyonları ve buna karşılık gelen Q_0 değerleri.....	54
Tablo 4.7 Optimum reçine miktarları ve sorpsiyon yüzdeleri	56
Tablo 4.8 Yüzey suyunun anyon analiz sonuçları	59
Tablo 4.9 Yüzey suyunun arsenik giderimi sonrası yapılan anyon analiz sonuçları	59
Tablo 4.10 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu sonrası bağ ve frekansları...	62
Tablo 4.11 İyon değişim reçinelerinin $FeCl_3$ modifikasyonu sonrası bağ ve frekansları	69
Tablo 4.12 Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin $FeCl_3$ ve lizin amino asidi ile modifikasyon sonrası arsenik giderimleri	74
Tablo 4.13 Lizin aminoasidinin bağ ve frekansları	75
Tablo 4.14 İyon değişim reçinelerinin lizin modifikasyonu sonrası ve lizin modifiye reçinelerin arsenik sorpsiyonu sonrası bağ ve frekansları	77
Tablo 4.15 Lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetik ve yalancı-ikinci derece kinetik modelleri parametreleri	81
Tablo 4.16 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard izoterm katsayıları.....	83
Tablo 4.17 Optimum lizin modifiye reçine miktarları ve sorpsiyon yüzdeleri	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 (A) Kuvvetli asidik sülfonatlı polistiren katyon değişim reçinesi (B) Kuvvetli bazik kuaterner aminli anyon değişim reçinesi.....	10
Şekil 1.2 Polistiren reçinelerin görüntüsü.....	11
Şekil 1.3 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyon mekanizması.....	12
Şekil 2.1 Lewatit FO36 reçinesinin demir oksit-hidroksit grubunun arsenik etkileşimi	19
Şekil 3.1 Anyon değişim reçinelerinin fiziksel görünüşleri. a)Lewatit Monoplus M600, b)Purolite A400, c)Lewatit Monoplus MP64, d)Lewatit Sybron Ionac SR7, e)Lewatit FO 36 ve f)Selion ASR3300FG	24
Şekil 3.2 a)Purolite A400'ün kimyasal yapısı, b)Lewatit FO36'nın kimyasal yapısı ..	25
Şekil 3.3 Perkin Elmer 100 FT-IR spektrofotometre (ATR)	26
Şekil 3.4 Jeol model 2300 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
Şekil 3.5 Dionex ICS-1000 model iyon kromatografi cihazı	30
Şekil 3.6 Agilent 7500a model ICP-MS cihazı.....	31
Şekil 3.7 Lizin amino asidinin yapısı.....	33
Şekil 3.8 İnsan Kolon Hücresi SW-620'nin morfolojisi.....	36
Şekil 4.1 Purolite A400 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü.....	39
Şekil 4.2 Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü	39
Şekil 4.3 Lewatit FO36 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü	40
Şekil 4.4 SELION ASR3300FG iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü	40
Şekil 4.5 Lewatit Monoplus M600 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü	41
Şekil 4.6 Lewatit Sybron Ionac SR7 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü.....	41
Şekil 4.7 İyon değişim reçinelerinin SEM görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) SELION ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7.....	43
Şekil 4.8 İyon değişim reçinelerinin titrasyon eğrileri	44
Şekil 4.9 Arsenik sorpsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi.....	45
Şekil 4.10 İyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetik grafikleri	46
Şekil 4.11 İyon değişim reçinelerinin yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.....	46
Şekil 4.12 İyon değişim reçinelerinin pH'a göre değişim grafikleri	48
Şekil 4.13 Arsenik türlerinin pH'a göre dağılım yüzdesi. a) As(V), b) As(III))	49
Şekil 4.14 İyon değişim reçineleriyle arsenik sorpsiyonu	51

Şekil 4.15 Arsenik sorpsiyonuna iyon değişim reçine miktarının etkisi	55
Şekil 4.16 Aksaray yöresi su kütleleri haritası	56
Şekil 4.17 100 µg/L'lik çözelti ve yüzey suyu numunelerinde arsenik sorpsiyonu. a)Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) Selion ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7.	57
Şekil 4.18 İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü	60
Şekil 4.19 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü.....	60
Şekil 4.20 İyon değişim reçinesi Lewatit FO36'nın arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü	61
Şekil 4.21 İyon değişim reçinesi SELION ASR3300FG'nin arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü.....	61
Şekil 4.22 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus M600'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü.....	62
Şekil 4.23 İyon değişim reçinesi Lewatit Sybron Ionac SR7' nin arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü	62
Şekil 4.24 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) SELION ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7.	64
Şekil 4.25 Reçinelerin FeCl ₃ ile modifikasyon öncesi ve sonrası görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64	65
Şekil 4.26 a) Demirli aktif karbonun sentez reaksiyonu, b) Çift değerlikli komposit reçinenin glifosat sorpsiyon mekanizması.....	66
Şekil 4.27 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl ₃ ile modifikasyonu sonucu 100µg/L'lik çözeltideki arsenik sorpsiyonundaki değişim... 67	67
Şekil 4.28 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl ₃ ile modifikasyonu sonucu yüzey suyundaki arsenik sorpsiyonundaki değişim	67
Şekil 4.29 İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün FeCl ₃ modifikasyonu sonrası FTIR görüntüsü	69
Şekil 4.30 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl ₃ modifikasyonu sonrası FTIR görüntüsü	70
Şekil 4.31 İyon değişim reçinelerinin FeCl ₃ ile modifikasyonu sonrası titrasyon eğrileri.....	70

Şekil 4.32 Diol silika bileşiğine lizin immobilize edilmesi reaksiyonu	71
Şekil 4.33 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifikasyon mekanizması	72
Şekil 4.34 Lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyon mekanizması	72
Şekil 4.35 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün lizin ile modifikasyonu sonucu 100 µg/L'lik çözeltideki arsenik sorpsiyonundaki değişim	73
Şekil 4.36 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün lizin ile modifikasyonu sonucu yüzey suyundaki arsenik sorpsiyonundaki değişim	73
Şekil 4.37 Lizin aminoasidi FTIR analizler	75
Şekil 4.38 İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün orjinal hali, lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki hali ve lizin ile modifiye edilip arsenik tutturulduktan sonraki halinin FTIR analizleri	76
Şekil 4.39 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün orjinal hali, lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki hali ve lizin ile modifiye edilip arsenik tutturulduktan sonraki halinin FTIR analizleri	77
Şekil 4.40 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki SEM analizleri; a) Purolite A400-AA, b) Lewatit Monoplus MP64-AA	78
Şekil 4.41 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifikasyon sonrası titrasyon eğrileri	79
Şekil 4.42 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyonunun zamana göre değişimi	80
Şekil 4.43 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin yalancı-birinci derece kinetik modeli	81
Şekil 4.44 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin yalancı-ikinci derece kinetik modeli ..	81
Şekil 4.45 Lizin ile modifiye iyon değişim reçineleriyle arsenik sorpsiyonu	83
Şekil 4.46 Arsenik sorpsiyonuna modifiye iyon değişim reçine miktarının etkisi	85
Şekil 4.47 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinde IC ₅₀ değerlerinin belirlenmesi	86
Şekil 4.48 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinin proliferasyonu üzerine etkilerinin belirlenmesi	87
Şekil 4.49 İyon değişim reçineleri Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinde IC ₅₀ değerlerinin belirlenmesi	88

Şekil 4.50 İyon değişim reçineleri Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinin proliferasyonu üzerine etkilerinin belirlenmesi. 88



1. GİRİŞ

İnsan hayatının sürdürülebilirliği için en önemli kaynak sudur. Sularda bulunan toksik iyonların giderilmesiyle su içilebilirliğinin artması neticesinde insanlar daha sağlıklı hayat sürdürmektedir. Suların içilebilirliğinin artırılması ise temelde suların insan sağlığına zararlı ve toksik maddelerden arıtılması sayesinde olmaktadır. Gerek doğal olaylar sonucu, gerekse antropojenik kökenli olarak içme sularına karışan toksik maddeler, farklı yöntemlerden faydalanılarak içme suyu kaynaklarından giderilmektedir. Yerkabuğundaki elementler arasında 20. sırada olarak en bol miktarda bulunan eser element arseniktir (As). Arsenik, tüm yaşam formları için oldukça toksik olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından grup 1 sınıfa giren kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle içme ve yüzey sularından As'nin uzaklaştırılması büyük bir önem arz etmektedir.

1.1. Arseniğin Genel Özellikleri

Metal ve ametal özelliklere sahip bir element olan arsenik, periyodik cetvelin 5A grubunda yer almaktadır. Arseniğin üç tane allotropu vardır. Kararlı özelliği ile bilinen gri arsenik metalik halde bulunurken, uçucu olan sarı arsenik ametal halde bulunur. Siyah arsenik amorf halde olup arsenin ısı ile bozulmasından elde edilir (Sukhoruchkin ve Soroko, 2009).

Arsenik, doğada arsin olarak gaz formunda bulunmanın yanısıra organik veya inorganik formda bulunabilir (Smith ve ark., 1998; Argos ve ark., 2011). Organik arsenik bileşikleri kabuklu deniz canlılarında monometil arsenik asidi (MMAA) ve dimetil arsenik asidi (DMAA) şeklinde bulunurken, inorganik arsenik bileşikleri sularda çoğunlukla serbest halde bulunmayıp -3, 0, +3 ve +5 değerlikli olarak ve sülfür, oksijen veya demirle bileşik halinde bulunur (Toröz ve ark., 2013; Yamaguchi ve ark., 2014). İnorganik arsenik türleri, organik arsenik bileşiklerinden 100 kat daha toksiktir. İnorganik arsenik, yeraltı sularında oksijenle birleşerek baskın olarak arsenit (+3 değerlikli) formunda ve yüzey sularında baskın olarak arsenat (+5 değerlikli) formunda bulunur. Baskın arsenit formları H_3AsO_3 iken, arsenat formları $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ 'dir (Clifford ve Lin, 1995; Sharma ve ark., 2014). Arsenit, arsenattan çok daha toksiktir (Rice ve ark., 2012). İnsanların inorganik arseniğe maruz kalmalarındaki temel neden içmesuları vasıtasıyla olmasıdır. Arsenit, düşük bir pH değerindeki bir sulu ortamda

(derin yeraltı suları), arsenat türleri ise düşük pH'da okside olmuş bir ortamda (sığ yeraltı suları) baskındır (Abdallah ve Gagnon, 2009; Bundschuh ve ark., 2012; Jackson ve ark., 2012).

Arsenik, kraliyet aileleri ve asiller tarafından renk, koku veya tat belirtisi olmadığı için ve doğada yaygın bulunuşu nedeniyle popülerite kazanmış ve kralların zehri (poison of kings) ve zehirlerin kralı (king of poisons) isimleri ile anılmaya başlanmıştır (Mead, 2005). Arsenik ilk olarak 1. yüzyılda (M.S.55) üvey kardeşi Britannicus'u öldürerek Roma imparatoru olmak isteyen Nero'nun mahkemesinde bir fizikçi tarafından zehir olarak belgelenmiştir (Parascandola, 2011). Fransız bilim adamları, Napoleon'un yıllar sonra yapılan saç analizine dayanarak Fransız ve İngiliz suikastçiler tarafından arsenikle zehirlendiğini düşünmektedirler (Lugli ve ark., 2011). Arsenik zehirlenmesi olup olmadığını araştırmak için saç ve tırnaklar analizlenmektedir, çünkü arsenik, saç ve tırnaktaki bulunan ve sülfidril (-SH) içeren keratin gibi proteinlere bağlanarak buralarda birikim yapmaktadır.

19. yüzyılda ise kadınlar arsenik tozlarını yüzlerini beyazlatmak için kullanmışlar ve parazitleri yok etmek için de arseniği saçlarına uygulamışlardır (Bentley ve Chasteen, 2002; Saldivar ve Soto, 2009; Frith, 2013). 20. yüzyılın başlarında arseniği kozmetikte kullanmaya devam ettikleri için kazara zehirlenmeler olmuştur. Ayrıca arsenik, 1900'lü yıllarda yeşil renk kaynağı olarak duvar kağıtlarında kullanılan boya pigmentlerinde yer almıştır. Bazı arsenik bileşikleri penisilin icadına kadar frengi hastalığının tedavisinde kullanılmıştır (Islam ve ark., 2005; Scheindlin, 2005). I. Dünya Savaşında Batı Avrupa siperlerinde müttefiklere karşı kullanılmak üzere arsenik bileşikleri olan Lewisite ve Adamsite geliştirilmiştir. Bazı arsenik formları günümüzde uyku hastalığının tedavisinde ve lösemisinin tedavisinde kullanılmaktadır (Vilensky ve Sinish, 2006).

Eser miktarda arsenik sığırcılar, hamsterler, keçi ve tavuklar için gerekli bir besin kaynağıdır (Antunovic ve ark., 2005; Armienta ve ark., 2008; Iavarone ve ark., 2012; Ezedom ve Asagba, 2016). Ancak fazla miktarda kullanımı halinde arsenik zehirlenmesi ortaya çıkmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü'nün (IARC) belirlemelerine göre arsenik deri kanseri, böbrek, mesane, prostat ve karaciğer kanseri gibi farklı kanser türlerine neden olmaktadır (EPA, 2000; Westerhoff, 2006; Gunduz ve ark., 2017). Yüksek oranda vücuda alınan arsenik deri renginde değişikliğe, deri sertleşmesine ve deri kanserine yol açabilir (Dogan ve ark., 2005). Mesane, karaciğer ve böbrek gibi diğer kanser türlerine de neden olabildiği gibi kırmızı kan hücrelerine bağlanarak damar dolaşım bozukluğuna ve sonucunda (kara ayak hastalığı) kangrene neden olmakta,

yüksek tansiyon, kalp rahatsızlığı, karaciğer tahribatı, kansızlık ve şeker hastalığına yol açmaktadır (Westerhoff, 2006; Toröz ve ark., 2013).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nun kılavuzuna göre içme sularındaki arsenik için 50 µg/L olan limit değeri 1993 yılında geçici olarak 10 µg/L'ye düşürülmüştür (Molgora ve ark., 2013; Sahoo ve ark., 2013; Shi ve ark., 2013). USEPA, arseniği A sınıfı kanserojen madde olarak sınıflandırmıştır ve içme sularındaki maksimum değerini 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürmüştür. 23 Ocak 2006 itibariyle tüm suların bu standardı karşılaması gerekmektedir. Türk Standartları Enstitüsünün TS 266 numaralı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular" standardına göre sularda bulunması gereken arsenik konsantrasyonu 10 µg/L'yi geçmemelidir. 2012 yılında yayınlanan "İçmesuyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan suların kalitesine dair yönetmelik"te basit fiziksel ayırma ve dezenfeksiyon ile içilebilir sular için arsenik sınır değeri 10 µg/L iken, 2004 yılında yayınlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"ndeki kıta içi su kaynaklarındaki 1.sınıf sular için sınır değer 20 µg/L'dir.

Arsenik maruziyeti antropojenik kökenli olabileceği gibi doğal kaynaklı da olabilir. Yeryüzündeki arsenik havaya volkanlar aracılığıyla verilmektedir ve bazı derin su kuyularına da yine volkanik küller vasıtasıyla veya jeolojik formasyon ve minerallerin çözünmesiyle bulaşmaktadır (Bhattacharyya ve ark., 2003; Kapaj ve ark., 2006; Kar ve ark., 2006; Nriagu ve ark., 2007; Nath ve ark., 2008; Naidu ve Bhattacharya, 2009; Chatterjee ve ark., 2010). Kayaçlarda en yaygın karşılaşılan arsenik bileşikleri arsenikli pirit ($\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$), arsenopirit (FeAsS), realgar (AsS), orpiment (As_2S_3), kobaltit (CoAsS), nikolit (NiAs) ve skorodittir ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (McKibben ve ark., 2008). İnsan vücuduna temel olarak gıdalar sayesinde girmektedir. Mesleki maruziyetler ise temelde döküm endüstrisi kaynaklı olup mikroelektronik endüstrisinde maruziyette artış görülmüştür. Günümüzde kurşun alaşımı formunda araç akülerinde ve mermi, gülle gibi malzemelerin şekil ve sertliğinin sağlanmasında kullanılmaktadır. Düşük seviyeli arsenik maruziyeti ise ahşap koruyucular, pestisit, herbisit, fungusit ve boyalar aracılığıyla ve arsenikli fosil yakıtların yanması aracılığıyla olmaktadır (Toröz ve ark., 2013).

Sularda arsenik miktarını belirlemek için kullanılan yaygın analitik metotlar EPA, ASTM, APHA, AWWA ve WEF tarafından belirlenmiştir. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" da kabul gören arsenik analiz yöntemleri elektrotermal atomik absorpsiyon metodu, hibrid atomik absorpsiyon metodu, gümüş dietilditiyokarbamat metodu, ICP-OES ve ICP-MS metotlarıdır. ICP-OES ile arsenik

analizlerinde dedeksiyon limiti 50 µg/L iken ICP-MS ile dedeksiyon limitleri 1,4 µg/L'lere kadar inebilmektedir (EPA, 2000).

1.2. Arseniğin İçme Sularından Giderimi

Yukarıda bahsedilen bilgiler ışığında, arsenik miktarı yüksek olan bir su kaynağı içme suyu amaçlı olarak mümkünse hiç kullanılmamalı, eğer yeterli miktarda temiz su kaynağı yoksa karıştırılarak kullanılmalı, eğer bu da mümkün değilse giderim yöntemlerinden faydalanılarak su kaynağı arsenikten arıtılmalıdır. Su kaynaklarının arsenikten giderimi için en yaygın kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme yöntemleri, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran sistemlerdir (Liu ve ark., 2009; Podder ve Majumder, 2016). Kimyasal çöktürme yöntemleri bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılandır (Azimi ve ark., 2017). Kimyasal çöktürme yöntemi, bir çözeltiden katı maddenin ayrışmasına dayanan ve çoğunlukla sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan basit ve etkili bir ayırma tekniğidir. Endüstriyel alanlarda metallerin geri kazanımı amacıyla da sıklıkla kullanılan bir tekniktir (de Mello ve ark., 2018).

Kimyasal çöktürme tekniğinde, ayrılması istenen madde ile reaksiyona girip suda çözünmeyen bir bileşik oluşturabilecek bir reaktif maddenin çözeltiye eklenmesi gerekmektedir. Ancak, stokiyometrik orandan dolayı bu reaktifin miktarı çok yüksektir, bu da yüksek maliyet getirmektedir (Cui ve ark., 2015). Eklenen reaktif maddeyle reaksiyona giren metal iyonları suda çözünmez formda bir bileşik oluşturur ve katı partiküller haline dönüşür. Katı partikülleri biraraya getirmek için yeterli yerçekimi kuvveti ile süspansiyon maddeden ayrılan katı çökelti, sonrasında çökeltme ve/veya filtrasyon kullanılarak üründen ayrılabilir. Fakat yan ürün olarak ortaya çıkan maddelerin miktarının fazla olması ve bunların bertaraf edilmesi ihtiyacı bu yöntemin önemli bir dezavantajıdır. Kimyasal çöktürme tekniğinin en önemli avantajı ise, diğer maddelere müdahale etmeden çok spesifik bileşenlerin ayrılabilmesidir. Dolayısıyla yüksek bir seçicilik derecesi vardır (Harper ve Kingham, 1992; Pal ve ark., 2007).

Sulu çözeltilerden kimyasal çöktürme yöntemiyle arsenik giderimi için kullanılan yaygın reaktifler demir ve alüminyum tuzlarıdır. Alüminyum tuzlarıyla yapılan giderimlerin verimi demir tuzlarıyla yapılanlara göre daha düşük sonuçlar verdiği için demir klorür ve demir sülfatlarla yapılan giderim çalışmalarına daha sık rastlanmaktadır (Jacukowicz-Sobala ve ark., 2015). Demir klorürle çöktürme yapılıyorsa en iyi pH 8'in

altında çalışmaktadır (Naidu ve ark., 1997; Tipping ve ark., 2011). Alüminyumla yapılan çöktürmelerde pH 6-8 arası gibi daha dar bir etkinlik aralığı vardır (Adra ve ark., 2013). Ayrıca arseniğin arsenik (III) sülfid ve kalsiyum arsenat olarak çöktürülmesine dayanan bazı teknikler de sıklıkla uygulanmaktadır. Ancak bu çökeltilerin tamamı kararsız ürünlerdir, bu nedenle de doğrudan bertaraf edilmeleri mümkün olmayıp bertaraf öncesi ek işlemler gerekmektedir (Maiti ve ark., 2010).

Adsorpsiyon terimi Alman fizikçi Heinrich Kayser tarafından 1881 yılında tanımlanmıştır. Adsorpsiyon, sıvı veya katı bir yüzeye iyonların veya moleküllerin bağlanması işlemidir. Gazları veya çözülmüş maddeleri adsorbe etmek için kullanılan katılar adsorban olarak adlandırılırken, adsorbe edilen moleküllere de adsorbat denmektedir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda adsorban yüzeyinde moleküler bir film tabakası oluşur. Adsorpsiyon işlemi absorpsiyon denilen ve bir sıvının katı yüzeyine tamamen nüfuz ettiği emilim işleminden farklıdır. Adsorpsiyon, yüzey bazlı bir işlem iken absorpsiyon malzemenin tüm hacmini içermektedir. Sorpsiyon terimi her iki süreci de kapsayacak şekilde kullanılmaktadır (Foord ve ark., 1980). Adsorpsiyon işlemi, sıvı veya katı fazın yüzeyinde dengelenmemiş kuvvetlerin varlığına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu dengesiz kalan kuvvetler, yüzeyle temas ettiği moleküler türleri çekme ve tutma eğilimindedir. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için, yüzey alanının artışı adsorpsiyon oranını arttırmaktadır. Adsorpsiyon, fiziksel, biyolojik veya kimyasal birçok doğal sistemde bulunduğu gibi aktif karbon, endüstriyel klima, sentetik reçineler gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bailey ve ark., 1999). Kömür madenlerinde kullanılan gaz maskeleri zehirli gazları adsorbe ederek havanın saflaştırılmasını sağlar ve adsorpsiyon prensibine dayanmaktadır. Laboratuvarlarda çalışılan kromatografik analizler temelde adsorpsiyon prensibine dayanmaktadır (Martire ve Boehm, 1987). Adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvveti zayıf van der Waals bağları ile sağlanıyorsa adsorpsiyon işlemine fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir ve ekzotermik bir işlemdir. Adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvveti kimyasal bağlar ile sağlanıyorsa işleme “kimyasal adsorpsiyon” denir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı oluşuma işaret eder, tersinmez ve ekzotermik bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre yavaş ilerleyen bir işlemdir (Aygün ve ark., 2003).

İyon değişimi, çözelti fazı ile katı reçine fazı arasında iyon değiş tokuşuna dayanan ve arıtılacak suyun pH değerine fazlaca bağlı olmayan fiziksel/kimyasal bir prosesdir. İyon değişim prosesinin başarılı olması için reçineler hidroklorik asitle veya

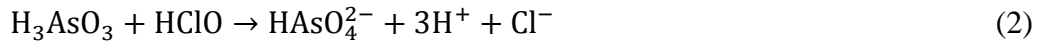
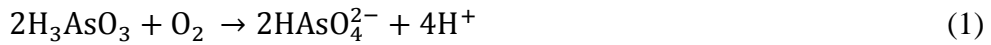
hidroksitlerle önişleme tabi tutulabilirler. Arsenik giderimi için kullanılan iyon değişim sistemleri anyoniktir, çünkü arsenik doğal sularda genelde anyonik formda bulunur (EPA, 2000). Anyon değişim işleminde arsenik iyonları, önişlemeden gelen klorürü veya hidroksiti yerinden ederek onun yerine bağlanırlar. Reçineyi rejenere etmek için derişik tuz çözeltisi kullanılır. İyon değişim reçineleri ticari olarak hazırlanan sentetik materyallerdir ve çoğunlukla arsenit yerine arsenatın gideriminde kullanılırlar. Polimerik reçinelerin birçoğu matriks adı verilen polistirenin divinilbenzenle çapraz bağlanması ile oluşan yapıya sahiptirler. Kovalent bağlarla matrikse bağlanan yüklü fonksiyonel gruplar dört grupta sınıflandırılır. Bunlar, sülfonat gibi fonksiyonel gruplara sahip kuvvetli asidik katyon değişim reçineleri, karboksilat gibi fonksiyonel gruplara sahip zayıf asidik katyon değişim reçineleri, kuaterner amin gibi fonksiyonel gruplara sahip kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri ve tersiyer amin gibi fonksiyonel gruplara sahip zayıf bazik anyon değişim reçineleridir.

Sudaki nitrat ve sülfat gibi diğer anyonların varlığı ve konsantrasyonu, rekabet etkisinden dolayı arsenik gideriminde düşüşe neden olmaktadır (AWWA, 1990). Kolon çalışmalarında, anyon değişim reçineleri kullanılarak arsenik giderim çalışmalarında dikkati çeken diğer bir nokta “chromatographic peaking” denen ve kolon çıkışında arsenik konsantrasyonunun giriş akımındakinden daha yüksek olduğu durumdur. Bu tür bir olayla reçine yatağının ömrünü tamamladığı durumlarda karşılaşılr. Çünkü reçineyle etkileşimi fazla olan numunedeki sülfat anyonları, reçinede tutturulan arsenik ve nitratla yer değişimine girebilir. İyon değişimi kullanılarak yapılan arıtmalarda, karbonat iyonları yeni rejenere edilmiş iyon değişim reçinesine bağlanarak suyun pH değerini düşürebileceğinden dolayı çıkış suyunun pH ayarlaması gerekli olabilir.

Küçük işletmeler için operasyonel şartlarda çalışıldığı durumlarda en pratik giderim yöntemi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ile iyon değişimi birbirine yakın ayırma yöntemleri gibi görünse de iyon değişiminde tersinir bir yer değiştirme varken, adsorpsiyon çoğunlukla tersinir bir işlem değildir ve adsorpsiyonda daha kuvvetli bağlar söz konusudur. Adsorpsiyonla giderimin verimi yüzey alanının büyüklüğüyle bağlantılıdır, yüzey alanı ne kadar yüksekse o kadar çok maddeyi biriktirir. İyon değişim reçinelerinde olduğu gibi, iç yüzey alanı 200-300 m²/g aralığındaki tanecikler halinde, alüminyum oksit (Al₂O₃) granülü şeklinde aktif alüminalar ticari olarak temin edilebilir ve en iyi alüminyum yüzeylerinin protonlandığı hafif asidik ortam olan pH 5,5-6 aralığında çalışırlar ve membranlı sistemlere göre daha az masraflı, iyon değişimli sistemlere göre giderim hızı daha yavaştır. Rejenereasyon ve pH ayarlaması için sülfirik

asit ve sodyum hidroksit gibi zararlı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu sebeple bu zararlı kimyasalların depolanması fazladan maliyet ve eğitimli personel gerektirmektedir. Sudaki sülfat ve klorür varlığının adsorpsiyonun arsenik giderim kapasitesini düşürdüğü belirlenmiştir ancak bu düşüş iyon değişim reçinelerindeki kadar etkili değildir.

Adsorpsiyon, iyon değişimi ve çöktürme proseslerinde arsenik iyonlarının negatif yüklü olması giderim kapasitesini artırmaktadır. Doğal sulardaki pH aralığı olan 6-9 arasında arsenitin net moleküler yükü nötral olduğu için giderimi kolay değildir. Halbuki doğal sulardaki düşük pH aralığında arsenatın net moleküler yükü negatif (-1 veya -2) olduğu için arsenatın bu teknolojilerle giderimi mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon, iyon değişimi ve çöktürme proseslerinde, arsenik giderim oranını artırmak için, arsenitin arsenata önoksitlemesi kritik önem taşımaktadır. Oksitleme amacıyla ozon, serbest klor, hipoklorit, permanganat, manganoksit ve hidrojen peroksit kullanılabilir. Permanganat etkili bir oksidandır ancak suya verdiği istenmeyen renk ancak kum filtreleri ile giderilebilmektedir. Klor hızlı ve etkili bir oksidandır ancak organik maddelerle reaksiyonu sonucu yan ürün olarak toksik trihalometanlar oluşmaktadır (Huling ve ark., 2017). Mohanty (2017) ozon, hipoklorit ve permanganat kullanılarak arsenitin arsenata oksitlenme mekanizmaları sırasıyla aşağıdaki şekilde belirtmiştir:



Membranlar, uygulanan itici kuvvet yardımıyla sulu çözeltilerdeki kontaminasyonları boyut farklılığından faydalanarak çözeltiden ayırabilen ince ve gözenekli malzemelerdir (Ersoz ve ark., 1995). Membran teknolojisi seçici geçirgen zarların varlığına dayanan bir tekniktir. İlk olarak tuzsuzlaştırma işlemleri için kullanılmaya başlanmış ancak zaman içinde gıda teknolojisi, biyoteknoloji alanında yapay böbrek ve yapay akciğer gibi tıbbi uygulamalarda ve ilaç endüstrilerinde kullanıldığı gibi içmesularından ve atıksulardan mikrokirleticilerin ve doğal organik maddelerin giderilmesi amacıyla değerlendirilen bir tekniktir (Homaeigohar ve Elbahri, 2017; Yan ve ark., 2017). Membranla giderim fiziksel bir giderim yöntemidir. Madde transferini sağlayan yüksek basınç, konsantrasyon farkı veya elektrik potansiyeli uygulamaları ile akış sağlanmaktadır. Membran seçici olarak bazı maddeleri tutarken suyun akışına izin veren bir filtre şeklinde çalışmaktadır. Membranla giderim yönteminin en önemli

avantajlarından biri kimyasal madde eklenmeden çalışan bir sistem olmasıdır (Wang ve ark., 2011; Elguera ve ark., 2013).

Su arıtma amaçlı sentetik organik polimer malzemelerden yapılmış farklı membranlar kullanılmaktadır. Seramik veya metaller gibi inorganik malzemelerden hazırlanan membranlar da vardır ancak bunlar yüksek maliyet ve kırılabilirlik gibi dezavantajlar getirdiği için yaygın bir kullanım alanı bulamamışlardır. Büyük partiküller için daha düşük basınç farkı gerektiren mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon kullanılırken, tuzların giderimi için daha yüksek basınç farkı gerektiren nanofiltrasyon ve ters ozmoz kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon ve ters ozmozda ayırma difüzyon ile gerçekleşmektedir. En büyük gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyonla giderim sistemiyle kum, silt, kil gibi parçacıklara ek olarak alg ve bakteri gibi mikroorganizmalar giderilebilirken ultrafiltrasyon ayrıca virüslerin gideriminde de etkilidir. Diğer bir gözenekli membran türü olan nanofiltrasyonla giderim sistemleri virüslere karşı neredeyse tamamen etkiliyken, çoğu organik kirletici maddeyi giderip sudaki sertliği azaltabilir. Gözeneksiz ters ozmoz sistemleri ise hemen hemen tüm inorganik kirletici maddeleri ve en küçük organik moleküllerin giderimini sağlayan membranlardır (Figoli ve ark., 2012; Lilley, 2012; Abejon ve ark., 2015; Song ve ark., 2015). Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda daha yüksek gözenek hacimleri ve 10-30 psi aralığındaki düşük basınçlarla çalışılırken, nanofiltrasyon ve ters ozmozda sıkı gözenek hacimleri ve 75-250 psi aralığındaki yüksek basınçlarla çalışılmaktadır (Al Abdulgader ve ark., 2013; Cartwright, 2013). Tablo 1.1’de çözünen madde boyutuna göre kullanılması gereken membran prosesleri verilmiştir.

Tablo 1.1 Membran proseslerinin sınıflandırması (Toröz ve ark., 2013)

Membran proses	Uygulanabilir partiküllerin ve Çözünen madde boyut aralığı, μm
Mikrofiltrasyon	0,1-10
Ultrafiltrasyon	0,005-0,1
Nanofiltrasyon	0,001-0,005
Ters ozmoz	<0,001

Membranlı sistemlerde bakım işlemleri zor değildir, en çok karşılaşılan problemler membranlarda sızma ve kirlenmedir ancak bazı durumlarda membranın değiştirilmesi gerekebilir, bu da fazladan maliyet getirmektedir. Uygun önlemler uygulansa bile, membran filtrasyonlarda karşılaşılan membran kirlenmesi kaçınılmaz bir

durumdur. Membran kirlenmesinin yaşanma süresi besleme suyunun kalitesine, membran tipine ve malzemesine ve proses tasarımına göre değişebilmektedir (Belkacem ve ark., 2009). Kirlenen membranı temizlemek için ileri yıkama, geri yıkama, hava ile temizleme veya kimyasal ile temizleme veya bunların kombinasyonu yöntemlerine başvurulabilmektedir (Peleka ve ark., 2006).

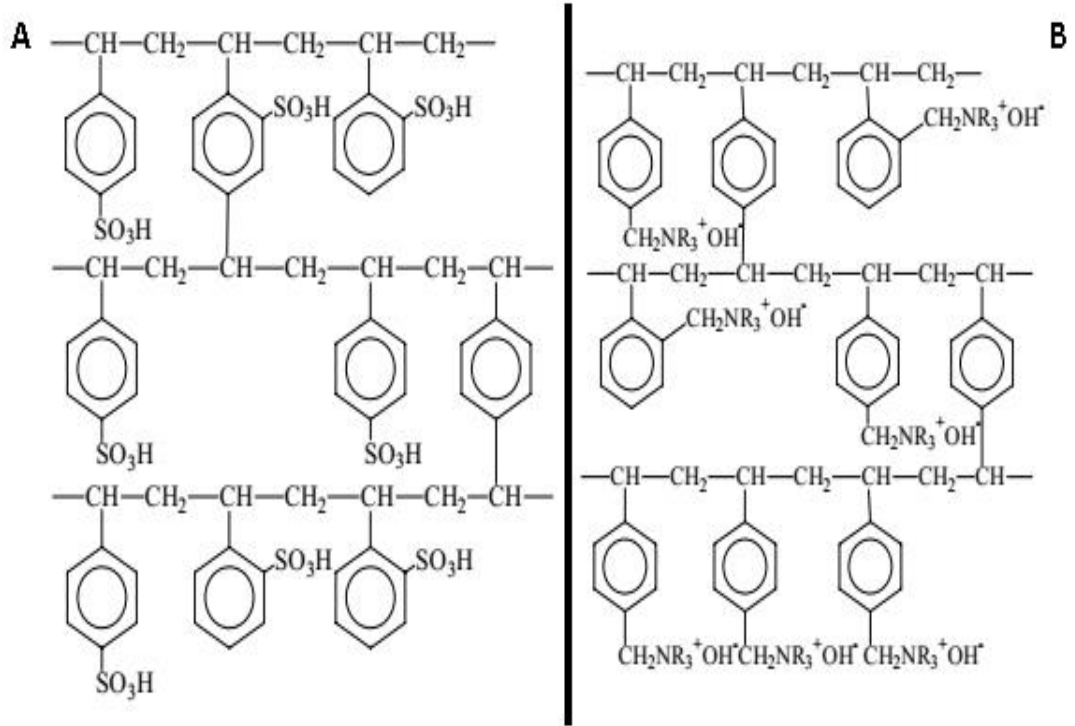
Arsenik giderimi için kullanılan membran metotları, gözenek boyutlarının da “metal iyonu” boyutu olarak işaret ettiği ters ozmoz ve nanofiltrasyondur. Giderim oranları yüksektir ancak maliyetleri fazladır. Özellikle ters osmozla giderim yapılan sistemlerde, arıtılmış suda insanlar için gerekli mikrobelerin ve minerallerin de sudan uzaklaştırılmış olması mümkün olabilmektedir (Nicomel ve ark., 2016).

1.2.1. İyon değişim reçineleri ile kontaminant giderimi

İyon değiştirici reçineler, polimer içindeki iyonları, içlerinden geçen bir çözültideki iyonlarla değiş tokuş edebilen polimerlerdir (Skvortsova ve ark., 2016). Bu yetenek, toprak ve canlı hücreler gibi çeşitli doğal sistemlerde de görülür. Sentetik reçineler sadece suyun saflaştırılması için değil aynı zamanda bazı elementlerin zenginleştirilmesi de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Dorfner, 1991). Su arıtımında amaç genellikle ya suyu yumuşatmak ya da mineral içeriğini tamamen ortadan kaldırmaktır (Belsten ve Naden, 1999; Scheffler, 2000; Li ve Dong, 2004). İyon değişim reçineleri vasıyasıyla arıtımda, arıtılacak sudaki organik maddelerin varlığından dolayı reçineyi bozabilen bazı maddelerin oluşabilmesi gibi bir dezavantaj olmasına karşın, genel olarak proste uzun ömürlü reçinelerin kullanılması ve ucuz bakım maliyetleri gibi avantajlar mevcuttur. Buna ek olarak, arıtım prosesi çevre dostu bir prostedir çünkü suda hâlihazırda bulunan zararlı maddelerin arıtılması üzerine çalışılmaktadır.

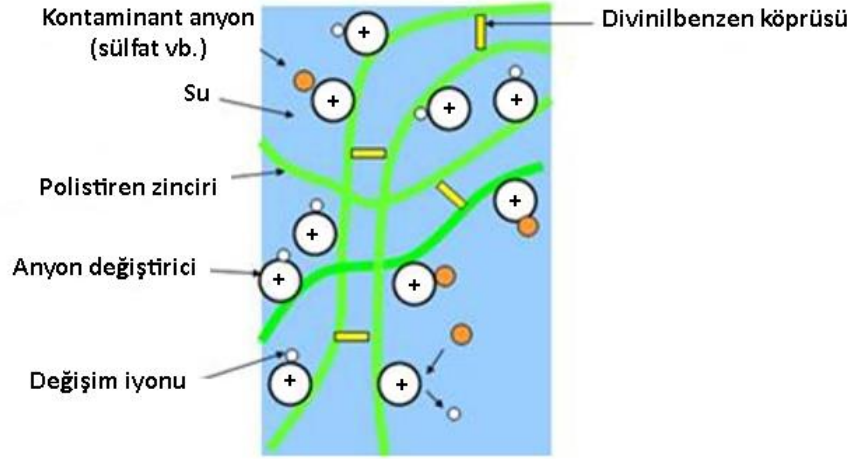
İyon değişimi malzemeleri, kendileriyle temas eden çözültelerde bulunan diğer iyonlarla değiştirilebilen iyonları içeren çözünmeyen maddelerdir (Alexandratos, 2009). Bu değişimler, iyon değişim reçinesinde herhangi bir fiziksel değişiklik yapılmaksızın gerçekleşir. İyon değişim reçineleri, kendileri gibi çözünmeyen tuzlara sahip olan çözünmeyen asit veya bazlardır ve bu özellikleri pozitif yüklü iyonlar veya negatif yüklü iyonlar ile değiş tokuş yapabilmelerini sağlar. Proteinler, selüloz, yaşayan hücreler ve toprak parçacıkları gibi birçok doğal madde, doğada işlev bakımından önemli bir rol oynayan iyon değişim özelliklerini sergiler. Fenolik reçinelere dayanan sentetik iyon

değişim malzemeleri ilk olarak 1930'larda endüstriyel kullanım için tanıtıldı. Birkaç yıl sonra, kation değişimini sağlamak için sülfonat grupları, anyon değişimini sağlamak için ise amin grupları içeren polistirenden oluşan reçineler geliştirildi (Şekil 1.1). Bu iki çeşit reçine bugün hala en çok kullanılan reçinelerdir.



Şekil 1.1 (A) Kuvvetli asidik sülfonatlı polistiren kation değişim reçinesi (B) Kuvvetli bazik kuaterner aminli anyon değişim reçinesi

İyon değişim reçineleri 0,5-1,0 mm çapında küresel boncuklar halinde hazırlanır. Bu reçineler mikroskop altında bile katı halde görünür, ancak Şekil 1.2' de verildiği gibi iyon değişim reçinelerinin yapısı moleküler ölçekte oldukça açıktır. Şekilde anyon değişim reçinesinin yapısı verilmiş olup, kation değişim reçinesinde iyon değişim alanı pozitif yüklüdür. Çapraz bağlanmış polimer yapıdan oluşan reçine yatağından geçirilen çözelti iyon değişim alanlarıyla temas ederek aşağıya doğru sızar.



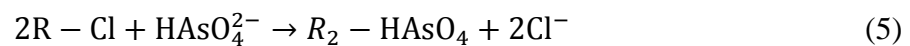
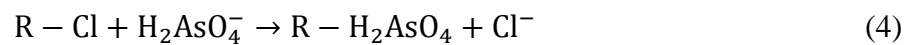
Şekil 1.2 Polistiren reçinelerin görüntüsü

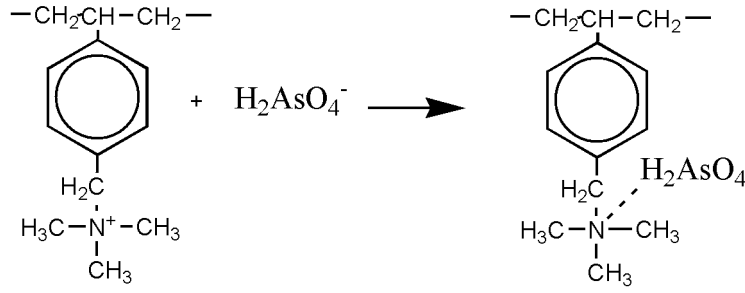
Amin bazlı anyon değiştiricilerin anyon afinitesi, iyonik boyut ve yüke göre değişir ve anyonlar için afinite sırası yaklaşık şu şekildedir:



Sülfat içmesularında en yüksek konsantrasyonda bulunan anyonlardan biridir ve iyon değişim reçineleriyle giderim proseslerinde yüksek afiniteden dolayı diğer anyonların giderim oranlarını azaltmaktadır. Bu durumla arsenik giderimi amacıyla iyon değişim reçinelerinin kullanılması sırasında da karşılaşılmaktadır (Berdal ve ark., 2000; Rivas ve ark., 2012).

İyon değişim reçinelerinin kimyasal davranışını fonksiyonel gruplar belirler. Fonksiyonel gruplarına göre katyon değişim reçineleri kuvvetli veya zayıf asidik reçineler olarak, anyon değişim reçineleri ise kuvvetli veya zayıf bazik reçineler olarak sınıflandırılırlar. Fonksiyonel grubuna göre kuvvetli bazik olarak değerlendirilen bir anyon değişim reçinesi ile dihidrojen arsenat ($H_2AsO_4^-$) ve hidrojen arsenat ($HAsO_4^{2-}$) anyonlarının iyon değişim mekanizmaları aşağıdaki gibi olup dihidrojen arsenatın iyon değişim mekanizması Şekil 1.3’de özetlenmiştir. İyon değişim mekanizmasında R ile gösterilen grup, polistiren çapraz bağlı divinilbenzeni ifade etmektedir (Mohanty, 2017).





Şekil 1.3 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyon mekanizması

Bir reçine yatağı kullanılarak sulardan giderim yapılmasının amacı, istenmeyen iyonları çözeltiden uzaklaştırmak olabileceği gibi reçinede biriken minerallerin geri kazanım yoluyla biriktirilmesi de olabilir.

Endüstriyel su arıtımında çok fazla reçine kullanılır. Endüstriyel iyon değişim birimleri için hazırlanan iyon değişim reçineleri, birkaç litreden birkaç tona kadar değişen miktardaki kaplara göre değişen boyutlarda üretilir.

İyon değişimi sistemlerinin en önemli avantajı işletme maliyetlerinin çok düşük olmasıdır. Çok az enerji gerektirir ve rejenerasyon kimyasalları hem ucuzdur hem de kullanım ömürleri uzundur. Ancak iyon değişim reçinelerinde organik veya bakteriyolojik kontaminasyon oluşabileceği için tasarım aşamasında dikkatli olmak gereklidir.

İyon değişim reçinelerinin kullanılması, arsenik giderimi için de yaygın olan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle su içindeki arsenat anyonları iyon değişim bölgesine girer ve reçine doygun hale gelene kadar iyon değişimi devam eder. Reçine doygun hale geldikten sonra iyon değişim reçinelerinin kimyasal olarak rejenerasyonu gerekir. Ayrıca arıtılacak olan suda yüksek oranda sülfat bulunması, sülfatın seçiciliğinin arsenattan daha yüksek olmasından dolayı, arsenat gideriminde düşürücü bir sonuca yol açabilmektedir. Buna ek olarak, arsenik giderimi için iyon değişim reçineleri kullanıldığında, özellikle zayıf bazik iyon değişim reçineleri ile çalışılıyorsa, suyun pH değeri giderim oranını etkilemektedir (Helfferich, 1995).

1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sorpsiyon, bir fazdan diğer bir faza kirletici hareketini tanımlamak için kullanılmaktadır. Fiziksel sorpsiyon moleküller arasındaki zayıf kuvvetlerin çekimi veya van der Waals kuvvetleri nedeni ile oluşurken, kimyasal sorpsiyon veya kemisorpsiyon

kimyasal bileşiği oluşturan kuvvetler gibi güçlü kuvvetler sonucu oluşur ve nadiren tersinir olan bir olaydır (Toröz ve ark., 2013).

Adsorpsiyon izotermi, çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu (kütle/hacim) ile adsorplanan adsorbat konsantrasyonunun (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi) arasındaki dengeyi tanımlayan sayısal ilişkilerdir ve belirli bir sıcaklık için birim adsorban kütlesi tarafından adsorbe olan kirletici kütlelerini grafiksel olarak ifade ederler. Yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi ile Dubinin-Raduskevich ve Scatchard izotermidir (Clifford ve Lin, 1995; Ali ve ark., 2016). İzoterm katsayılarının belirlenmesi için aynı deneysel veriler kullanılabilir. Tipik olarak ilgili adsorbatın/adsorbatların bulunduğu bir çözeltiye farklı adsorban kütleleri eklenir. Bu çözeltiler karıştırılıp denge haline gelmesi beklendikten sonra adsorbat konsantrasyonu ölçülür ve denklem (1.1) - denklem (1.8)'den faydalanılarak izoterm katsayıları belirlenir. Regresyonların istatistiksel analizi ile hangi izotermi çalışılan sisteme uygun olduğu belirlenir (Toröz ve ark., 2013).

1.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban üzerinde tek bir alana bağlanan tek bir adsorbatın olduğunu ve adsorban üzerindeki tüm yüzey alanlarının adsorbata karşı aynı seçiciliğe sahip olduğunu kabul eder (Toröz ve ark., 2013).

Langmuir izotermi denklem (1.1)'e göre aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = Q_0 \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (1.1)$$

q_e : adsorpsiyon yoğunluğu (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi)

Q_0 : adsorbat için adsorbanın maksimum kapasitesi (adsorbatın kütlesi/adsorbanın kütlesi)

C_e : adsorbatın sıvı fazdaki konsantrasyonu (kütle/hacim)

b : adsorbatın adsorbana karşı gösterdiği seçicilik derecesi (hacim/adsorbatın kütlesi)

Denklem (1.1)'in doğrusallaştırılması ile denklem (1.2) aşağıdaki gibi elde edilir. Denklem (1.2)'ye göre C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizdirilerek, grafiğin eğiminden Q_0 ve grafiğin kaymasından b değeri hesaplanabilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1.2)$$

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon işleminin elverişli olabilmesi için R_L 'nin (dağılım sabiti) 0 ile 1 arasında olması gerekmektedir. R_L denklem (1.3) ile aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (Livingston, 2005; Lewinsky, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.3)$$

1.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich (1909) tarafından geliştirilen izoterm, adsorban üzerinde her biri Langmuir izotermine göre davranan ve farklı adsorbata karşı farklı seçiciliği olan alanların bir dağılımı olduğu kabul edilerek Langmuir izoterminden türetilmiştir ve denklem (1.4) ile verilmektedir (Borgnino ve ark., 2009). Denklemde k adsorban kapasitesinin bir ölçüsü ve n ise adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi ile adsorbata karşı seçiciliğin nasıl değiştiğinin ölçüsüdür (Toröz ve ark., 2013).

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Denklem (1.4)'ün doğrusallaştırılması ile denklem (1.5) aşağıdaki gibi elde edilir. Denklem (1.5)'e göre $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizdirilerek, grafiğin eğiminden n , grafiğin kaymasından k değeri hesaplanabilmektedir.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

Freundlich izoterminden elde edilen n sabit değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Livingston, 2005).

1.3.3. Dubinin-Raduskevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin-Raduskevich (D-R) sorpsiyon izoterm modeli sorpsiyon enerjisini belirlemek için kullanılır ve denklem (1.6)'daki gibi ifade edilir.

$$q_e = Q_{DR} \exp(-K_{DR}(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2) \quad (1.6)$$

q_e : adsorpsiyon yoğunluğu (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi)

Q_{DR} : teorik doygunluk kapasitesi (adsorbat kütlesi/adsorban kütlesi)

K_{DR} : D-R izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)

R: gaz sabiti, 8,314 J/mol K

T: mutlak sıcaklık (K)

C_e : adsorbatın denge konsantrasyonu (kütle/hacim)

Denklem (1.6)'daki K_{DR} , serbest sorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametredir. Q_{DR} değeri, Dubinin-Raduskevich izotermine ait yüzeydeki sorpsiyon derecesi ile ilgili izoterm katsayısıdır. Q_{DR} değerinin artışıyla beraber sorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Horsfall ve ark., 2004; Itodo AU ve ark., 2009b; Dada ve ark., 2012). Denklem (1.6)'nın doğrusallaştırılmasıyla denklem (1.7) elde edilir.

$$\ln q_e = \ln Q_{DR} - K_{DR}(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2 \quad (1.7)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $(RT \ln(1 + 1/C_e))^2$ grafiğinin eğiminden K_{DR} değeri, grafiğin kaymasından Q_{DR} değeri hesaplanır. Grafiğin doğrusallığı, sorpsiyonun Dubinin-Raduskevich izotermine uygunluğu hakkında bilgi verir. K_{DR} değerinden faydalanılarak serbest sorpsiyon enerjisi denklem (1.8)'deki gibi hesaplanır.

$$E_D = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}} \quad (1.8)$$

Serbest sorpsiyon enerjisi (E_D) tutulan yüzeyden molekülün uzaklaştırılması için gereken enerjidir. E_D değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması fiziksel sorpsiyonun kimyasal sorpsiyon ve iyon değişiminden daha baskın olduğunu gösterir. E_D değeri 9 kJ/mol -16 kJ/mol arasında ise kimyasal sorpsiyon gerçekleşmektedir. 16 kJ/mol'dan daha büyük

E_D değerleri, kimyasal partikül difüzyonunun baskın olduğunu gösterir (Bering ve ark., 1972; Itodo ve Itodo, 2010; Odoemelam ve ark., 2014).

1.3.4. Scatchard Adsorpsiyon İzotermi

Bağımsız yüzey odaklı bir model olan Scatchard sorpsiyon izotermi, denklem (1.9) ile ifade edilmektedir. q_e/C_e 'ye karşı q_e grafiği çizdirilerek, grafiğin eğiminden K_S değeri, grafiğin kaymasından ise Q_S değeri bulunmaktadır. Grafiğin doğrusal olması sorpsiyon yüzeyinin homojen olduğunu, grafiğin doğrusallıktan sapması sorpsiyon yüzeyinin heterojen yüzeyli olduğunu göstermektedir (Dawodu ve ark., 2012; Liu ve Chen, 2015; Kamau ve Kamau, 2017).

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_S K_S - q_e K_S \quad (1.9)$$

q_e : Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı, mg/g adsorban

C_e : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu, mg/L

Q_S : Maksimum sorpsiyon kapasitesi, mg/g adsorban

K_S : Bağlanma sabiti, L/mg

1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik çalışması adsorpsiyon işleminde yapılması gerekli bir çalışmadır çünkü bu sayede proses verimi kontrol edilir ve gerçekleşen reaksiyonun hızı hakkında bilgi sahibi olunur. Kesikli sistemlerde en yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerdir (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017; Guilherme ve ark., 2017).

1.4.1. Yalancı-birinci Derece Kinetik

1898 yılında Lagergren tarafından hazırlanan yalancı-birinci derece kinetik modeli katıların adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır ve denklem (1.10)'da verilmektedir. Bu denklemde q_e ve q_t , sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki

adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade ederken, k_1 ise yalancı-birinci derece kinetik modelin hız sabitini (1/dk) ifade etmektedir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.10)$$

Denklem (1.10)'un doğrusallaştırılması ile denklem (1.11) aşağıdaki gibi elde edilir. Denklem (1.11)'e göre $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizdirilerek, grafiğin eğiminden k_1 , grafiğin kaymasından verilere göre hesaplanan q_e değeri bulunabilmektedir. Deneysel olarak bulunan q_e değeri ile verilere göre hesaplanan q_e değerinin yakınlığı çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-birinci derece kinetiğe yakınlığının bir ölçüsüdür (Bhadusha ve Ananthabaskaran, 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1.11)$$

1.4.2. Yalancı-ikinci Derece Kinetik

Çoğunlukla kemisorpsiyon prosesine uygun olan yalancı-ikinci derece kinetik modeli Denklem (1.12)'de verilmektedir. Bu denklemde q_e ve q_t , sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade ederken, k_2 ise yalancı-ikinci derece kinetik modelin hız sabitini (g/mg.dk) ifade etmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.12)$$

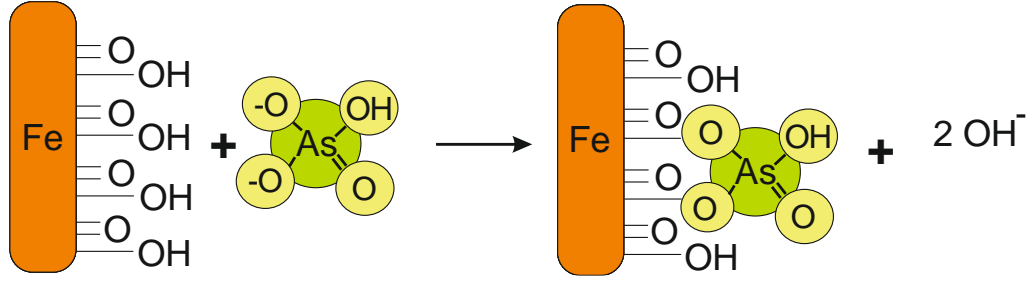
Denklem (1.12)'nin doğrusallaştırılması ile denklem (1.13) aşağıdaki gibi elde edilir. Denklem (1.13)'e göre t/q_t 'ye karşı t grafiği çizdirilerek, grafiğin eğiminden verilere göre hesaplanan q_e değeri, grafiğin kaymasından k_2 değeri bulunabilmektedir. Deneysel olarak bulunan q_e değeri ile verilere göre hesaplanan q_e değerinin yakınlığı çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-ikinci derece kinetiğe yakınlığının bir ölçüsüdür (Bhadusha ve Ananthabaskaran, 2012).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.13)$$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

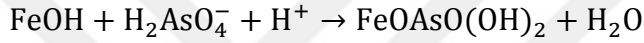
Sulardan ağır metal giderimi amacıyla iyon değişim reçineleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Pehlivan ve Altun (2007) iyon değişim reçineleri kullanarak kurşun, bakır, çinko, kadmiyum ve nikelin sulu çözeltilerden giderimini çalışmışlardır. Zayıf asidik katyon değişim reçinesi Lewatit CNP 80 ve zayıf asidik ve şelatlı katyon değişim reçinesi Lewatit TP 207'nin giderim performansları karşılaştırılmıştır. Giderime pH etkisi, temas süresi, konsantrasyon ve adsorban miktarının etkisini değerlendirmişlerdir. Sonuçlara göre Lewatit CNP 80'in Lewatit TP 207'e göre daha iyi giderim oranları verdiği sonucuna ulaşmışlardır. İyon değişim reçineleri kullanılarak ağır metal giderimi alanında yapılan diğer bir çalışmada Kabay ve ark (2008) deniz suyundan ters ozmoz ile artırılmış sudan bor giderimi için şelatlı iyon değişim reçineleri Diaion CRB 02 ve Dowex-XUS 43594.00'ni reçinelerini kullanmıştır. 5,1 mg/L bor içeren çözeltilerden bor giderimi için optimum reçine miktarını her iki reçine için de 1 g/L olarak bulmuştur. Denge reaksiyon sürelerini çalışmış ve reaksiyonun yalancı-ikinci-derece kinetik modeline uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Anyon değişim reçinesi Lewatit FO36 ile yapılan bir çalışmada Japonya'daki Kyushu adasındaki jeotermal bir su kaynağından arsenik giderimi çalışılmıştır. Arsenik konsantrasyonu 3,23 mg/L olan su kaynağından arsenik giderimi için optimum reçine miktarını 6 g/L olarak bulmuşlardır. Reçinenin arsenik etkileşimini çalışmış ve reçinenin demir oksit-hidroksit grubunun arsenik bağlama özelliğini Şekil 2.1'deki gibi şematize etmişlerdir. Reçinenin fonksiyonel grubundaki OH⁻ iyonları ile HAsO₄⁻² iyonları, iyon değişimine girmiş ve arsenat bileşiği reçine tarafından tutulmuştur (Koseoglu ve ark., 2011). Anyon değişim reçinesi Lewatit FO36 ile yapılan diğer bir çalışmada fosfat giderimi çalışılmış ve anyon değişim mekanizması Şekil 2.1'deki mekanizmaya benzer şekilde HAsO₄⁻² anyonunun yerini PO₄⁻³ anyonu alacak şekilde şematize edilmiştir. Klorür, sülfat ve bikarbonat iyonlarının fosfat giderimindeki rekabet etkisinin düşük olduğunu ve fosfat giderimini fazlaca etkilemediğini belirlemişlerdir (Rafati ve ark., 2012).



Şekil 2.1 Lewatit FO36 reçinesinin demir oksit-hidroksit grubunun arsenik etkileşimi

Li ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, anyon değişim reçinelerinin sulu demir oksit çözeltileriyle modifiye edilmesini ve modifiye reçinenin arsenat sorpsiyonunu çalışmışlardır. Emdirilen sulu demir oksit nanopartiküllerinin arsenat adsorpsiyon mekanizmasını şu şekilde özetlemişlerdir:



Anyon değişim reçinesi Purolite A400 ile yapılan bir çalışmada, reçinenin kuvvetli bazik olması ve ortam pH'ından bağımsız çalışması özelliğinden faydalanılmıştır. Tungstenin fiziksel ve kimyasal metotlarla zenginleştirilmesine alternatif olarak kullanılan yöntemde, anyon değişim reçinesi tungsten ve karbonat iyonlarının sorpsiyonu için kullanılmıştır (Chegrintsev ve ark., 2016).

Çetin (2010) hazırladığı doktora tezinde, iyon değişim reçineleri ile Cr(III) ve Cr(VI) giderimini çalışmış, pH, tutunma zamanı, metal iyon konsantrasyonu, sorbent miktarı ve sıcaklığın metal sorpsiyonuna etkisini incelemiştir. Sonrasında hibrit iyon değişim reçineleri-mikrofiltrasyondan oluşan sistemle Cr(III) ve Cr(VI) giderimini çalışmıştır. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (DR) ve Scatchard sorpsiyon izotermelerinin adsorpsiyon parametrelerini belirlemiş ve prosesin kinetiğini incelemiştir. Hibrit sistemin kullanımından dolayı iyon değişimle çalışan giderim sisteminin yüksek maliyet dezavantajı ortadan kaldırılmıştır.

Edebalı ve Pehlivan (2010) iki ticari reçine (Amberlite IRA96 ve Dowex 1x8) kullanarak çözeltilerden Cr(VI) giderimini ve adsorpsiyona zaman, adsorban miktarı, pH ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygunluğunu incelemiş ve deneysel verilerin yalancı-ikinci-derece kinetiğe uygunluğunu belirlemişlerdir. Reçinelerin iyon değişim kapasitelerini

Amberlite IRA96 ve Dowex 1x8 için sırasıyla 0,46 mmol-Cr(VI)/g-reçine ve 0,54 mmol-Cr(VI)/g-reçine olarak bulmuşlardır (Edebalı ve Pehlivan, 2010).

İyon değişim reçineleri ile çalışıldığında bazı engellerle karşılaşılabilir. Su numunesindeki diğer anyonların konsantrasyonlarının yüksekliği, zaman içinde reçine yatağında anyon birikimi olması gibi etkenlerle arsenik giderim oranları düşebilmektedir. Bu tür durumlarda giderim verimini artırmak amacıyla ve bu sırada da kabul edilebilir maliyet aralığında kalmak adına çok farklı çalışmalar yapılmıştır.

Bu alanda yapılan çalışmaların birinde, sulu zirkonyum oksit in gözenekli küresel polimer tanelere uygulanması ile elde edilen gözenekli reçineler, As(III) ve As(V)'in giderimi için kullanılmıştır. Kesikli işlemlerde adsorpsiyon kapasitesi ve dağılım katsayıları belirlenmiştir. Zayıf asidik ve nötral pH aralığında arsenat için yüksek giderime ulaşılırken, arsenit için iyi bir giderimi pH 9 ile 10 arasında elde etmişlerdir (Suzuki ve ark., 2000). Diğer bir çalışmada, anyonik iyon değişim reçinelerinin zararsız ve taşınması kolay sulu zirkonyum oksit nanopartikülleriyle modifikasyonu çalışılmıştır. Modifikasyon sonucu elde ettikleri adsorbanı % 90'dan daha yüksek oranda rejenere ederek adsorbanın daha fazla çevrimde kullanılabilirliğini sağlamışlardır. Diğer demir ve alüminyum bazlı adsorbanlara kıyasla kimyasal olarak daha kararlı ve daha güvenle bertaraf edilebilecek bir adsorban elde etmişlerdir (Padungthon ve ark., 2015).

Diğer bir çalışmada, doğal zeolit klinoptilolit ve iyon değiştirici Dowex Marathon C'nin yüzeyinin sulu demir oksit ile kaplanması ile hazırlanan adsorbanı kullanarak içme suyundan arseniğin giderilmesini araştırılmıştır. Adsorpsiyonun başlangıç arsenit ve arsenat konsantrasyonlarına, reaksiyon süresi ve pH'a göre değişimini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermine uyumu incelenmiştir. Arsenit için, pH ve reaksiyon süresinin artışıyla beraber modifiye iyon değiştirici reçinenin adsorpsiyon yüzdesinde artış sağlanırken, zeolit in adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış gözlenmemiştir. Arsenat için ise her iki modifiye reçinede benzer adsorpsiyon artışları tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin artışıyla beraber adsorpsiyon yüzdesinde artış görülürken, pH artışıyla beraber adsorpsiyon yüzdesinde azalma gözlenmiştir. Modifiye reçinedeki maksimum arsenit adsorpsiyonu pH 7,4'de, modifiye zeolitteki maksimum arsenat adsorpsiyonu pH 6,4'de elde edilmiştir (Habuda-Stanic ve ark., 2008).

Doğal ürünlerin veya atık ürünlerin modifikasyonu ile yapılan giderim çalışmalarının birinde, Manoharan (2005) hazırladığı yüksek lisans tezinde, Amerika'da bulunan volkanik bir kaya olan riyoliti alüminyum ile modifiye ederek arsenat giderimi için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi 417 µg/g elde etmiştir. Çalıştığı adsorpsiyonun

kinetiğini ikinci-dereceye uygun olarak belirlemiş ve pH artışı ile adsorpsiyon yüzdesinin arttığını ortaya koymuştur. Altun (2009) hazırladığı doktora tezinde, kolay elde edilebilen ve ucuz atıklardan olan ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve badem kabuğunun renk giderimi ve stabilite amacıyla sitrik asit ile modifikasyonu gerçekleştirmiş ve optimum adsorplama şartları belirlendikten sonra ağır metal giderimi çalışmalarının sonucunda yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde etmiştir. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (DR) ve Scatchard sorpsiyon izotermi adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve zamanın etkisi incelenmiştir.

Düşük hacimli laboratuvar çalışmalarında sıcaklık çalışması yapılabilmektedir ancak arıtma tesisi veya yüzey suyu gibi tonlarca hacimli gerçek uygulamalarda sıcaklık çalışması yapmak ve tonlarca hacimde suyun sıcaklığını değiştirmek kolay bir işlem değildir. Ayrıca iyon değişim reçineleri ile yapılan çalışmalarda farklı sıcaklık uygulamalarına az rastlanmaktadır.

Çiftçi (2010) hazırladığı doktora tezinde, demir hidroksit tutturulmuş silikajel, demir hidroksit tutturulmuş pomza ve nikel nanopartikül tutturulmuş reçine ile As(III) ve As(V) giderimini çalışmıştır. Adsorbanların karakterizasyonunu SEM-EDX and XPS ile yapmış ve ilk kez çalışılan nikel nanopartikül tutturulmuş reçine ile yapılan sorpsiyonun % 99,7 adsorpsiyon yüzdesi ve 3,5 mg-As(III)/g-adsorban ile Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu ortaya koymuştur.

Adsorpsiyon izotermine yoğunlaşan diğer bir çalışmada, üç farklı nanopartikül üzerine adsorbe olan asfaltin adsorpsiyon izotermi için kullanılan iki metodun değerlendirmesi yapılmıştır. Birinci metotta 100-2000 mg/L aralığında değişen başlangıç konsantrasyonlarına sabit bir miktarda adsorban nanopartikülleri eklenmiş, ikinci metotta sabit bir kirletici konsantrasyonuna değişen miktarlarda adsorbanı uygulamışlardır. Bu iki metotla yapılan adsorpsiyonları ayrı ayrı adsorpsiyon izotermine uygulamışlardır. İkinci metotla yapılan uygulamanın önemi rezervardaki asfaltin konsantrasyonunun her zaman sabit olacağından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu ikinci metot kirleticinin gideriminde kullanılacak optimum adsorban miktarını belirlemek için daha uygun bir yöntem olarak değerlendirilmiştir (Guzman ve ark., 2016).

İyon değişim reçinelerin veya adsorbanların biyolojik sistemlerle modifikasyonu üzerinde de son zamanda çalışmalar yapılmaktadır. Aminoasitlerin metal bağlama özelliğinden dolayı kullanılması üzerine yapılan araştırmalarda gözenekli cam üzerine L-methionine bağlayarak kadmiyumun giderilmesi üzerine, çoklu duvarlı karbon

nanotüpler üzerine L-tirozin bağlayarak kobaltın giderilmesi üzerine ve çoklu duvarlı karbon nanotüpler üzerine L-tirozin bağlayarak talyumun giderilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışmalarında pH, kadmiyum konsantrasyonu ve kolon akış hızının giderime etkisini incelemişler ve hızlı bir kinetik adsorpsiyon/desorpsiyon prosesinin gerçekleşmesinden dolayı 130 değerinde zenginleştirme faktörünü elde etmişlerdir. Hazırlanan substratla geniş bir pH aralığında %100 tutunma elde etmişlerdir. Değişen kadmiyum konsantrasyonuna karşı lineer bir tepki vermesi, substratın başarısını ortaya koymuştur. Yaptıkları ikinci çalışmada, 1 gram karbon nanotüpe 3174 μmol L-tirozini bağlamışlardır. pH 7'de 37,58 $\mu\text{mol Co/g}$ adsorban tutturabilmişlerdir. pH artışıyla beraber pH 9'da 3:1 mol oranı ile tutunma elde etmişlerdir. 10 mL 11,37 $\mu\text{g/L}$ 'lik çözeltide 180 değerinde zenginleştirme faktörü elde etmişlerdir. Geniş bir pH aralığında çalışarak %100 tutunma elde etmişlerdir. Yaptıkları üçüncü çalışmada, 0,14 mol oranı ile pH 5'de 9,0 $\mu\text{mol-Tl/g}$ -adsorban tutturabilmişlerdir (Pacheco ve ark., 2009c).

Bu konuda diğer bir çalışmada arsenik, toryum ve zirkonyumun, proteinlerin yapıtaşı olan aminoasitlerin bir çeşidi olan L-sistein ile pH 8,0'de katı fazda oluşturdukları kompleksler spektrofotometrik olarak karakterize edilmiştir. XRD, ikincil elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X ışını spektrometresi gibi cihazlarla oluşturulan komplekslerin kristalliği, morfolojisi ve elementel bileşimi hakkında bilgi elde edilmiştir. Komplekslerin fotoluminesans özelliği konfokal mikroskobu ile fonksiyonel gruplar Raman ve IR ile değerlendirilmiştir. Raman spektrometresi ile L-sistein molekülündeki tiyol grubunun arsenik ile kompleks oluşturması belirgin şekilde fark edilebilmiştir. FTIR sonuçlarına göre ise, Th ve Zr'nin L-sisteine karboksilat grubunun oksijen atomundan bağlandığı görülmüştür. L-sistein içinde bulunan tiyol grubunun arsenik için bir bağlanma noktası, amin ve karboksilik grupların da toryum ve zirkonyum için bağlanma noktası olduğu tespit edilmiştir (Pereira ve ark., 2014).

Yılmaz (2014) hazırladığı yüksek lisans tezinde, doğada yaygın olan organik bileşik kitin kullanılarak termokimyasal işlemlerle üretilen kitosanın ponza üzerine immobilize edilmesini çalışmıştır. pH 3,0'daki baskın As(V) formu olan H_2AsO_4^- iyonu ve kitosan üzerindeki pozitif yüklü yüzey aktif gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı pH 3,0-7,0 arasında % 90'ın üzerinde bir As(V) giderimi veren adsorban, pH 7,0-10,0 arasında ise % 75 \pm 10'luk bir As(V) giderimi sağlamıştır. pH 3,0-8,0 arasında baskın As(III) formu H_3AsO_3 'dir ve bu değerler arasındaki As(III) giderimi % 50 \pm 10 iken, pH 9,0-13,0 arasında baskın As(III) formu H_2AsO_3^- 'dir ve bu değerler arasındaki As(III) giderimi % 40'ın altına düşmüştür.

Karakoç (2013) hazırladığı doktora tezinde, tiyol grubuna sahip metakriloil-(L)-sistein monomeri sentezlenerek arsenik iyonları ile arasında kompleks oluşturulmuş, mini-emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile arsenik baskılanmış nanopartiküller sentezlemiştir. Nanopartikülün FTIR ve SEM ile karakterizasyonunu yapmış ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine ve ikinci-derece kinetik modele uygun olduğunu bulmuştur. Gerçek bir su numunesinde nanopartikülün çalışılmasıyla % 94 oranında As(III) giderimi ve % 95,5 oranında As(V) giderimi elde etmiştir.

Gupta ve ark. (2009) demir-kitosan kompoziti ile gerçek yeraltı suyu numunesinden As(III) ve As(V) giderimini çalışmışlardır ve kitosan tanelerinin sorpsiyonunun arsenat için $22,47 \pm 0,56$ mg/g ve arsenit için $16,15 \pm 0,32$ mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile, kitosan granüllerinin sorpsiyonunun ise arsenat için $2,24 \pm 0,04$ mg/g ve arsenit için $2,32 \pm 0,05$ mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izotermine uygunluğunu ortaya koymuşlardır.

Wang ve ark. (2014) kitosana manyetik nanopartikül $Fe_3O_4@Zr(OH)_4^-$ yükleyerek hazırlanan adsorbanlarla gerçek yeraltı suyunda arsenik giderimini çalışmışlardır ve As(V) için 35,7 mg/g ve As(III) için 35,3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Sorpsiyona adsorban miktarı ve pH etkisinin incelendiği çalışmalarına göre Langmuir modeli, adsorpsiyonu Freundlich modelinden daha iyi açıklamaktadır. FTIR ve XPS sonuçlarına arseniğin adsorpsiyonunda hidroksil gruplarının etkinliğini ortaya koymuştur.

Neto ve ark. (2013) kitosanın üzerine Fe(III)'ü immobilize ederek hazırladıkları adsorbanı arsenit ve arsenat gideriminde kullanmışlardır. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri arsenit ve arsenat için sırasıyla 21,24 mg/g ve 27,59 mg/g olarak bulunmuştur. Çalıştıkları adsorpsiyon yalancı-ikinci derece kinetiğe uygundur.

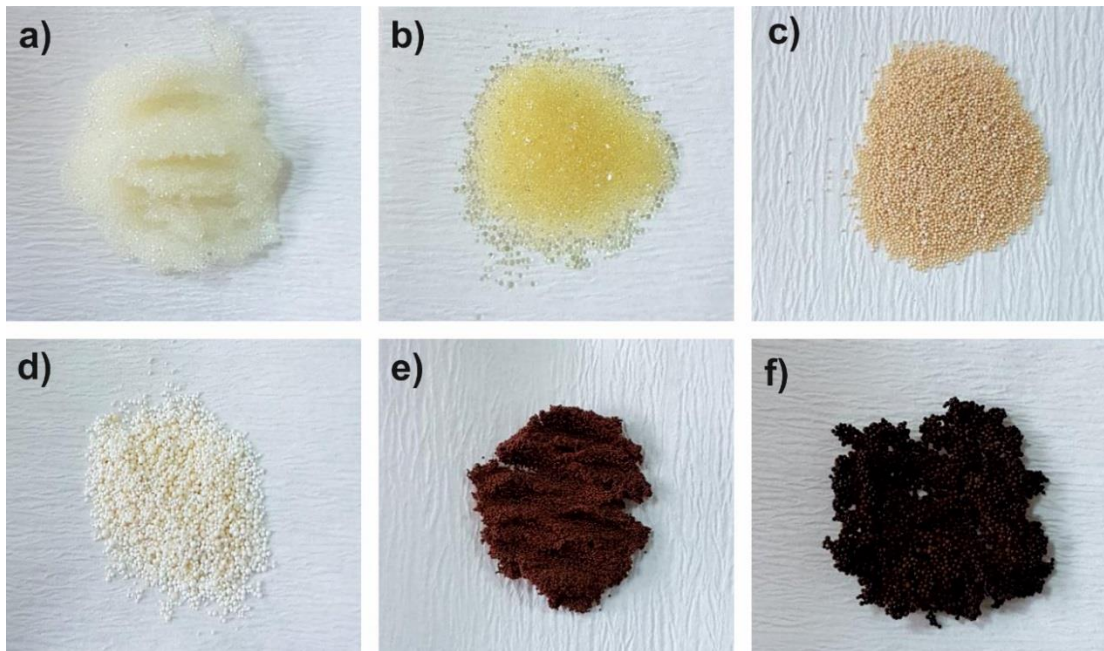
Lizin aminoasidi, güvenli ve biyolojik olarak bozunabilir bir maddedir. Bu nedenle Japonya, Güney Kore ve Amerika'da gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Shih ve ark., 2006). Liu ve ark. (2011) tarafından lizin aminoasidi ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, *Streptomyces albulus* bakterisinden fermentasyon prosesi ile elde edilen poli-L-lizin aminoasidinin üretimi için katyon değişim reçineleri (D-152, Amberlite IRC-50, Amberlite IRC-76 ve Amberlite IR-120) kullanılmıştır. Poli-L-lizin aminoasidinin üretim şartı olan asidik şartlarda (pH:4 civarı) yapılan bu çalışmada, D-152 katyon değişim reçinesinin diğer reçinelere göre daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesi verdiği ortaya konulmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. İyon Değişim Reçineleri

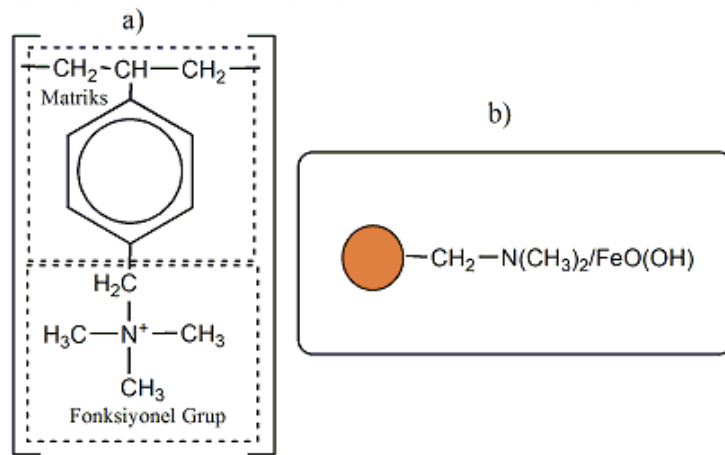
Doktora tez çalışmasında anyon değiştirici reçineler olarak Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Selion ASR3300FG, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 kullanılmıştır. Anyon değişim reçinelerinin özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Anyon değişim reçinelerinin fiziksel görünüşleri Şekil 3.1.'de verilmiştir. Şekil 3.2-a'da Purolite A400'ün kimyasal yapısı verilmiştir. Diğer anyon değişim reçineleri Lewatit Monoplus M600, Lewatit Monoplus MP64 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 de aynı yapıya sahiptir. Şekil 3.2-b'de Lewatit FO36'nın kimyasal yapısı verilmiş olup bu reçinenin yapısı aynı zamanda Selion ASR3300FG reçinesinin kimyasal yapısıyla benzerlik göstermektedir. Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG gibi şelatlı reçineler, son zamanlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şelatlı reçineler, giderimi istenen iyonlarla kompleks oluşturabilecek fonksiyonel gruplar içeren polimerik yapılardır (Cumbal ve ark., 2003).



Şekil 3.1 Anyon değişim reçinelerinin fiziksel görünüşleri. a)Lewatit Monoplus M600, b)Purolite A400, c)Lewatit Monoplus MP64, d)Lewatit Sybron Ionac SR7, e)Lewatit FO 36 ve f)Selion ASR3300FG

Tablo 3.1 Anyon değişim reçinelerinin özellikleri

Reçine Adı	Reçine Yapısı	Reçine Özelliği	Fonksiyonel Grup	İyonik Form	Tanecik Boyutu, mm	Toplam kapasite, (min.) eq/L
Lewatit Monoplus M600	Stiren-divinilbenzen kopolimeri	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin	Cl ⁻	Ortalama 0,62	1,3
Purolite A400	Divinilbenzen ile çapraz bağlı polistiren	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin	Cl ⁻	0,30-1,20	1,3
Lewatit Monoplus MP64	Makrogözenekli stiren-divinilbenzen kopolimeri	Zayıf bazik	Kuaterner amin	Cl ⁻	Ortalama 0,59	1,3
Lewatit Sybron Ionac SR7	Makrogözenekli çapraz bağlı polistiren	Zayıf bazik	Kuaterner amin	Cl ⁻	0,30-1,25	0,8
Lewatit FO 36	Makrogözenekli çapraz bağlı polistiren	Zayıf bazik	Demir oksit hidroksit (FeO(OH))	OH ⁻	0,34-0,38	1,5
Selion ASR3300 FG	Divinilbenzen ile çapraz bağlı polistiren	Zayıf bazik	Demir oksit	OH ⁻	0,43-1,25	0,5-4,0

**Şekil 3.2** a) Purolite A400'ün kimyasal yapısı, b) Lewatit FO36'nın kimyasal yapısı (Cumbal ve Sengupta, 2005; Lanxess, 2014).

3.1.1.1. İyon Değişim Reçinelerinin Kimyasal Yapı Analizleri

İyon değişim reçinelerinin IR spektrumları analizlenmiştir. Analizler 4000-400 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. Fourier dönüşümlü spektroskopisi (Şekil 3.3), infrared ışınları incelemek amacıyla geliştirilmiş ve kullanılan dalgalıların doğruluk ve kesinlik derecelerinin yüksek olduğu hızlı bir analiz yöntemidir. Monokromatör tarafından farklı dalga boylarında gönderilen infrared ışın numunedeki fonksiyonel gruplar tarafından absorbe edilir ve belli bir frekans aralığındaki infrared ışını absorbe eden belli organik gruplar ve bazı inorganik grupların absorbans sonuçlarına göre numunede bu grupların varlığı tespit edilir (Gündüz, 2005). FTIR analiz sonuçları, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde değerlendirilecektir.



Şekil 3.3 Perkin Elmer 100 FT-IR spektrofotometre (ATR)

İyon değişim reçinelerinin yüzey alanı yapısı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile incelenmiştir (Şekil 3.4). Gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin görüntülerinin büyütülmesine olanak sağlayan elektron mikroskobunda bir elektron kaynağı, elektronları odaklayan bir kısım, bir de elektron dedektörü bulunur. SEM analizi ile katı maddenin yüzeyi çok iyi odaklanmış bir elektron demetiyle ince tabakalar halinde taranır ve taranan yüzeyden gelen elektronlarda elde edilen sinyaller kullanılarak görüntüler elde edilir (Gündüz, 2005). SEM analiz sonuçları, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde değerlendirilecektir.



Şekil 3.4 Jeol model 2300 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.1.2. İyon Değişim Reçinelerinin Titrasyon Eğrileri

Titration eğrileri, eklenen titrant hacmiyle beraber pH değişimlerini veren grafiklerdir. Titrasyon eğrilerinin dönüm noktasını veren eşdeğerlik noktası (point of zero charge) değeri, reçine yüzeyinin tamamen nötr olduğu pH değerini ifade eder. Bu değer altında yüzey pozitif değerlikli iken, bu değer üstünde negatif değerliklidir. Pozitif yüklü yüzeyin anyon adsorplaması daha kolay olduğu için, adsorpsiyon deneylerinde yaygın olarak kullanılan bir pH çalışma aralığı belirleme metodudur (Umehayashi ve Kameda, 2014).

50 mL ultra saf su, belirlenen optimum iyon değişim reçinesi miktarları ile karıştırılarak başlangıç pH değerlerinin 4,38-7,34 aralığında olduğu tespit edilmiştir. 0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH değerleri 2,0-2,5 arasına getirilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılarak pH ölçümleri alınmış ve titrasyon eğrileri çizilmiştir. Analiz öncesinde pH-metre cihazı ile 3 noktalı kalibrasyon yapılmış ve tüm ölçümler $28,5 \pm 0,5$ °C'da yapılmıştır. (Pehlivan ve ark., 2004)

3.1.3. Kimyasal Maddeler

Deneylerde 1000 mg/L'lik arsenat stok çözeltisi, HNO₃ ve NaOH kimyasalları kullanılmıştır. Stok arsenat çözeltisi H₃AsO₄'den hazırlanmıştır ve deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik safliktadır (Merck, USA). Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır (Millipore, Germany).

3.1.4. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, DSİ Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığına ait Agilent 7500a model ICP-MS cihazı, DSİ 4.Bölge Müdürlüğü Kalite Kontrol ve Laboratuvar Şube Müdürlüğüne ait Dionex marka ICS-1000 model iyon kromatografi cihazı, VELP Scientifica marka magnetik karıştırıcı, Thermo Orion 3 Star model pH-metre ve Sartorius BA210S model hassas terazi kullanılmıştır.

İyon değişim reçinelerinin kimyasal analizleri için S.Ü. İLTEK'e ait Perkin Elmer 100 FT-IR spektrofotometre (ATR) ve Jeol model 2300 SEM cihazlarından hizmet alımı gerçekleştirilmiştir.

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Merck marka 1000 mg/L'lik arsenat stok çözeltisi uygun oranda seyreltilerek arsenik çözeltileri hazırlanmıştır. ICP-MS cihazında arsenik analizleri için numuneler HNO₃ ile asitlendirilerek korunmuştur. Numunelerdeki pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO₃ çözeltileri ile yapılmıştır.

3.3. İyon Değişim Reçineleriyle Arsenik Sorpsiyonu Çalışmaları

3.3.1. Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak herbir reçineden belli bir miktar eklenmiştir. Çözeltiler 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika karıştırıldıktan sonra alınan numuneler kullanılarak sorpsiyona temas süresinin etkisi incelenmiştir.

İyon değişim reçinelerinin arsenik adsorpsiyonu yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modellerinden faydalanılarak incelenmiş ve herbir reçine için proses kinetiği değerlendirilmiştir. Değerlendirilen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma Bölümünde gösterilmiştir.

3.3.2. Arsenik Sorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Arsenat stok çözeltisinden seyreltilerek 100 µg/L'lik arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Arsenat türleşmesi, kuvvetli asidik şartlarda arsenik asit (H_3AsO_4) formunda, zayıf asidik şartlarda dihidrojen arsenat iyonu ($H_2AsO_4^-$) formunda, zayıf bazik şartlarda hidrojen arsenat iyonu ($HAsO_4^{2-}$) formunda ve kuvvetli bazik şartlarda arsenat iyonu (AsO_4^{3-}) formunda bulunmaktadır (Václavíková ve ark., 2009). Dolayısıyla çözelti ortamının pH değişimleri arsenatın farklı formlarda olmasına sebep olmaktadır. Çalışılan iyon değişim reçinelerinin bazıları kuvvetli bazik bazıları zayıf bazik anyon değişim reçineleridir. Kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri pH'a çok duyarlı olmayıp, zayıf bazik anyon değişim reçineleri pH değişimine göre farklı etkiler göstermekte ve 7'nin üzerindeki pH'larda iyon değişim kapasiteleri azalmaktadır. Bu nedenle tezdeki çalışmalar pH:2-7 arasında yapılmıştır.

100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak herbir reçineden belli bir miktarda eklenmiştir. 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M $NaOH$ çözeltileri ve pH-metre kullanılarak çözeltilerin pH değerleri yaklaşık 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 değerlerine ayarlanmıştır ve oluşan herbir çözelti optimum reaksiyon süresi kadar karıştırıldıktan sonra alınan numuneler kullanılarak sorpsiyona pH'ın etkisi incelenmiştir. İncelenen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.3.3. Arsenik Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi

İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L olduğu ve gerçek yüzeysel sularda rastlanabilecek en yüksek arsenik konsantrasyonunun yaklaşık 100 µg/L olduğundan dolayı bu tez çalışmasında 100 µg/L'den başlayarak 2 mg/L'ye kadar artan başlangıç arsenik konsantrasyonu ile çalışılmıştır. 100 µg/L'den 2 mg/L'ye kadar değişen konsantrasyonlarda arsenat içeren çözeltilerin herbirinden 50 mL alınarak herbir reçineden belli bir miktarda eklenmiş ve çözeltiler optimum pH değerinde optimum reaksiyon süresi kadar karıştırılarak sorpsiyona başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

İyon değişim reçinelerinin arsenik adsorpsiyonu Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich ve Scatchard izotermelerinden faydalanılarak incelenmiş ve herbir reçine için izoterm sabitleri belirlenmiştir. İzoterm çalışmaları sonuçları, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.3.4. Arsenik Sorpsiyonuna İyon Değişim Reçinesi Miktarının Etkisi

100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak herbir reçineden 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg tartılmış ve çözeltilere ayrı ayrı eklenip optimum pH değerinde optimum reaksiyon süresi kadar karıştırılarak sorpsiyona reçine miktarının etkisi incelenmiştir. Belirlenen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.3.5. Optimum İyon Değişim Reçinesi Miktarının Gerçek Bir Yüzey Suyuna Uygulanması

Arsenik değeri belli olan gerçek bir yüzey suyu numunesinden 50'şer mL alınarak herbir reçinenin optimum miktarı kadar tartılmış ve çözeltilere ayrı ayrı eklenip optimum reaksiyon süresi kadar karıştırılarak sorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Gerçek yüzey suyundaki giderim oranlarını laboratuvar şartlarında hazırlanan 100 µg/L'lik arsenat çözeltisinin giderim oranlarıyla kıyaslamayı yapabilmek için, yüzey suyunun anyon analizleri iyon kromatografi cihazıyla yapılmıştır. Belirlenen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

İyon kromatografi cihazında (Şekil 3.5), analizlenecek numune cihazın ayırma kolonundan geçerken, numunedeki iyonlar iyon değişim bölgesiyle etkileşimlerine bağlı olarak farklı hızlarda hareket etmektedir. Ayırma kolonundan geçen iyonların elektriksel iletkenliği iletkenlik hücresinde ölçülür ve iyonların ürettiği sinyale ait pik alanı standart çözeltilerden üretilen pik alanlarıyla karşılaştırılarak konsantrasyon sonucu olarak nicelendirilir.



Şekil 3.5 Dionex ICS-1000 model iyon kromatografi cihazı

3.3.6. ICP-MS Cihazı ile Arsenik Tayini

Arsenat stok çözeltilisinden uygun oranda seyreltmelerle hazırlanan arsenik çözeltileri üzerinde ve gerçek bir yüzey suyunda gerçekleştirilen arsenik analizleri, toplam arsenik (arsenit ve arsenat) sonucu olarak ve EPA 200.8 metoduna göre ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) cihazında yapılmıştır. Arsenik analizleri üç tekrarlı olarak yapılmış ve tekrarlar arasındaki relatif standart sapma (RSD) değerleri 100 µg/L ve altındaki derişimler için % 10'un altında, 100 µg/L'nin üstündeki derişimler için % 3'ün altındadır. Arsenik sonuçları için ortalama değerler alınmıştır.

ICP-MS cihazı (Şekil 3.6), ppt hassasiyetinde olup neredeyse yeryüzündeki tüm iz elementlerin aynı anda analizini yapabilen bir cihazdır ve ICP (İndüktif eşleşmiş plazma) ve MS (Kütle Spektrometresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Cihazın 10000 K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması kısmındaki enerji ile oluşan pozitif yüklü analit iyonları, kütle spektrometresi ile kütle/yük oranlarına göre ayrıştırılır ve ölçülür. Ölçülen iyon miktarı analit konsantrasyonu ile orantılıdır.



Şekil 3.6 Agilent 7500a model ICP-MS cihazı

3.4. İyon Değişim Reçinelerinin Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi

Aynı şartlarda çalışıldığında sorpsiyon kapasitesi daha düşük olan iki iyon değişim reçinesi seçilerek (Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64) bu reçinelerin $FeCl_3$ ile ve L-lysine monohidroklorür aminoasidi (lizin) ile modifikasyonu çalışılmıştır.

3.4.1. İyon Değişim Reçinelerinin $FeCl_3$ ile Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi

3.4.1.1. Kimyasal Maddeler

Deneylerde iyon değişim reçinelerine ve NaOH kimyasalına ek olarak Merck marka ve analitik saflıkta HCl ve $FeCl_3$ kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

3.4.1.2. Reçinelerin $FeCl_3$ Modifikasyonu

Herbir reçine için 2,5 gram $FeCl_3$ tartılıp 12,5 mL derişik HCl içinde çözdürülerek hacim 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilere Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin herbirinden 3'er gram tartılarak eklenmiş ve 1 saat boyunca 55 °C'da karıştırıldıktan sonra reçineler süzdürülmüştür. Süzülen reçinelerin herbiri 2,5 gram NaOH ile beraber 50 mL ultra saf suda 1 saat karıştırılmış, sonrasında reçineler süzdürülerek ultra saf suyla yıkanıp 45 °C'de 24 saat kurutulmuştur (Habuda-Stanic ve ark., 2008).

3.4.1.3. $FeCl_3$ ile Modifiye Edilmiş Reçinelerin Titrasyon Eğrileri

50 mL ultra saf su, 60 mg $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçineleri (Purolite A400- $FeCl_3$ ve Lewatit Monoplus MP64- $FeCl_3$) ile karıştırılmış ve başlangıçta sırasıyla 9,55 ve 9,08 olan pH değerleri 0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak 2,0-2,5 arasına getirilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılarak pH ölçümleri alınmış ve titrasyon eğrileri çizilmiştir. Ultra saf su ile modifiye reçinelerin karıştırıldığı andaki pH değerinin yüksek olması $FeCl_3$ ile

modifikasyon sonrasında oluşan demir oksit gruplarından kaynaklanmaktadır. Analiz öncesinde pH-metre cihazı ile 3 noktalı kalibrasyon yapılmış ve tüm ölçümler $28,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'da yapılmıştır. (Pehlivan ve ark., 2004)

3.4.1.4. FeCl_3 ile Modifiye Edilmiş Reçinelerle Arsenik Giderimi

FeCl_3 ile modifiye edilmiş reçineler kullanılarak $100 \mu\text{g/L}$ 'lik arsenat içeren çözeltide ve arazi çalışmasıyla alınan ve Aksaray-Selime bölgesine ait gerçek bir yüzey suyu numunesinde arsenik giderimi çalışılmıştır. Çalışma sonuçları Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.4.2. İyon Değişim Reçinelerinin Aminoasit ile Modifikasyonu ve Modifikasyonun Arsenik Giderimine Etkisi

3.4.2.1. Kimyasal Maddeler

Deneylerde iyon değişim reçinelerine ek olarak Sigma-Aldrich marka ve analitik saflıkta L-lizin monohidroklörür aminoasidi ve pH:7,0'lık fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 3.7). Çözeltilerin hazırlanmasında ve yıkamalarda ultra saf su kullanılmıştır.



Şekil 3.7 Lizin amino asidinin yapısı

3.4.2.2. Reçinelerin Aminoasit Modifikasyonu

Herbir reçine için 0,1 gram lizin aminoasiti tartılıp 100 mL fosfat tampon çözeltisinde çözdürülmüştür. Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin herbirinden 0,1 gram tartılarak çözeltilere eklenmiş ve 8 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 45°C sıcaklıkta 48 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası reçineler

ultra saf suyla yıkanıp kurutulmuştur (Pacheco ve ark., 2009a; Pacheco ve ark., 2009b; Pacheco ve ark., 2009c).

3.4.2.3. Aminoasit ile Modifiye Edilmiş Reçinelerin Titrasyon Eğrileri

50 mL ultra saf su, 40 mg lizin ile modifiye edilmiş Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçineleri (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) ile karıştırılarak başlangıç pH değerlerinin 6,72-6,91 aralığında olduğu tespit edilmiştir. 0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH değerleri 2,0-2,5 arasına getirilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılarak pH ölçümleri alınmış ve titrasyon eğrileri çizilmiştir. Analiz öncesinde pH-metre cihazı ile 3 noktalı kalibrasyon yapılmış ve tüm ölçümler $28,5 \pm 0,5$ °C'da yapılmıştır (Pehlivan ve ark., 2004).

3.4.2.4. Aminoasit ile Modifiye Edilmiş Reçinelerle Arsenik Giderimi

Lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş reçineler kullanılarak 100 µg/L'lik arsenat içeren çözeltide ve arazi çalışmasıyla alınan ve Aksaray-Selime bölgesine ait gerçek bir yüzey suyu numunesinde arsenik giderimi çalışılmıştır. Çalışma sonuçları Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.4.2.5. Aminoasitle Modifiye Edilmiş Reçinelerin Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak lizin ile modifiye edilen Purolite A400 (Purolite A400-AA) ve Lewatit Monoplus MP64 (Lewatit Monoplus MP64-AA) reçinelerden belli bir miktar eklenmiştir. Çözeltiler 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika karıştırıldıktan sonra alınan numuneler kullanılarak sorpsiyona temas süresinin etkisi incelenmiştir.

Lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin arsenik adsorpsiyonu yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modellerinden faydalanılarak incelenmiş ve herbir reçine için proses kinetiği değerlendirilmiştir. Değerlendirilen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

3.4.2.6. Aminoasitle Modifiye Edilmiş Reçinelerin Arsenik Sorpsiyonuna Arsenik Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

100 µg/L, 500 µg/L, 1 mg/L, 1,5 mg/L ve 2 mg/L'lik konsantrasyonlarda arsenat içeren çözeltilerin herbirinden 50 mL alınarak lizin ile modifiye edilen reçinenin herbirinden belli bir miktarda eklenmiş ve çözeltiler optimum reaksiyon süresi kadar karıştırılarak sorpsiyona başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin arsenik adsorpsiyonu Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich ve Scatchard izoterminden faydalanılarak incelenmiş ve herbir reçine için izoterm sabitleri belirlenmiştir. İzoterm çalışmaları sonuçları, Araştırma Sonuçları ve Tartışma Bölümünde değerlendirilecektir.

3.4.2.7. Aminoasitle Modifiye Edilmiş Reçinelerin Arsenik Sorpsiyonuna Reçine Miktarının Etkisi

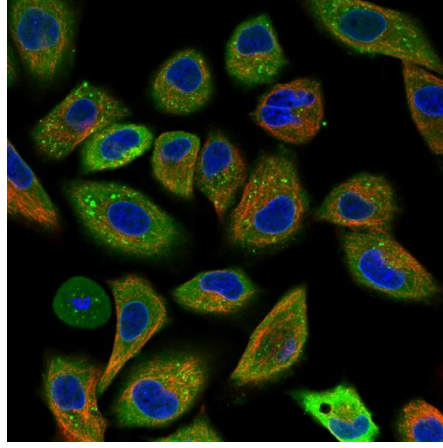
100 µg/L'lik arsenat çözeltilisinden 50 mL alınarak Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçinelerinin herbirinden 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg tartılmış ve çözeltilere ayrı ayrı eklenip optimum reaksiyon süresi kadar karıştırılarak sorpsiyona reçine miktarının etkisi incelenmiştir. Belirlenen sonuçlar, Araştırma Sonuçları ve Tartışma Bölümünde değerlendirilecektir.

3.5. Hücre kültürü Çalışmaları

İçmesularının vücut içindeki emilimi kolonda gerçekleştiği için hücre kültürü çalışmaları kolon hücresinde gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Hücre Kültürü Şartları

SW-620 hücre hatları (Şekil 3.8), %10 fetal sığır serumu (FBS),% 1 L-glutamin ve %1 penisilin-streptomisin (Pen-Strep) çözeltilisi içeren büyüme ortamında kültürlendi. Kültürler, EC 160 NÜVE inkübatöründe 37 °C'de %5 karbon dioksit (CO₂) ve %95 nem ile inkübe edildi. Hücre kültürü çalışmaları NÜVE MN 090 Sınıf II Güvenlik Kabini'nde gerçekleştirildi (Karakurt ve Adali, 2016).



Şekil 3.8 İnsan Kolon Hücresi SW-620'nin morfolojisi

3.5.2. Hücre Çözdürme

Hücreler çözülmeye başlamadan önce, 10 mL önceden ısıtılmış büyüme ortamı, T75 hücre kültürü şişesine aktarılmıştır. Bundan sonra sıvı azottan tüpler (kriyotüpler) alınmış ve hücreler 37 °C su banyosunda çözülmüş ve hemen büyüme ortamı içeren T75 hücre kültürü şişesine aktarılmıştır. Hücreler, 37 °C'deki CO₂ inkübatöründe inkübe edilmiştir. 24 saat sonra, dimetilsülfoksiti (DMSO) yok etmek için ortam yenilenmiş ve CO₂ inkübatörüne yerleştirilmiştir.

3.5.3. Hücre Hatlarının Alt Kültürü

Hücreler T75 şişesinde % 80 çoğaldıktan sonra, ortam uzaklaştırılmış ve hücreler 10 mL 10 mM fosfat tamponlu salin (PBS) ile yıkanmıştır. 1:4 bölünmüş hücre hatlarını hazırlamak için şişeye 2 mL önceden ısıtılmış tripsin eklenmiş ve hücreler ayrılincaya kadar T75 şişe 37 °C'deki CO₂ inkübatörüne yerleştirilmiş, tripsini inaktive etmek için şişeye 6 mL büyüme ortamı ilave edilmiş ve bu karışımın 2 mL'si yeni T75 şişesine aktarılmıştır. Daha sonra yeni T75 şişesine 10 mL büyüme ortamı ilave edilmiş ve kültür 37 °C'deki CO₂ inkübatörüne yerleştirilmiştir. Bu işlem, hücre tiplerine bağlı olarak 3-4 günde bir tekrarlanmıştır.

3.5.4. Hücrenin Dondurulması

Hücreler T75 şişesinde %80 birleştikten sonra ortam uzaklaştırılmış ve hücreler 10 mL PBS ile yıkanmıştır. 2 mL önceden ısıtılmış tripsin şişeye ilave edilmiş ve 5 dakika boyunca 37 °C'deki CO₂ inkübatöründe bekletilmiştir. Tüm hücreler ayrıldıktan sonra, tripsini inaktive etmek için şişeye 2 mL büyüme ortamı ilave edilmiştir. Tripsin ve büyüme maddesi ile birlikte şişedeki hücreler 15 mL'lik tüpe aktarılmış ve oda sıcaklığında 5 dakika 400 x g'de santrifüje tabi tutulmuştur. Santrifüjden sonra süzöntü atılmış ve pellet, pipetleme ile 1 mL büyüme ortamı içinde yeniden süspansiyon edilmiştir. Daha sonra hücre süspansiyonu tüpe aktarılmış ve 100 µL DMSO kriyoprotektan (donma etkisine karşı koruyan madde) olarak eklenmiştir. Tüp hemen -80 °C'lik dondurucuya yerleştirilmiş ve bir hafta sonra sıvı azot tankına aktarılarak daha uzun süreli depolama yapılmıştır.

3.5.5. Hücre Kültüründe Arsenik Çalışmaları

Hücre kültürü çalışmalarının ilk aşamasında aynı çalışma şartlarında sorpsiyon kapasitesi düşük olan iki anyon değişim reçinesi Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 seçilmiştir. Stok arsenik çözeltisinden uygun oranda seyreltme yaparak 100 µg/L'lik arsenat içeren 10 mL hacimde 5 adet çözelti hazırlanmıştır. Seyreltmeyi yapmak için ultra saf su değil RPMI-1640 medium kullanılmıştır. Birinci çözeltiliye herhangi bir işlem yapılmadan, ikinci çözeltiliye 5 mg Lewatit Monoplus MP64 reçinesi eklenmiştir, üçüncü çözeltiliye 5 mg Purolite A400 reçinesi eklenmiştir, dördüncü çözeltiliye 5 mg lizin ile modifiye edilmiş Lewatit Monoplus MP64 (Lewatit Monoplus MP64-AA) reçinesi eklenmiştir ve beşinci çözeltiliye 5 mg lizin ile modifiye edilmiş Purolite A400 (Purolite A400 -AA) reçinesi eklenmiştir. Sonrasında çözeltiler rotatörde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Alkolle temizlenen laminar kabine bu beş çözelti ve 37 °C'da su banyosunda 2-3 dakika bekletilip alkolle temizlenen RPMI medium alınmıştır. Tablo 3.2'de belirtildiği gibi Eppendorf tüplerine bu beş çözeltiliden değişen dozlarda alınmış ve seyreltmeler RPMI medium ile yapılmıştır. Değişen dozajlarda hazırlanan çözeltiler kolon hücrelerine uygulanmış ve iki gün sonunda Alamar mavisi reaktifi kullanılarak elisa reader'da 620 nm ve 680 nm'de okuma yapılarak hücrelerin canlılık testi yapılmıştır. Test sonuçları Araştırma Sonuçları ve Tartışma Bölümünde gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri için hücre kültürü çözelti tablosu

Çözelti numarası	Uygulanan kimyasal	Çözeltilerin dozajlama oranları, %
Birinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi	0-1-5-10-20-40-60-80-100
İkinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Lewatit Monoplus MP64	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Üçüncü çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Purolite A400	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Dördüncü çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Lewatit Monoplus MP64-AA	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Beşinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Purolite A400-AA	0-1-5-10-20-40-60-80-100

Hücre kültürü çalışmalarının ikinci aşamasında demir oksit hidroksitli ve demir oksitli olan iki anyon değişim reçinesi Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 seçilmiştir. RPMI-1640 medium kullanılarak seyreltmeler yapılarak 10 mL 100 µg/L'lik arsenat içeren beş adet çözelti hazırlanmıştır. Birinci çözelti olduğu haliyle hücre kültürü çalışmasında kullanılırken ikinci çözelti 5 mg Lewatit FO36 reçinesi ile, üçüncü çözelti 5 mg Selion ASRFG3300 reçinesi ile, dördüncü çözelti 5 mg lizin modifiye Lewatit FO36 (Lewatit FO36 –AA) reçinesi ile ve beşinci çözelti ise 5 mg lizin modifiye Selion ASRFG3300 (Selion ASRFG3300 –AA) reçinesi ile 1 saat boyunca muamele edilmiştir. Tablo 3.3'de belirtilen dozajlamalar yapılarak kolon hücrelerine uygulanmıştır. İki günün sonunda Alamar mavisi reaktifi kullanılarak elisa reader'da yapılan okuma sonuçları Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir.

Tablo 3.3 Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçineleri için hücre kültürü çözelti tablosu

Çözelti numarası	Uygulanan kimyasal	Çözeltilerin dozajlama oranları, %
Birinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi	0-1-5-10-20-40-60-80-100
İkinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Lewatit FO36	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Üçüncü çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Selion ASRFG3300	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Dördüncü çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Lewatit FO36-AA	0-1-5-10-20-40-60-80-100
Beşinci çözelti	10 mL 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi + 5 mg Selion ASRFG3300-AA	0-1-5-10-20-40-60-80-100

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

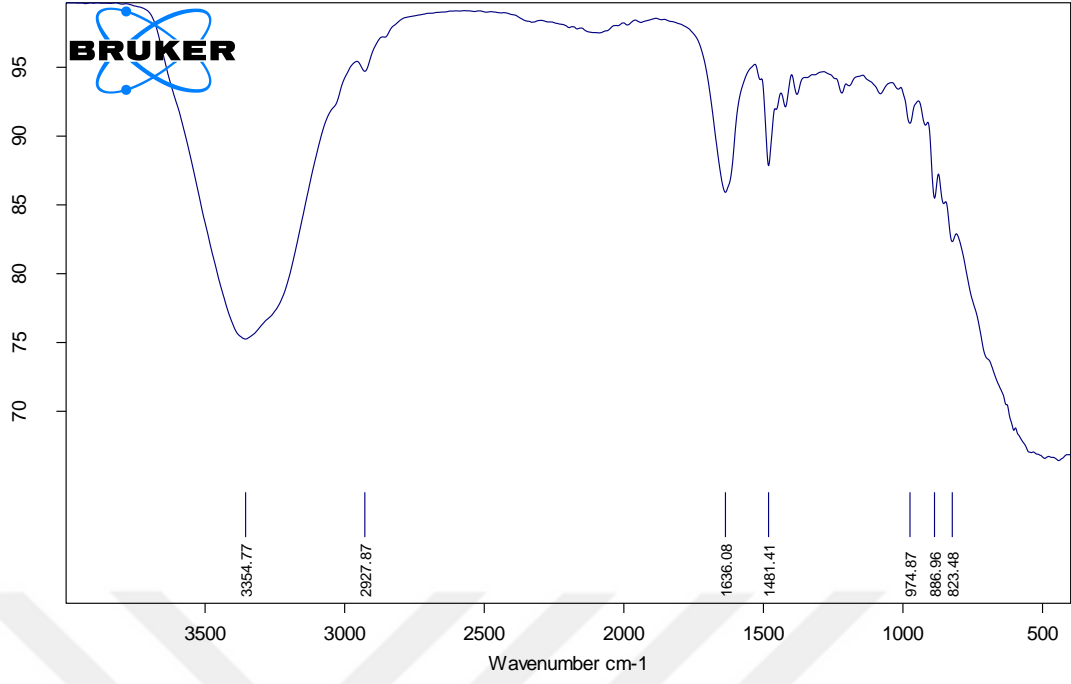
4.1. İyon Değişim Reçinelerinin Kimyasal Yapı Analizleri

4.1.1. FTIR Analiz Sonuçları

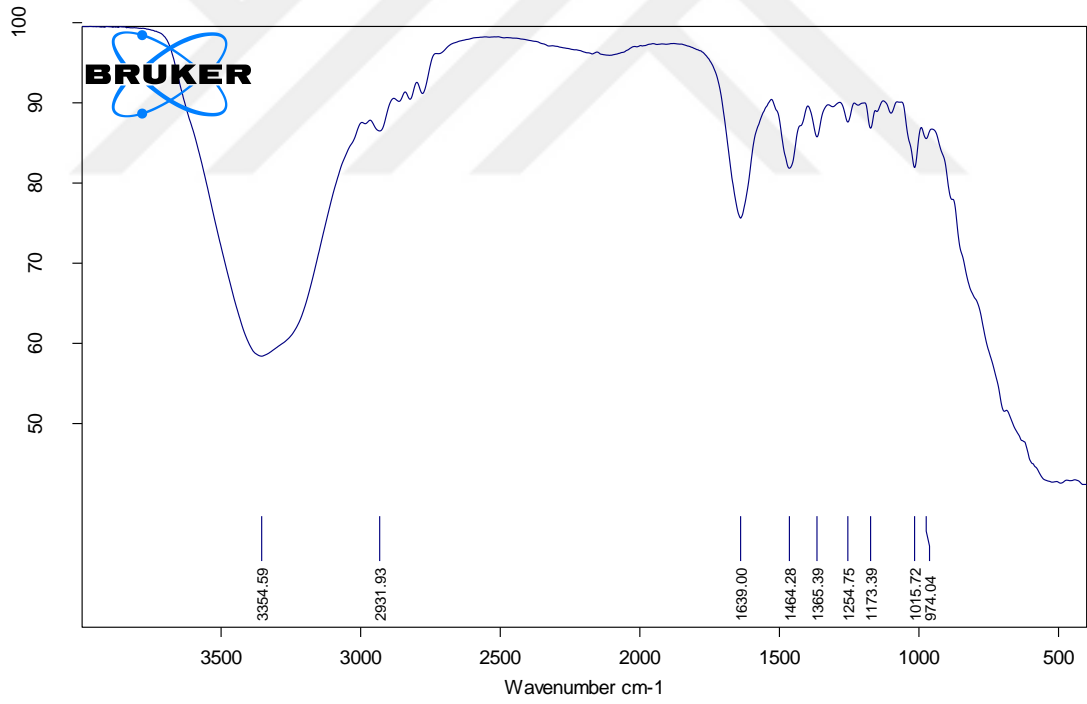
Anyon değişim reçinelerinin FTIR analizleri yapılmış ve Şekil 4.1'den Şekil 4.6'ya kadar olan FTIR sonuçları Tablo 4.1'e göre değerlendirilmiş ve Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Kısaltılmış organik grup frekansları tablosu (Gündüz, 2005; Erdik ve Eroglu, 2008)

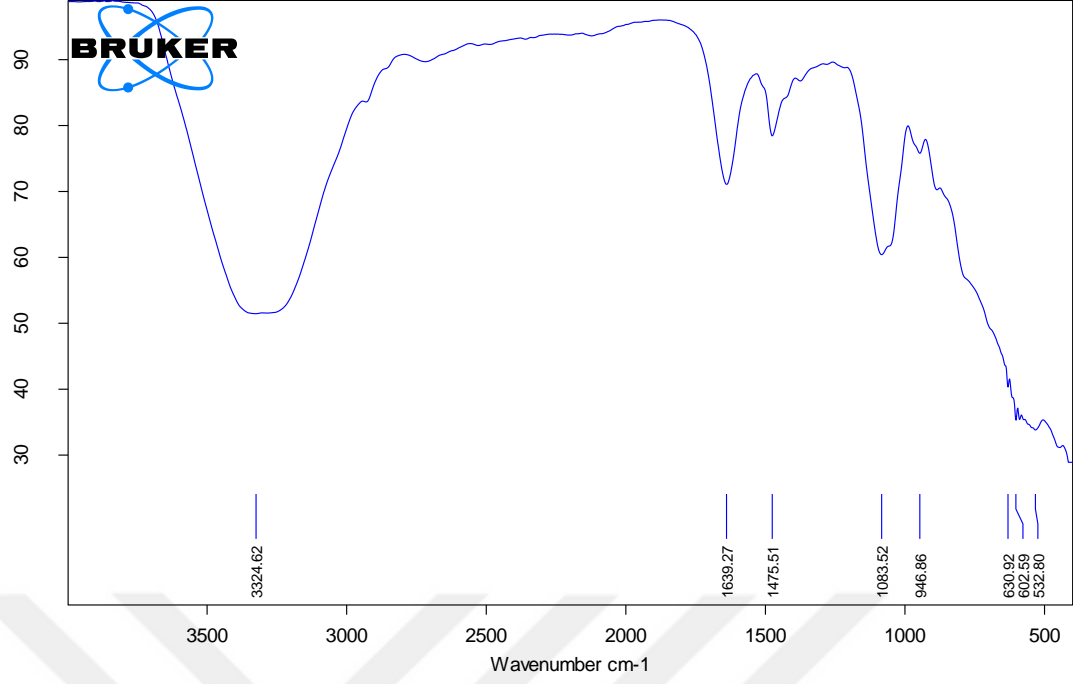
Bağ	Bileşik	Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Absorplaması
O-H	Monomer alkoller ve fenoller	3690-3590	Değişik
	Hidrojen bağlı alkoller ve fenoller	3600-3200	Değişik
	Monomerik karboksilli asitler	3650-3500	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilli asitler	2700-2500	Genişlemiş
C-O	Alkoller, esterler, karboksilli asitler, eterler	1300-1050	Şiddetli
N-H	Aminler, amitler	3500-3300	Orta
C-H	Alkanlar	2970-2850	Şiddetli
C-H	Aromatik halkalar	1470-1340	Şiddetli
		3100-3010	Orta
C-H	Alkenler	3095-3010	Orta
		995-675	Şiddetli
C-H	Alkinler (asetilenler)	3300	Şiddetli
C-N	Aminler, amitler	1360-1180	Şiddetli
C=C	Alkenler	1680-1610	Değişik
C=C	Aromatik halkalar	1600-1450	Değişik
C=O	Aldehitler, ketonlar, esterler, karboksilli asitler	1760-1690	Şiddetli
C=N	Schiff bazları	1710-1470	Orta
C=C	Alkinler	2260-2100	Değişik
C=N	Nitriller	2280-2210	Şiddetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1570-1500	Şiddetli
		1370-1300	Şiddetli
N=N	Azo bağları	1590-1620	Orta



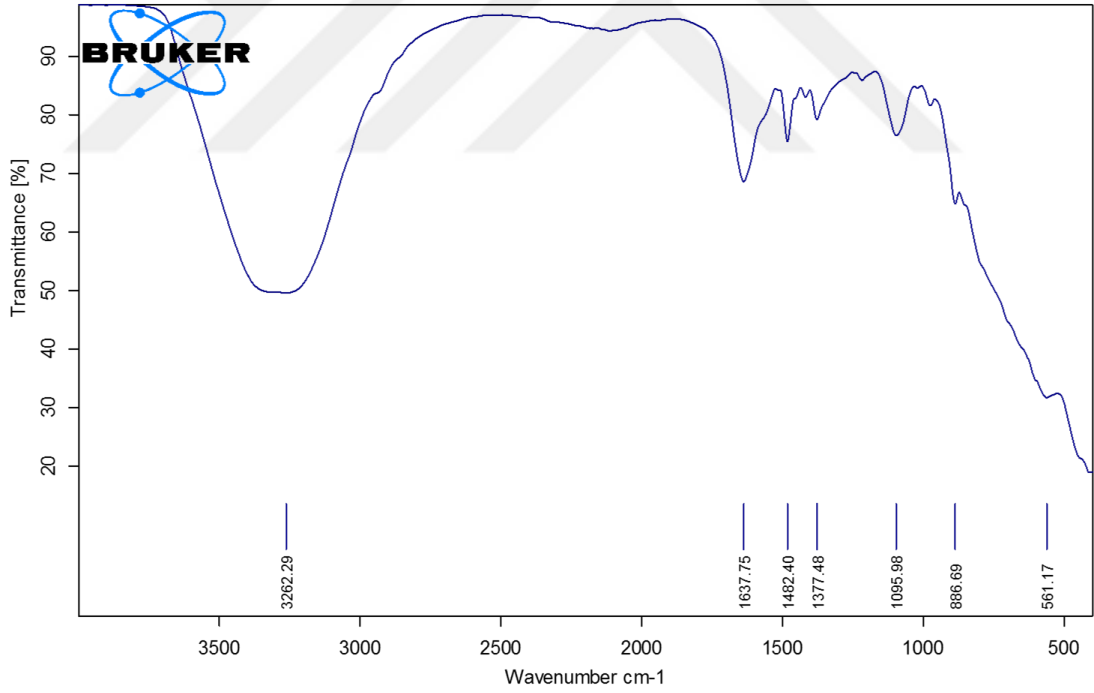
Şekil 4.1 Purolite A400 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü



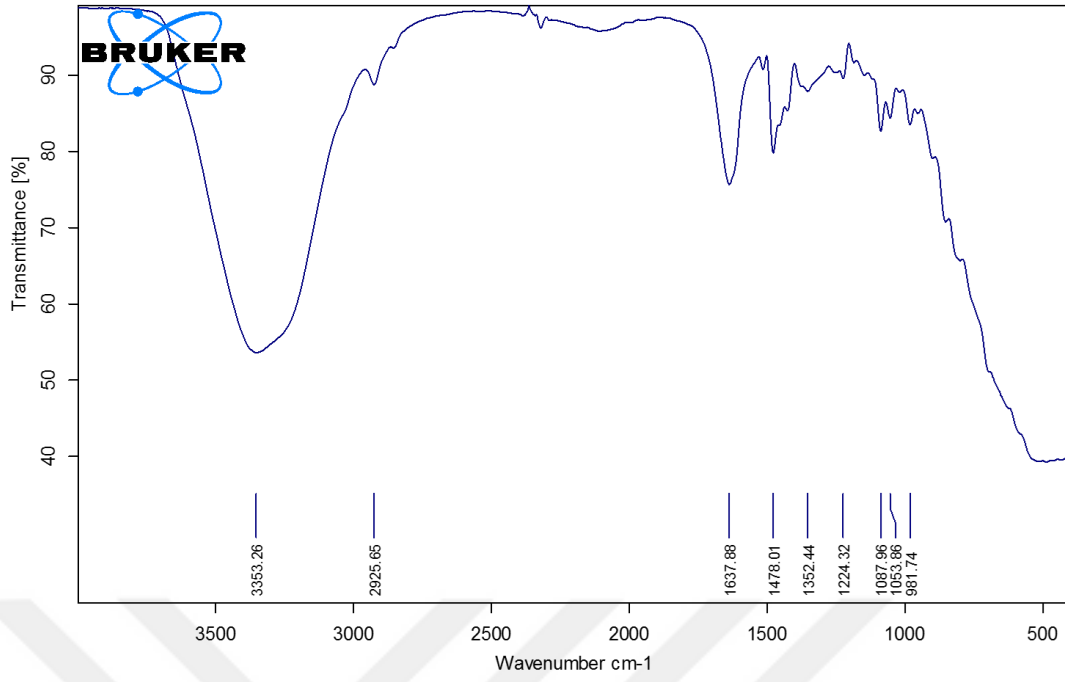
Şekil 4.2 Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü



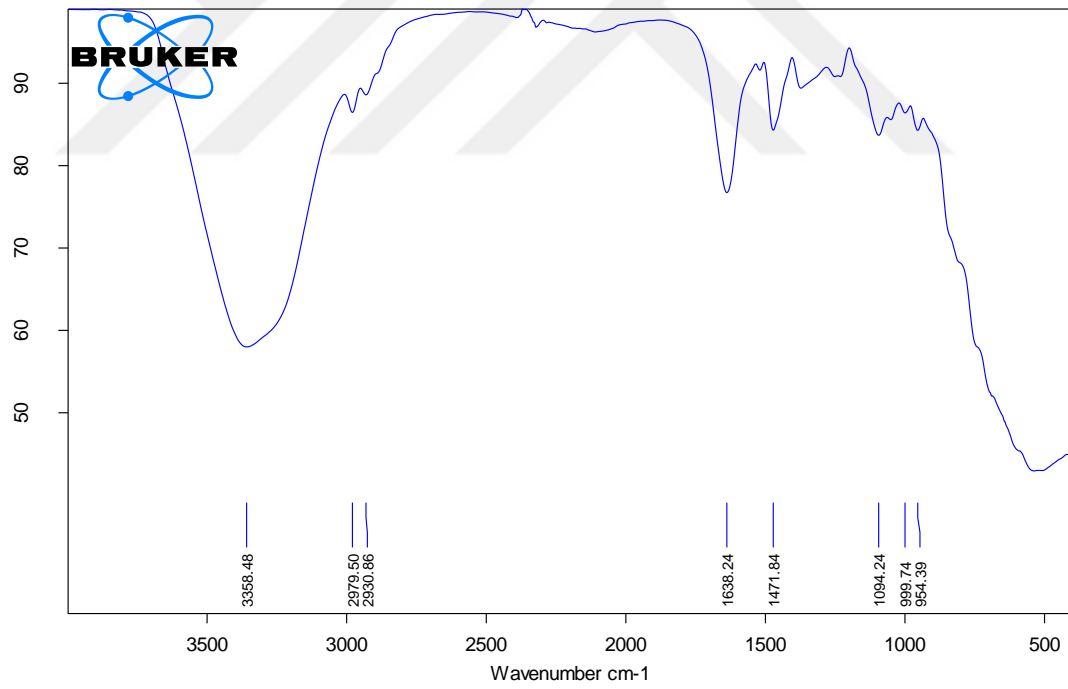
Şekil 4.3 Lewatit FO36 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü



Şekil 4.4 SELION ASR3300FG iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü



Şekil 4.5 Lewatit Monoplus M600 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü



Şekil 4.6 Lewatit Sybron Ionac SR7 iyon değişim reçinesinin FTIR görüntüsü

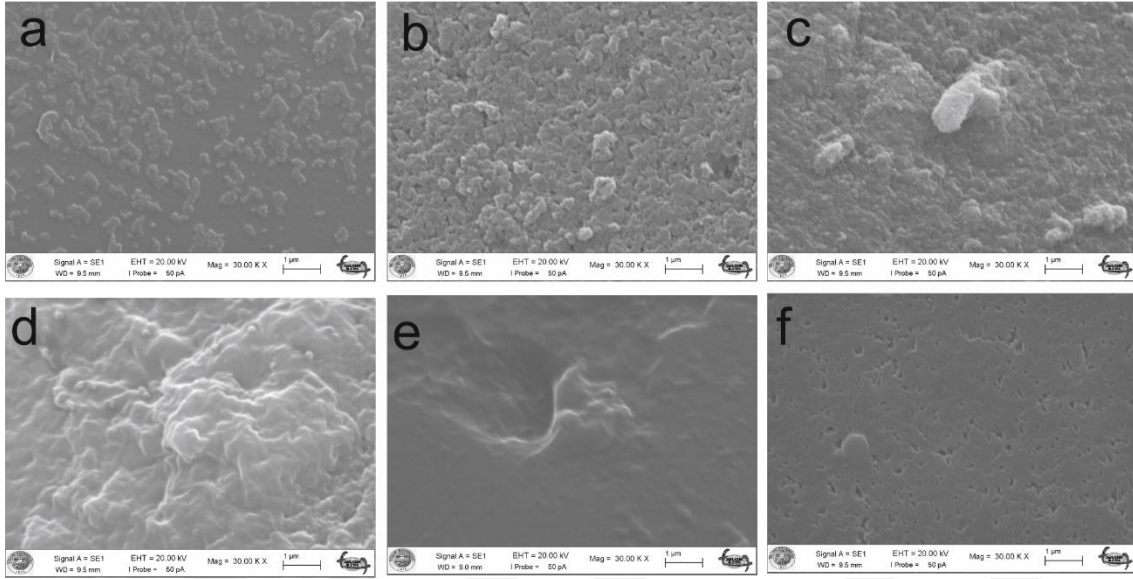
Tablo 4.2 İyon değişim reçinelerinin bağ ve frekansları

Frekans, cm ⁻¹	Bağ	Açıklama
3262,29 - 3356,13	O-H	Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.
2925,65 – 2930,86 1352,44 – 1381,00 946,86 – 981,74	C-H	Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir. Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir. Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.
1636,08 – 1639,27 1464,28 – 1482,40	C=C	Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.
1221 – 1254,75	C-N	Tüm iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.
1083,52 – 1095,98	O-H	Lewatit FO36 ve Selion ASR330FG iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.
532,80 – 561,17	Fe-O	Lewatit FO36 ve Selion ASR330FG iyon değişim reçinelerinde gözlenmiştir.

Yapılan değerlendirmelere göre, 3262-3356 cm⁻¹ bandında adsorbe olan suya ait O-H gerilme bandına ait pikler tüm iyon değişim reçinelerinde görülmektedir (Xu ve ark., 2018). 2925-2930 cm⁻¹ bandındaki pikler polistiren yapısından kaynaklanmaktadır (Lazar ve ark., 2014; Tandorn ve ark., 2017). Tüm reçinelerdeki 1464-1482 cm⁻¹ bandındaki pikler, polistiren zincirindeki metilen grubunun –CH₂ titreşimi ve halkalı yapıdaki C=C titreşimlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır (Jachula ve ark., 2011). Ayrıca demir oksitli/demir oksit-hidroksitli reçinelerde (Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG) sırasıyla 1083,52 ve 1095,98 cm⁻¹ bantlarında O-H asimetrik uzamasına ait pikler gözlenmiştir (Xiong ve ark., 2017). Yine Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG reçinelerinde sırasıyla 532,80 ve 561,17 cm⁻¹'de Fe-O bantları görülmüştür (Gotić ve Musić, 2007; Ahangaran ve ark., 2013).

4.1.2. SEM Analiz Sonuçları

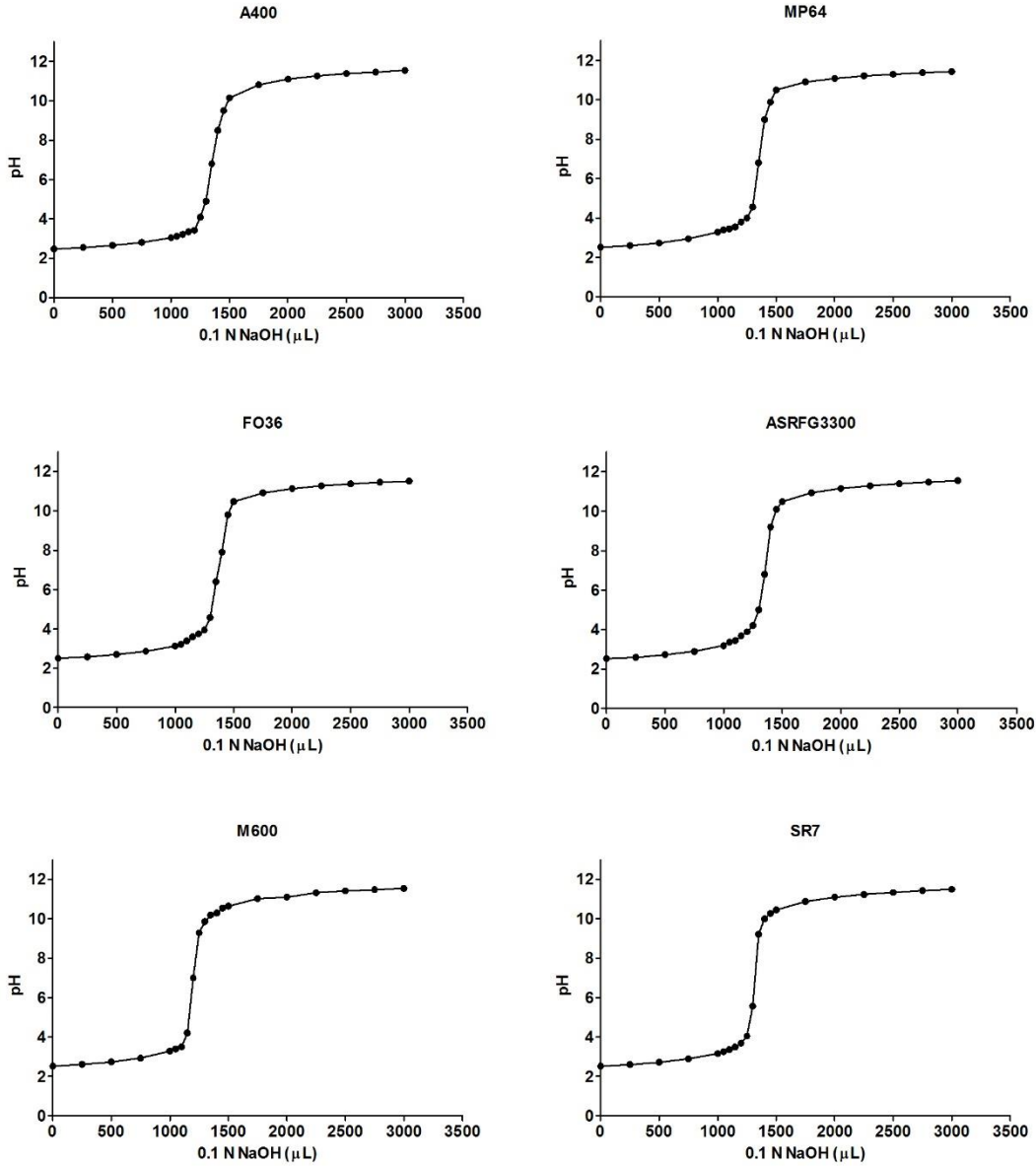
İyon değişim reçinelerinin mikro yapıları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. İncelenen iyon değişim reçinelerinin yüzey yapısındaki pürüzler ve gözeneklilikler, reçinelerin arsenik sorpsiyonu için geniş yüzey alanına ve fazla miktarda sorpsiyon yüzeyine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Morales ve ark., 2016).



Şekil 4.7 İyon değişim reçinelerinin SEM görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) SELION ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7

4.1.3. Titrasyon eğrileri

İyon değişim reçinelerinin titrasyon eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir. NaOH ile titrasyon yapılırken yaklaşık pH 4’den sonra hızlı pH artışları gözlenmiştir. Eşdeğerlik noktaları Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Selion ASRFG3300 ve Lewatit Monoplus M600 reçineleri için 6,5-7,0 aralığında iken Lewatit Sybron Ionac SR7 reçinesi için yaklaşık 6,0’da gözlenmiştir.



Şekil 4.8 İyon değişim reçinelerinin titrasyon eğrileri

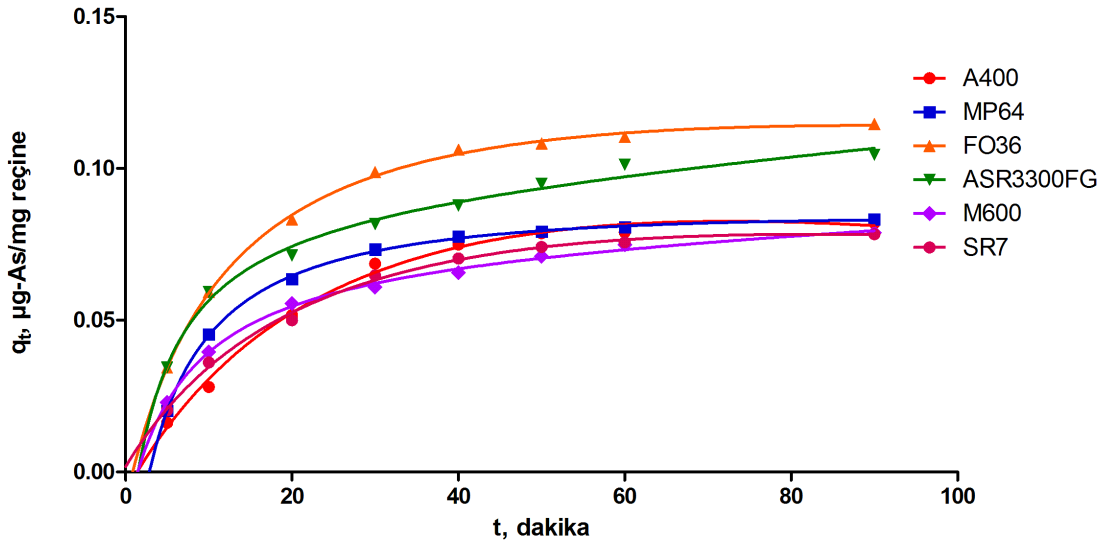
4.2. Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak herbir reçineden belli bir miktar üzerine eklenmiştir. Çözeltiler 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika boyunca karıştırılmış ve karıştırma sonrasında alınan numuneler kullanılarak Şekil 4.9'daki gibi arsenik sorpsiyonunun zamana karşı değişimi grafiklendirilmiştir.

Grafikteki q_t herhangi bir t anındaki sorpsiyon kapasitesini (µg-As/mg reçine) vermektedir. Sorpsiyon kapasitesi, yani bir gram reçine tarafından sorplanan arsenik miktarları denklem (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (4.2)$$

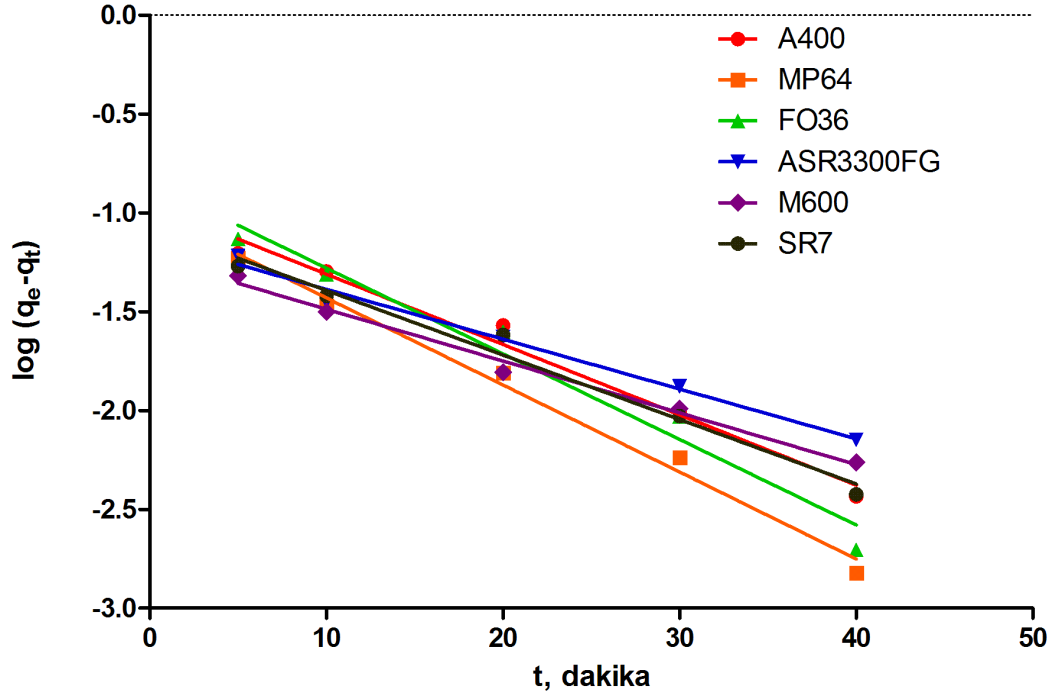
Burada C_0 ($\mu\text{g/L}$) başlangıç konsantrasyonunu, C_e ($\mu\text{g/L}$) denge konsantrasyonunu, V (L) çözelti hacmini ve W (mg) iyon değişim reçinesinin kütlesini ifade etmektedir.



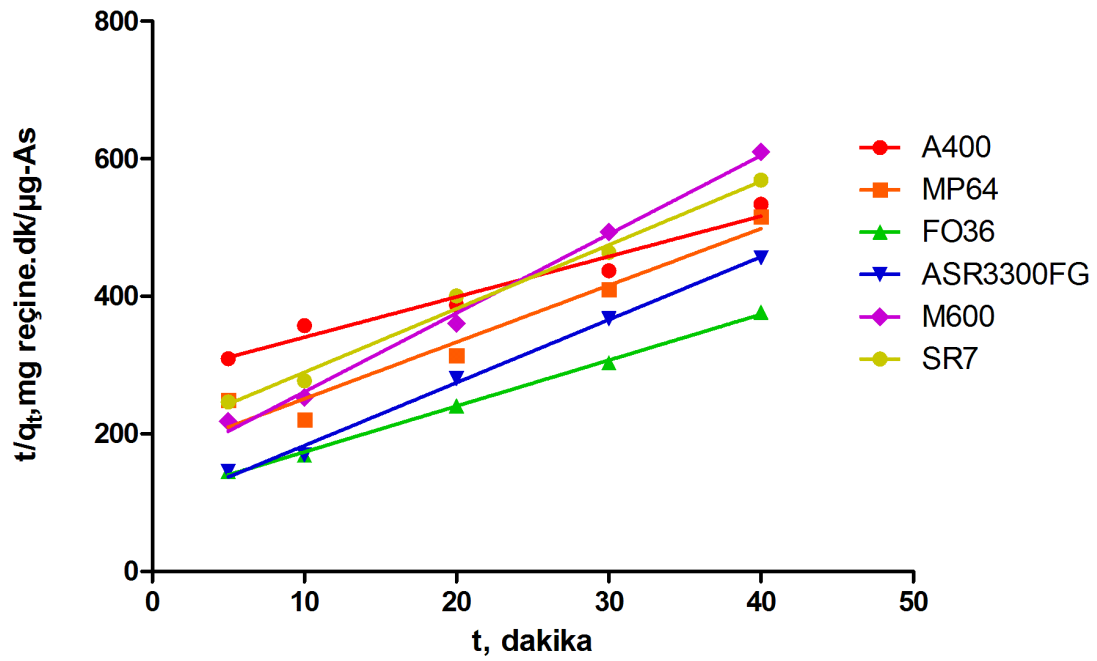
Şekil 4.9 Arsenik sorpsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi

Zamanla beraber arsenik sorpsiyonunun arttığı ve bir plato değerine ulaşarak sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. İyon değişim reçineleri için yaklaşık 50 dakikada denge reaksiyon süresine ulaşıldığı görüldüğü için bundan sonraki deneylerde optimum reaksiyon süresi 50 dakika olarak kabul edilmiştir.

İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerinden faydalanılarak incelenmiş ve herbir reçine için proses kinetiği değerlendirilmiştir. Yalancı-birinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.10'da ve yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Denklem (1.11)'e göre Şekil 4.9'da çizdirilen $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden yalancı-birinci derece denklemin hız sabiti (k_1 , dakika⁻¹), grafiğin kaymasından ise yalancı-birinci derece kinetiğe göre hesaplanan q_e ($\mu\text{g-As/g}$ reçine) değeri bulunmuştur. Denklem (1.13)'e göre Şekil 4.10'da çizdirilen t/q_t 'ye karşı t grafiğinin eğiminden yalancı-ikinci derece kinetiğe göre hesaplanan q_e ($\mu\text{g-As/g}$ reçine) değeri grafiğin kaymasından ise yalancı-ikinci derece denklemin hız sabiti (k_2 , g/mg.dakika), bulunmuştur. Kinetik modellerden hesaplanan parametreler Tablo 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.10 İyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetik grafikleri



Şekil 4.11 İyon değişim reçinelerinin yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri

Tablo 4.3 İyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci-derece kinetik ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri parametreleri

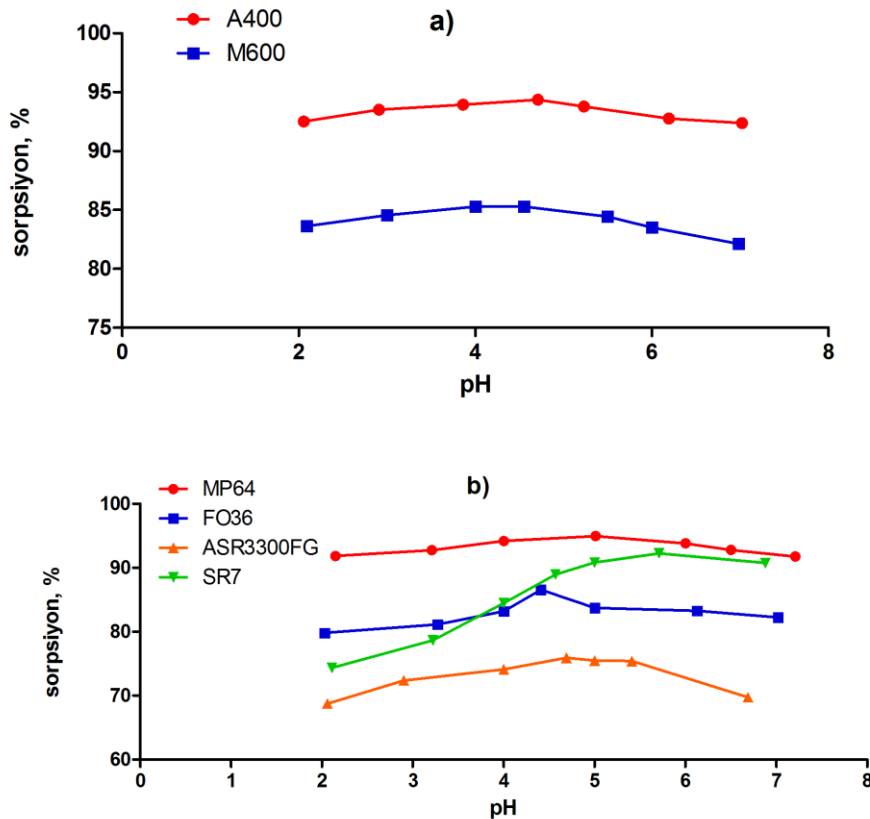
Reçine adı	q _{e, deneysel} (µg/g)	Yalancı-birinci derece			Yalancı-ikinci derece		
		q _{e, hesaplanan} (µg/g)	k ₁ (1/dk)	R ²	q _{e, hesaplanan} (µg/g)	k ₂ (g/mg.dk)	R ²
Purolite A400	78,625	111,22	0,082	0,9825	170,48	0,122	0,9606
Lewatit Monoplus MP64	79,127	102,47	0,101	0,9898	121,38	0,403	0,9467
Lewatit FO 36	108,174	142,56	0,100	0,9702	150,07	0,415	0,9980
Selion ASR3300FG	94,916	73,38	0,058	0,9888	109,36	0,914	0,9955
Lewatit Monoplus M600	71,068	59,58	0,060	0,9904	87,34	0,894	0,9951
Lewatit Sybron Ionac SR7	74,128	85,86	0,075	0,9824	108,14	0,434	0,9913

Arseniğin iyon değişim reçineleri ile sorpsiyonu yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetiğe göre incelenmiş ve kinetiklerin hız sabitleri bulunmuştur. Herbir reçine için sorpsiyonun hangi kinetiğe uygun olduğunu belirlemek için q_{e, hesaplanan} değerlerin q_{e, deneysel} değerlere yakınlığına bakılır. Tablo 4.3'den görüldüğü gibi Selion ASR3300FG hariç diğer iyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetik için q_{e, hesaplanan} değerleri q_{e, deneysel} değerlere daha yakındır. Dolayısıyla Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 iyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyon kinetiğinin yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur. Tablo 4.3'den görüldüğü gibi, korelasyon katsayıları R²'lerin yüksekliği de bunu desteklemektedir. Bu iyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olması, sorpsiyonun fiziksel sorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır. Selion ASR3300FG iyon değişim reçinesinin ise yalancı-ikinci derece kinetik için q_{e, hesaplanan} değeri q_{e, deneysel} değere daha yakındır. Dolayısıyla Selion ASR3300FG iyon değişim reçinesinin arsenik sorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur. Korelasyon katsayısı R²'nin yüksekliği de bunu desteklemektedir. Bu iyon değişim reçinesinin yalancı-ikinci derece kinetiğe uygun olması, sorpsiyonun kimyasal sorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır. Kimyasal sorpsiyonlar reçinenin fonksiyonel grubu üzerinden arsenat iyonu ile şelatlaşma sonucu oluşmuştur.

4.3. Arsenik Sorpsiyonuna pH'ın Etkisi

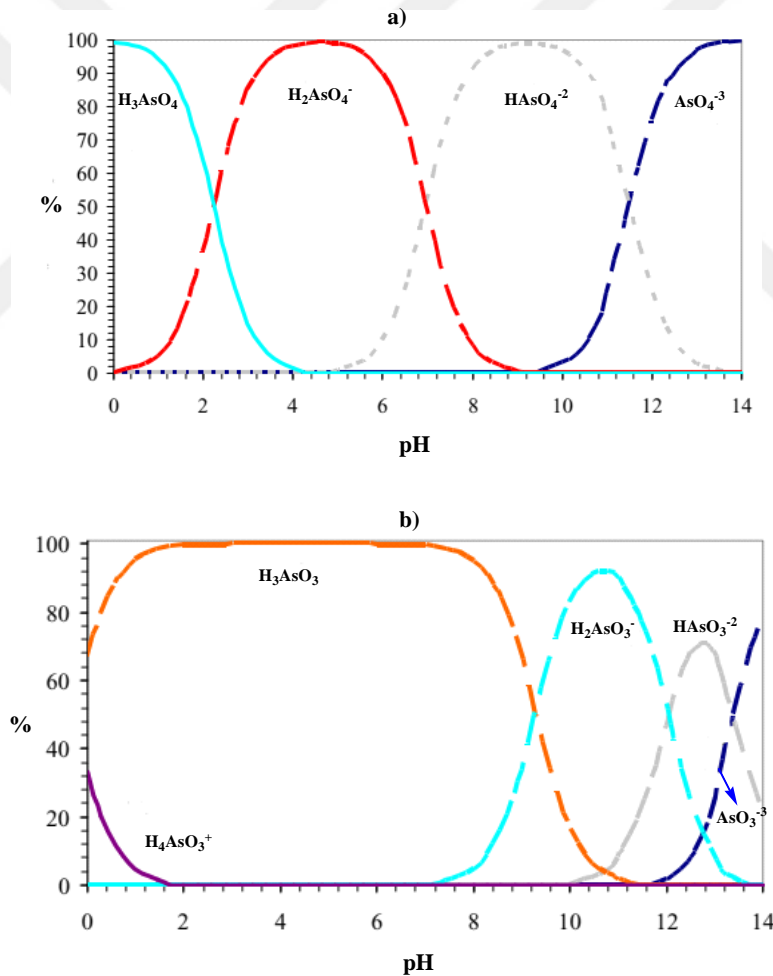
100 µg/L'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak üzerine herbir iyon değişim reçinesinden belli bir miktar eklenmiştir. 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileri ve pH-metre ile çözeltilerin pH değerleri yaklaşık 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 olacak şekilde ayarlanmıştır ve oluşan herbir çözelti optimum reaksiyon süresi olan 50 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra alınan numuneler analizlenerek arsenik sorpsiyonuna pH'ın etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.12'de iyon değişim reçinelerinin farklı pH'lardaki sorpsiyon grafikleri verilmiştir. Purolite A400 ve Lewatit Monoplus M600 kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri iken, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, Selion ASR3300FG ve Lewatit Sybron Ionac SR7 ise zayıf bazik anyon değişim reçineleridir. Kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri tüm pH'larda etkin olarak kullanılabilirken zayıf bazik anyon değişim reçineleri ise pH 7'nin üzerinde minimum anyon değişim kapasitesi ortaya koymaktadırlar.



Şekil 4.12 İyon değişim reçinelerinin pH'a göre değişim grafikleri (V:50 mL, karıştırma süresi: 50 dakika. a) Kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri, b) Zayıf bazik anyon değişim reçineleri

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi kuvvetli bazik anyon değişim reçineleri olan Purolite A400 ve Lewatit Monoplus M600’e ait arsenik sorpsiyonu pH değişikliklerinden fazlaca etkilenmemektedir. Zayıf bazik anyon değişim reçinelerinden Lewatit Monoplus MP64 diğer zayıf bazik anyon değişim reçinelerine göre daha az oranda pH değişikliklerinde etkilenmekte, diğer üç anyon değişim reçinesi ise daha fazla oranda pH değişimlerinden etkilenmektedir. Anyon değişim reçinelerinin maksimum sorpsiyonu verdikleri pH değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.13’de arsenat ve arsenit türlerinin pH’a göre dağılım yüzdeleri verilmiştir. Buna göre çalışmamızda bulduğumuz reçineler için optimum pH değerleri 4,00-5,71 aralığında olduğu için ve seyreltmeler stok arsenat çözeltisinden yapıldığı için, çalışılan çözeltilerimizdeki arsenik bileşiklerinin $H_2AsO_4^-$ formunda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 Arsenik türlerinin pH'a göre dağılım yüzdesi. a) As(V), b) As(III)(Schecher ve McAvoy, 2001; Pakzadeh, 2010)

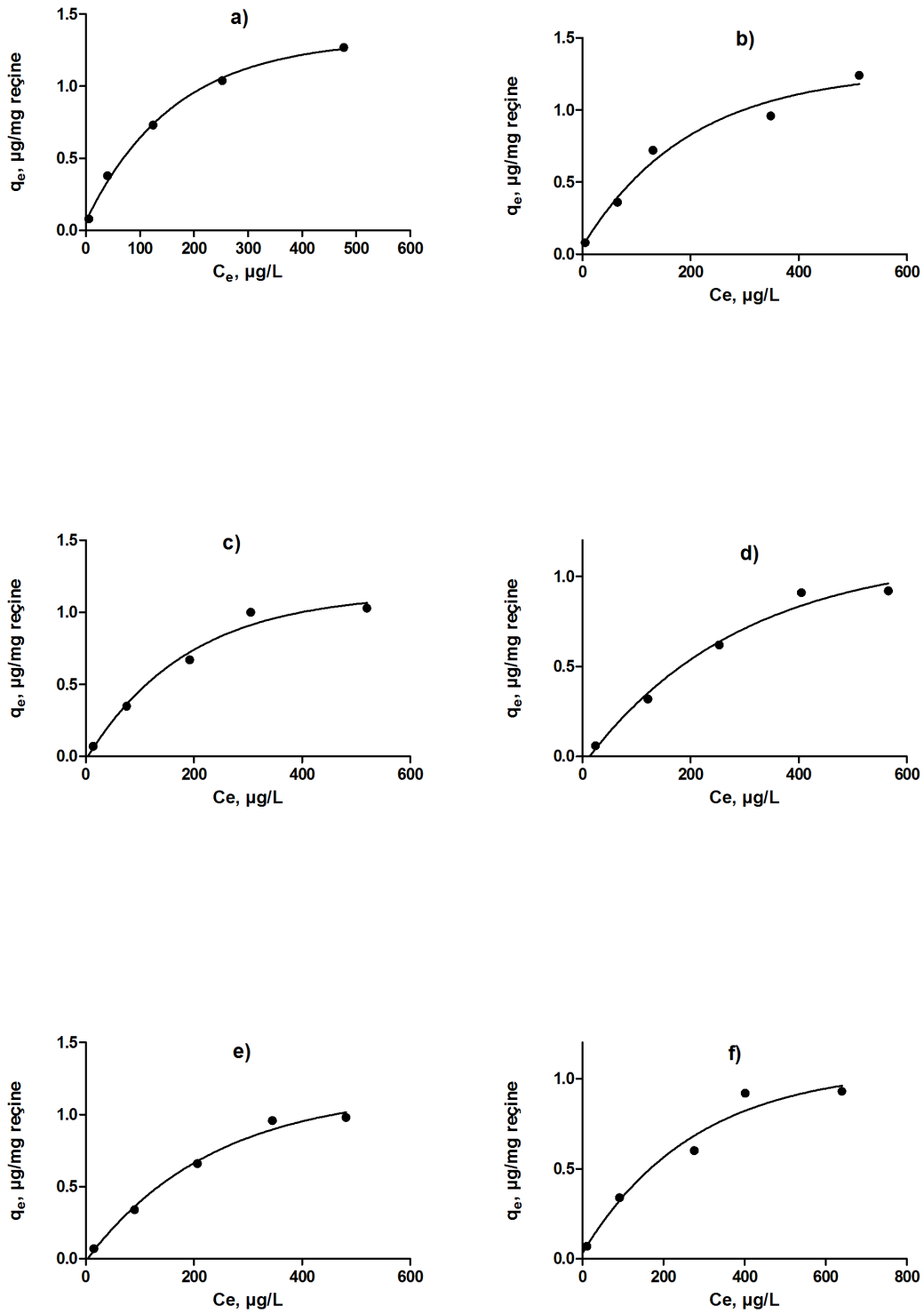
Tablo 4.4 İyon değişim reçinelerinin optimum pH değerleri

İyon değişim reçinesinin adı	Purolite A400	Lewatit Monoplus MP64	Lewatit FO 36	Selion ASR3300FG	Lewatit Monoplus M600	Lewatit Sybron Ionac SR7
Optimum pH değeri	4,71	5,01	4,41	4,69	4,00	5,71

4.4. Arsenik Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi

Stok arsenat çözeltilerinden uygun seyreltme işlemleriyle hazırlanan 100 µg/L, 500 µg/L, 1000 µg/L, 1500 µg/L ve 2000 µg/L'lik arsenat içeren çözeltilerin herbirinden 50 mL alınmış ve herbir reçineden belli bir miktar eklenmiştir. Çözeltiler herbir reçinenin optimum pH değerinde, optimum reaksiyon süresi olan 50 dakika boyunca karıştırılarak sorpsiyona başlangıç arsenik konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.14'de 1 mg reçine tarafından sorplanan arsenik miktarlarına karşı arsenik başlangıç konsantrasyonları grafiklendirilmiş ve iyon değişim reçinelerinin adsorpsiyon izotermine uygunluğu değerlendirilmiştir. Grafik verilerinden faydalanılarak ve denklem (1.1) - denklem (1.8) kullanılarak hesaplanan Freundlich izoterm katsayıları n ile k , Langmuir izoterm katsayıları b ile Q_0 , Dubinin-Raduskevich izoterm katsayıları Q_{DR} ile K_{DR} ve Scatchard izoterm katsayıları K_s ile Q_s değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Tabloda verilen R_L denklem (1.3)'e ve E_D denklem (1.8)'e göre hesaplanmaktadır.



Şekil 4.14 İyon değişim reçineleriyle arsenik sorpsiyonu (V:50 mL, karıştırma süresi:50 dakika, pH: herbir reçine için optimum pH). a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO 36, d) Selion ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7

Tablo 4.5 Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard izoterm katsayıları

Reçinenin adı	Freundlich izotermi			Langmuir izotermi			
	n	k	R ²	b (L/μg)	Q ₀ (μg/mg)	R _L	R ²
Purolite A400	1,57	0,03	0,9788	0,0080	1,581	0,56	0,9946
Lewatit Monoplus MP64	1,67	0,03	0,9868	0,0067	1,508	0,60	0,9455
Lewatit FO 36	1,26	0,02	0,9899	0,0025	3,297	0,80	0,9858
Selion ASR3300FG	1,07	0,01	0,9982	0,0005	8,177	0,95	0,9737
Lewatit Monoplus M600	1,21	0,01	0,9991	0,0016	2,759	0,86	0,9426
Lewatit Sybron Ionac SR7	1,48	0,01	0,9955	0,0031	1,610	0,76	0,8905

Reçinenin adı	Dubinin-Raduskevich izotermi				Scatchard izotermi		
	Q _{DR} (μg/mg)	K _{DR} (mol ² /kJ ²)	E _D (kJ/mol)	R ²	K _s (L/μg)	Q _s (μg/mg)	R ²
Purolite A400	1,320	0,02	8,41	0,9942	9,281	1,479	0,9649
Lewatit Monoplus MP64	1,115	0,02	8,26	0,9622	10,091	1,309	0,8446
Lewatit FO 36	1,923	0,03	7,91	0,9855	2,488	3,312	0,9697
Selion ASR3300FG	1,797	0,04	7,81	0,9742	0,489	8,328	0,9600
Lewatit Monoplus M600	1,334	0,03	8,74	0,9719	1,7861	2,590	0,9037
Lewatit Sybron Ionac SR7	1,393	0,02	8,22	0,9605	4,1938	1,509	0,8791

Langmuir izoterminde b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit değer olup, Q₀ tek tabakalı adsorpsiyonda maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Dağılım sabiti R_L değerinin tüm reçineler için 0-1 arasında olması çalışılan adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterminde k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. Tüm reçineler için n değerinin 1'den büyük olması çalışılan adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır ve katı yüzeyi homojendir. Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) adsorpsiyon izotermine göre ise homojen olmayan katı yüzeylerde adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. D-R izoterminden hesaplanan E_D değerleri, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi veya kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğu hakkında bilgi verir. Scatchard izotermine lineerliği, Langmuir izotermine lineerliğini destekler niteliktedir.

Korelasyon katsayılarına bakılarak bir karşılaştırma yapıldığında, neredeyse tüm anyon değişim reçinelerinin % 95'ten büyük değerler verdiği görülmektedir. Freundlich

izotermi için hesaplanan korelasyon katsayılarının yüksekliği deneylerde fiziksel sorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. D-R izoterminden hesaplanan E_D değerleri, iyon değişiminin daha etkin olduğunu, bunun yanında fiziksel sorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Scatchard izoterm grafiğindeki lineerlik Langmuir izoterm grafiğinde de görülmüştür. Tablo 4.5'teki en yüksek sorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 8,177 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 3,297 $\mu\text{g}/\text{mg}$ değerleri ile demir oksitle/demir oksit-hidroksit yüklü reçineler olan Selion ASR3300FG ve Lewatit FO 36 reçinelerine aittir. Reçinelerin fonksiyonel grupları arsenik adsorpsiyonunda yüksek afiniteye sahiptir. Bundan dolayı adsorpsiyon kapasiteleri diğer dört reçineye göre daha yüksektir (Vlassopoulos ve ark., 2005; Jiefei ve ark., 2017). Tablo 4.5'e göre, en düşük Langmuir sorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 1,581 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 1,508 $\mu\text{g}/\text{mg}$ değerleri ile Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerine aittir. Dolayısıyla sorpsiyon kapasitelerini yükseltmek amacıyla yapılacak olan modifikasyon çalışmaları için bu iki reçine seçilmiştir.

Başlangıç arsenik konsantrasyonunun artışıyla beraber Langmuir adsorpsiyon izotermine göre bulunan adsorpsiyon kapasitesi değerleri (Q_0) artmaktadır. (Anis ve ark., 2013). Bu tez çalışmasında başlangıç arsenik konsantrasyonu olarak 0,100 mg/L - 2 mg/L aralığı seçilmiştir. Bundan dolayı bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasitesi değerleri (Q_0 değerleri), literatürde karşılaşılan yüksek başlangıç arsenik konsantrasyonu ile çalışılan adsorpsiyonlara ve diğer metallerin giderimine ait değerlerin büyük kısmına göre daha düşük çıkmakla beraber, esasında gerçek uygulamalar için karşılaşılabilen gerçek değerleri ifade etmektedir (Akin ve ark., 2012). Tablo 4.6' da farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmalar ve bu çalışmalar sonucunda bulunan Q_0 değerleri verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu artışıyla beraber adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde artış görülmektedir.

Tablo 4.6 Başlangıç arsenik konsantrasyonları ve buna karşılık gelen Q_0 değerleri

Çalışılan adsorban	Arsenik başlangıç konsantrasyonu, C_i	Langmuir izotermine ait adsorpsiyon kapasitesi, Q_0	Referans
Demir oksit ile modifiye edilmiş polimerik malzeme	100-600 $\mu\text{g/L}$	35,625 $\mu\text{g/g}$	(Habuda-Stanic ve ark., 2008)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanomalzeme	30-300 $\mu\text{g/L}$	51,282 $\mu\text{g/g}$	(Beduk, 2016)
Fe_3O_4 nanopartikül	0,01-1 mg/L	400 $\mu\text{g/g}$	(Akin ve ark., 2012)
Lizin ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 manyetik nanopartikül	0,1-20 mg/L	23,86 mg/g	(Zhang ve ark., 2014)
Demir oksit ile modifiye edilmiş anyon değişim reçinesi	10-60 mg/L	74,07 mg/g	(Tandorn ve ark., 2017)
Demir oksit/mangan dioksit ile modifiye edilmiş aktif karbon	500-3000 mg/L Ce:10-350 mg/L	75,82 mg/g	(Xiong ve ark., 2017)
Amin ile modifiye edilmiş iyon değişim malzemesi	5-50 mg/L	205,32 mg/g	(Lee ve ark., 2017)
Lizin ile modifiye edilmiş anyon değişim reçinesi	0,1-2 mg/L	3,042 ve 3,181 mg/g	Bu çalışma

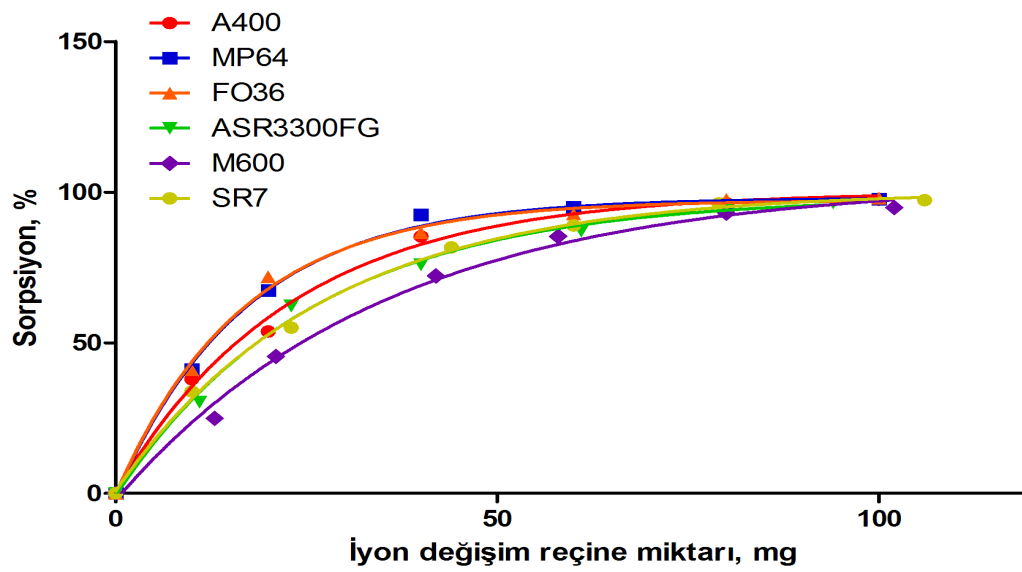
4.5. Arsenik Sorpsiyonuna İyon Değişim Reçinesi Miktarının Etkisi

100 $\mu\text{g/L}$ arsenat içeren çözeltiden 50'şer mL alınarak her bir iyon değişim reçinesinden farklı miktarlarda eklenmiş ve 50 dakika boyunca her bir reçinenin optimum pH değerinde karıştırıldıktan sonra numunelerin arsenik konsantrasyonları ICP-MS cihazı kullanılarak analizlenmiştir. Arsenik sorpsiyon yüzdeleri denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sorpsiyon yüzdesi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada C_0 ($\mu\text{g/L}$) başlangıç konsantrasyonunu ve C_e ($\mu\text{g/L}$) denge konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Arsenik sorpsiyon değerleri kullanılarak iyon değişim reçinesi miktarının arsenik sorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 4.15’de iyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonları görülmektedir. Reçine miktarı artışıyla beraber sorpsiyon da artmakta ve sorpsiyonun plato değerine ulaştığı noktadan itibaren iyon değişim reçinesi miktarındaki artış sorpsiyonu daha fazla etkilememektedir. Ulaşılan plato değerine ait iyon değişim reçinesi miktarları, optimum reçine miktarı değerleri olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.15 Arsenik sorpsiyonuna iyon değişim reçine miktarının etkisi

100 $\mu\text{g/L}$ arsenat içeren 50 mL’lik çözeltilerden arsenik giderimi için optimum iyon değişim reçine miktarları ve buna karşılık gelen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.7’de özetlenmiştir. 50 mL ve 100 $\mu\text{g/L}$ arsenat çözeltisi için, Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG anyon değişim reçineleri için optimum reçine miktarı 40 mg iken, Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 anyon değişim reçineleri için optimum reçine miktarı 60 mg olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7 Optimum reçine miktarları ve sorpsiyon yüzdeleri

Reçinenin adı	Optimum iyon değişim reçinesi miktarı, mg	Optimum reçine miktarına karşılık gelen sorpsiyon yüzdesi, %
Purolite A400	60	94,35
Lewatit Monoplus MP64	60	94,96
Lewatit FO 36	40	86,54
Selion ASR3300FG	40	75,93
Lewatit Monoplus M600	60	85,29
Lewatit Sybron Ionac SR7	60	88,95

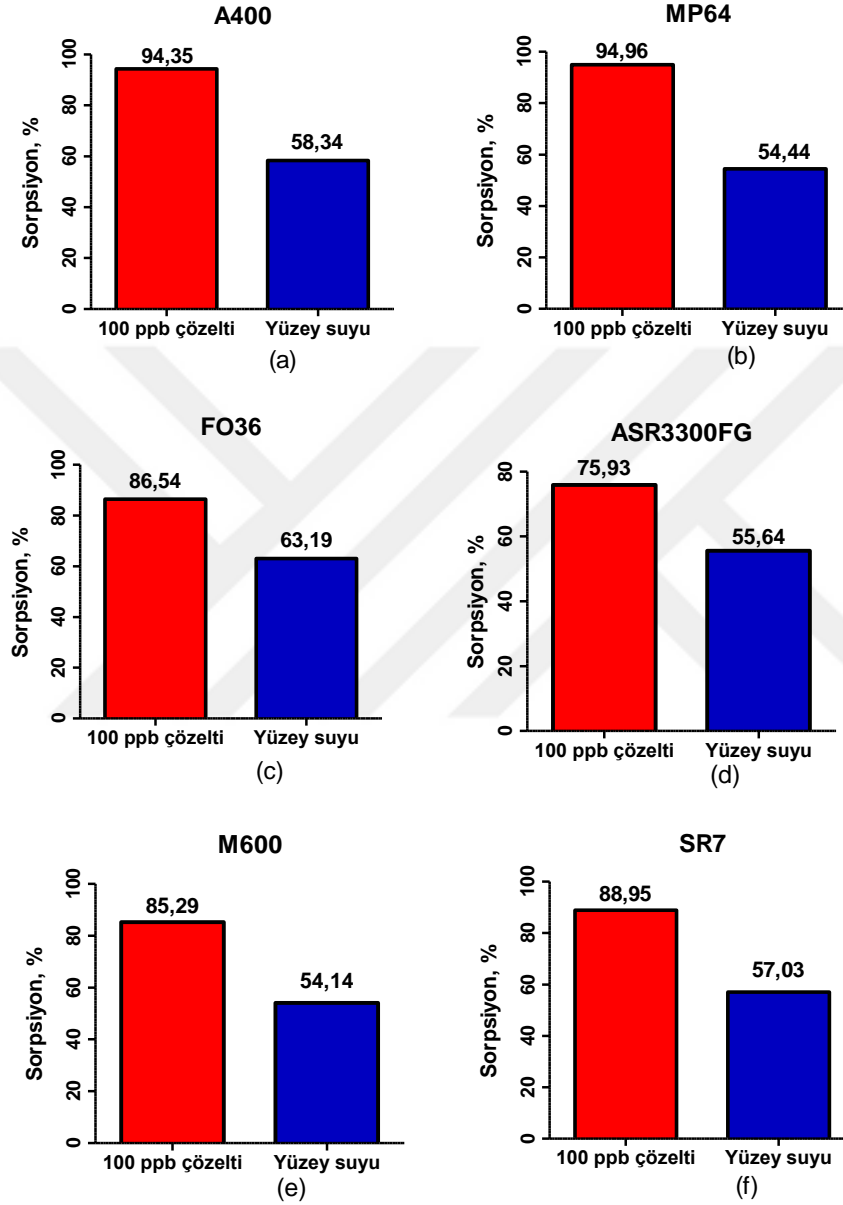
4.6. Optimum iyon değişim reçine miktarının yüzey suyuna uygulanması

Gerçek yüzey suyu numunesi Aksaray-Selime'deki bir köprüden geçen su kütlesinden alınmıştır. Yapılan izleme çalışmalarında, bu su kütlesinin arsenik konsantrasyonunun yağışların ve havanın sıcak olduğu dönemlerde buharlaşmanın neticesinde yıl içinde yaklaşık 20 µg/L ile 100 µg/L arasında değişen değerler verdiği gözlenmiştir (DSI, 2017). Bölgede bulunan sönmüş volkanik Hasan Dağı'ndan dolayı, Aksaray yöresindeki su kaynaklarının arsenik bakımından zengin olduğu düşünülmektedir.

**Şekil 4.16** Aksaray yöresi su kütleleri haritası

Çalışmalarda kullanılacak gerçek yüzey suyu numunesi, 2016 yılı Eylül ayında arazi çalışması sonucunda alınmış ve yapılan ICP-MS analizleri sonucunda numunenin toplam arsenik sonucu 57,61 µg/L olarak belirlenmiştir. Yüzey suyu numunesinden 50'şer mL alınarak herbir reçinenin 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi için belirlenen optimum

miktarı kadar tartılmış ve çözeltilere ayrı ayrı eklenip 50 dakika boyunca karıştırılarak sorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Laboratuvar şartlarında hazırlanan 100 µg/L'lik çözeltideki ve yüzey suyundaki sorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 100 µg/L'lik çözelti ve yüzey suyu numunelerinde arsenik sorpsiyonu. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) Selion ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7.

İyon değişim reçineleri laboratuvarında hazırlanan 100 µg/L'lik arsenat çözeltilerine uygulandığında daha yüksek sorpsiyon yüzdeleri verirken, yüzey suyuna uygulandığında sorpsiyon yüzdelerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Sorpsiyon

yüzdelerindeki bu farklılığın nedeni gerçek yüzey suyunun matriks etkisinden kaynaklanmaktadır. Laboratuvarında hazırlanan 100 µg/L'lik çözeltiler ultra saf suyla hazırlandığından dolayı, matriks etkisi söz konusu değildir. Yüzey suyunun İyon Kromatografi Cihazında yapılan anyon analizleri Tablo 4.8' de verilmiştir. Çalışmamızda numune olarak aldığımız yüzey suyunda nitrat ve sülfat iyonlarının varlığı tespit edilmiştir. Bu ortamda bulunan nitrat ve sülfat iyonları, afinite etkisinden dolayı daha az arsenatın iyon değişimine girmesine neden olmuştur. Afinite etkisine göre sıralama $SO_4^{2-} > H_2AsO_4^{2-} > NO_3^-$ şeklindedir (Rivas ve ark., 2012). Tablo 4.8'de görüldüğü gibi yüzey suyundaki SO_4^{2-} miktarı daha yüksek olduğu için arseniği perdelemiştir ve daha az miktarda arsenat tutulmasına neden olmuştur. Tablo 4.9'da görüldüğü gibi, anyon değişim reçinelerinin yüzey suyuna uygulanması sonrasında sudaki nitrat ve sülfat konsantrasyonlarının azalması bunu ortaya koymaktadır.

Ayrıca, laboratuvarında hazırlanan 100 µg/L'lik arsenik çözeltileri arsenat kaynaklıdır. Yüzey suyunda ise arsenik, hem arsenit hem de arsenat formunda bulunabilmektedir. İyon değişim reçineleriyle içmesularından arsenat giderimi başarılı olabiliyorken, arsenit giderimi yeterince başarılı değildir. Bizim çalışmamızda da Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 reçinelerinde bu durum gözlenmiştir. Ancak, demir oksit bileşikleri hem arsenat hem de arsenite karşı yüksek afiniteye sahiptir. Bu nedenle yapısında demir oksit bulunduran Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG reçineleri yüzey suyunun bünyesinde bulunan arsenitler ve arsenatları fonksiyonel grubundan bağladığından dolayı bu iki reçinenin 100 µg/L'lik arsenat çözeltilerindeki sorpsiyon yüzdeleri ile yüzey suyundaki arsenik sorpsiyon yüzdeleri diğer reçinelere göre birbirine daha yakın sonuçlar vermiştir (Cumbal ve Sengupta, 2005; Lanxess, 2014). Deneylerde kullandığımız yüzeysuyu numunesinin pH değeri 7,90 olduğu için Şekil 4.13'e göre numunemizde bulunan arsenatlar büyük oranda $HAsO_4^{2-}$ formunda ve düşük bir oranı da $H_2AsO_4^-$ formundadır. Yüzey suyundaki arsenitlerin büyük kısmı yüksüz H_3AsO_3 formunda ve çok küçük bir oranı da $H_2AsO_3^-$ formundadır.

Tablo 4.8 Yüzey suyunun anyon analiz sonuçları

Numunenin adı	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
Selime-Yaprakhisar-Taşköprü'den Eylül-2016 tarihinde alınan yüzey suyu	41,49	16,51

Tablo 4.9 Yüzey suyunun arsenik giderimi sonrası yapılan anyon analiz sonuçları

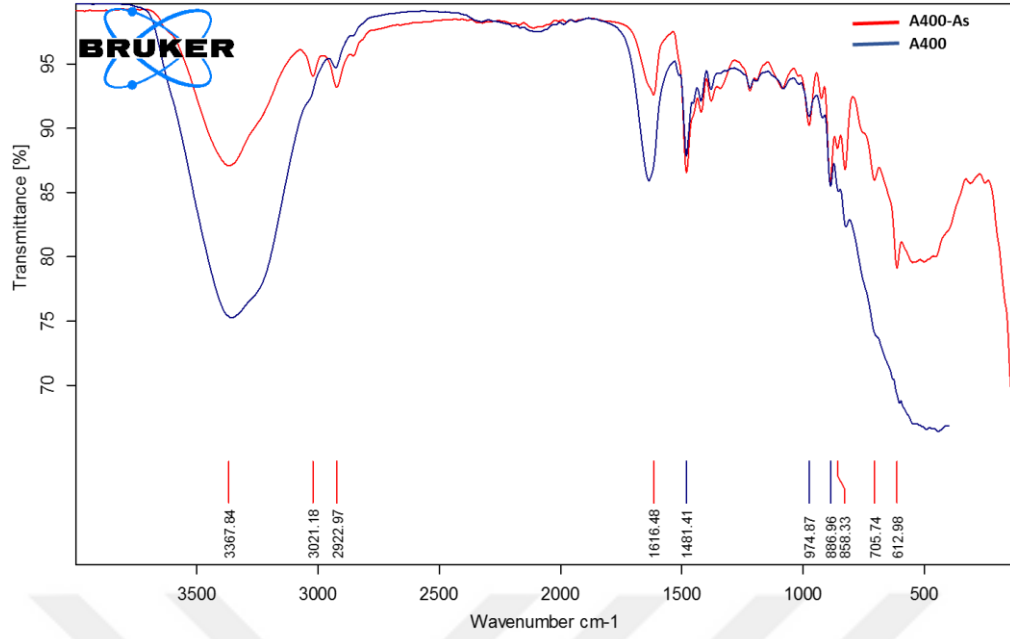
Yüzey suyu numunesine uygulanan anyon değişim reçinesi	Arsenik sorpsiyonu sonrası SO ₄ ²⁻ konsantrasyonu (mg/L)	Arsenik sorpsiyonu sonrası NO ₃ ⁻ konsantrasyonu (mg/L)
Purolite A400	7,12	9,595
Lewatit Monoplus MP64	20,65	11,628
Lewatit FO 36	22,14	10,825
Selion ASR3300FG	21,44	11,099
Lewatit Monoplus M600	8,46	8,252
Lewatit Sybron Ionac SR7	15,14	6,998

4.7. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin Karakterizasyonu

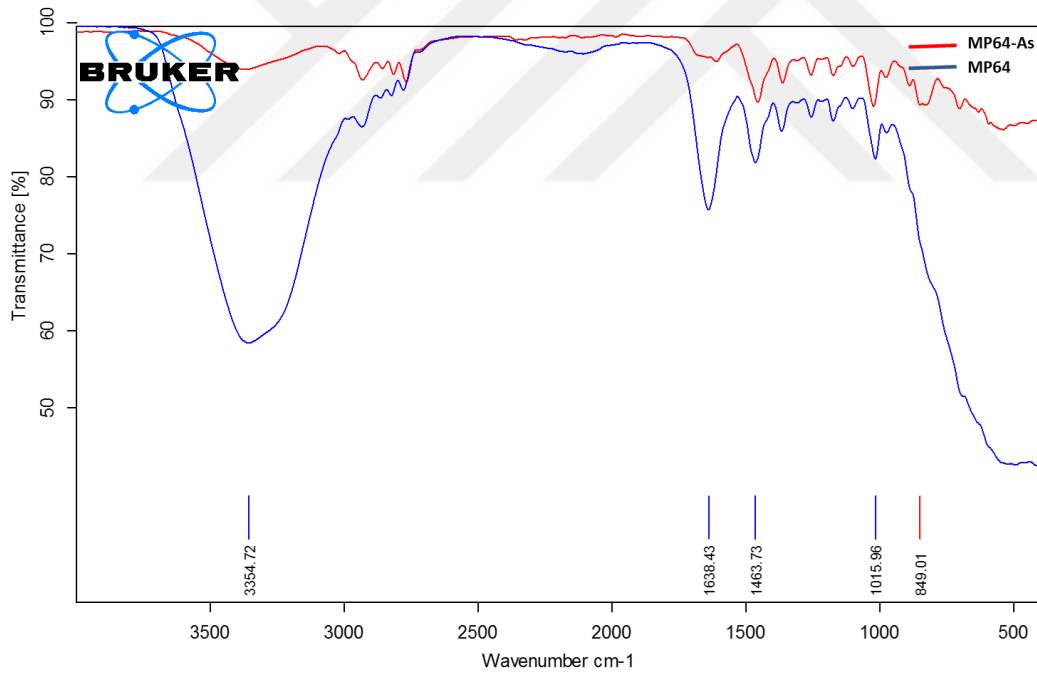
Anyon değişim reçineleriyle arsenik giderimi çalışılmıştır ve arsenik giderimi sonrasında anyon değişim reçinelerinde meydana gelen değişimler FTIR ve SEM analizleri ile değerlendirilmiştir.

4.7.1. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin FTIR Analizleri

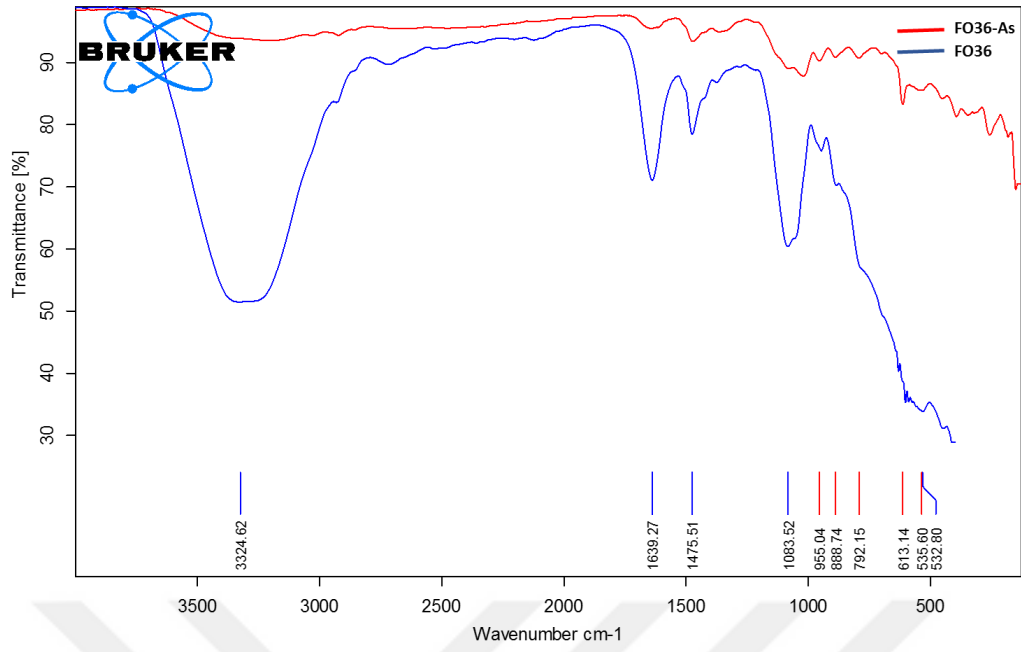
Anyon değişim reçinelerinden Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, SELION ASR3300FG, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 arsenik giderimi amacıyla 2 mg/L arsenat çözeltisi ile 50 dakika muamele edildikten sonra reçinelerde meydana gelen değişimler FTIR analizi ile kontrol edilmiştir.



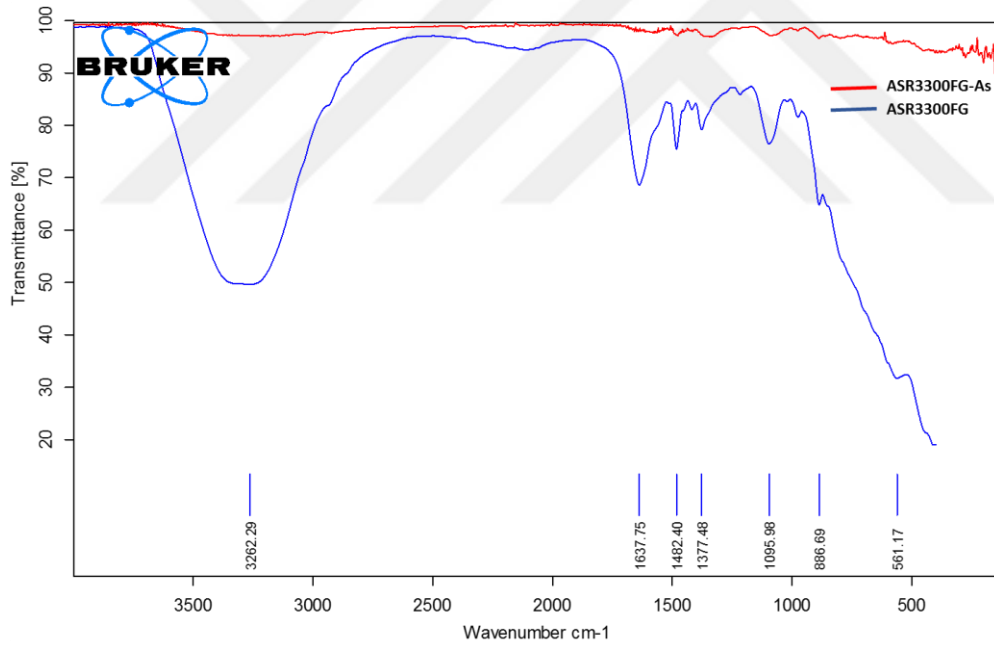
Şekil 4.18 İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü



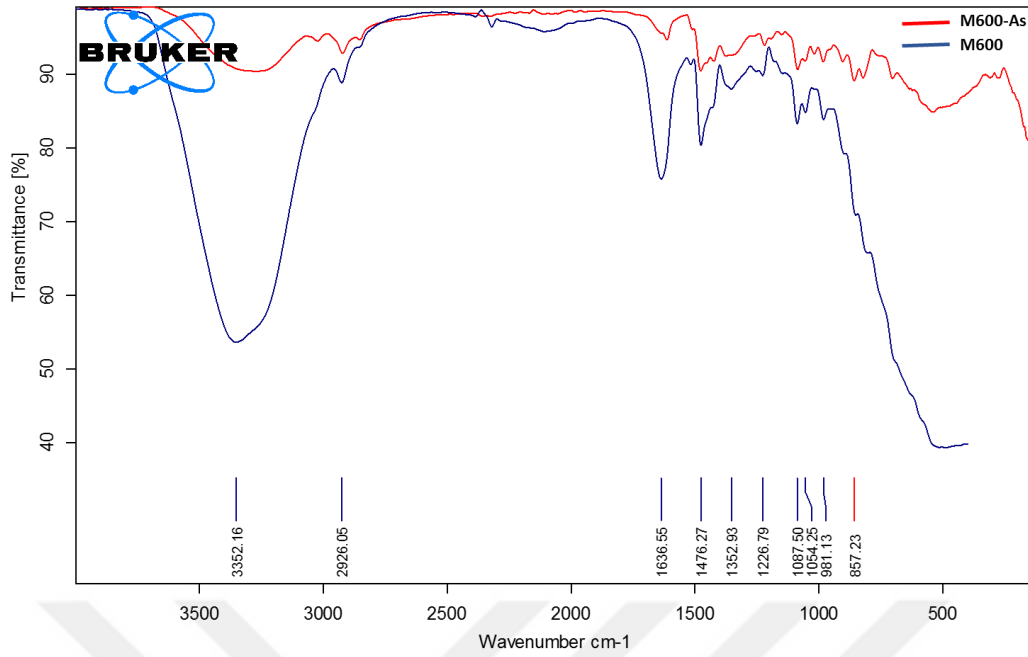
Şekil 4.19 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü



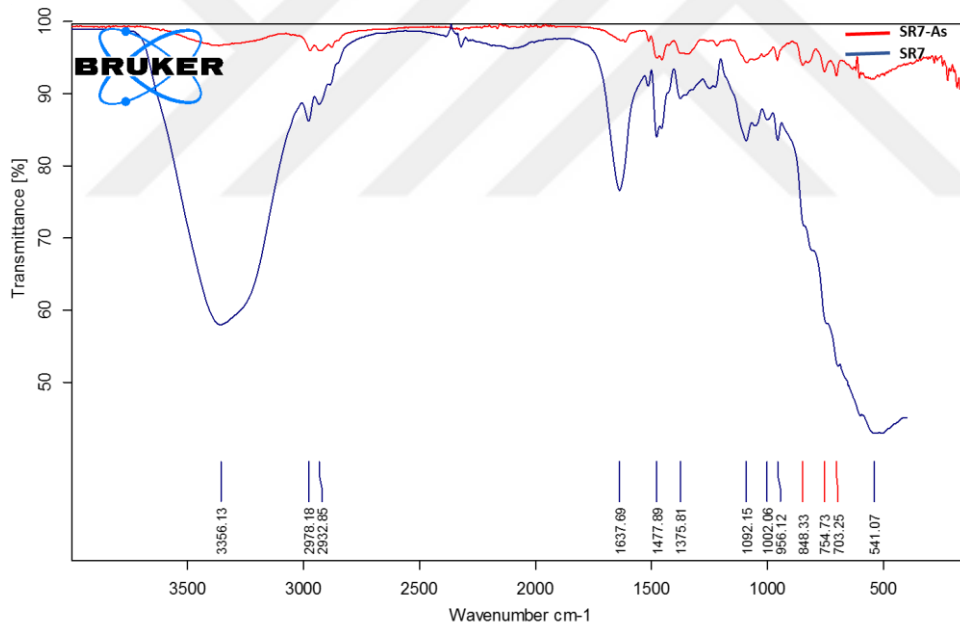
Şekil 4.20 İyon değişim reçinesi Lewatit FO36'nın arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü



Şekil 4.21 İyon değişim reçinesi SELION ASR3300FG'nin arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü



Şekil 4.22 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus M600'ün arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü



Şekil 4.23 İyon değişim reçinesi Lewatit Sybron Ionac SR7' nin arsenik sorpsiyonu sonrası FTIR görüntüsü

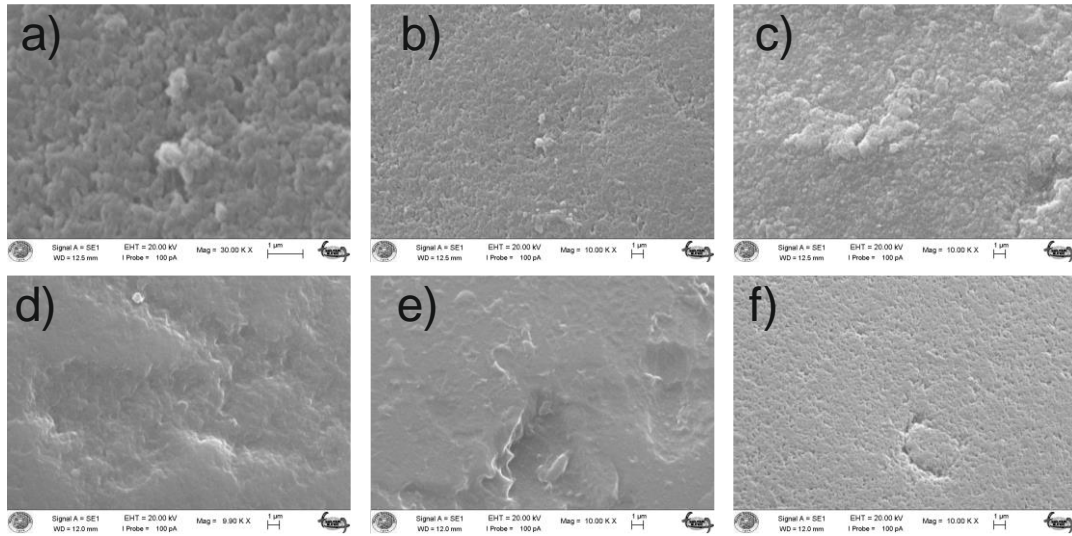
Tablo 4.10 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu sonrası bağ ve frekansları

Frekans, cm^{-1}	Bağ	Açıklama
3352,16 – 3367,84	O-H	Arsenik sorpsiyonu sonrası bu bantlarda kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir.
1636,08 – 1639,27	C=C	Arsenik sorpsiyonu sonrası bu bantlarda kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir.
848,33 – 888,94	As - O	Arsenik sorpsiyonu sonrası ortaya çıkmıştır.

Şekil 4.18 - 4.23'de sonuçları verilen FTIR görüntüleri incelenmiş ve Tablo 4.10'da özetlenmiştir. Arsenik sorpsiyonu sonrası 3352,16-3367,84 cm^{-1} bandında adsorbe olan sudan kaynaklanan O-H bandında ve 1636,08-1639,27 cm^{-1} C=C bandında kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Diğer bantlarda sorpsiyon sonrası önemli bir değişim görülmezken, 848-888 cm^{-1} bandında görülen pikler, iyon değişim reçinelerinin arsenik tutmasından kaynaklanmaktadır (Nakamoto, 1978; Myneni ve ark., 1998; Gupta ve ark., 2009; Neto ve ark., 2013).

4.7.2. Arsenik Sorpsiyonu Sonrası İyon Değişim Reçinelerinin SEM Analizleri

Arsenik giderimi amacıyla, anyon değişim reçineleri Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36, SELION ASR3300FG, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 50 dakika süresince 2 mg/L'lik arsenat çözeltisi ile muamele edilmiş ve sonrasında reçinelerde meydana gelen değişimler SEM analizi ile kontrol edilmiştir (Şekil 4.24). Analizler sonucunda, Şekil 4.7'de verilen arsenik ile muamele edilmemiş ham reçinelere kıyasla, yüzey morfolojisinde değişiklikler gözlenmiştir. Purolite A400, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 reçinelerinin orijinal halleri daha düz bir yüzeye sahipken, arsenik sorpsiyonu sonrası yüzeyde tutunan arsenik iyonları nedeniyle daha pürüzlü ve daha dalgalı bir yapıya dönüşmüşlerdir. Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO36 ve Selion ASR3300FG reçinelerinin ise, arsenik sorpsiyonu sonrası, gözeneklerin arsenik iyonları ile doldurulması sonucunda gözenek hacimleri küçülmüş ve daha düz bir yüzey ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.24 İyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64, c) Lewatit FO36, d) SELION ASR3300FG, e) Lewatit Monoplus M600, f) Lewatit Sybron Ionac SR7.

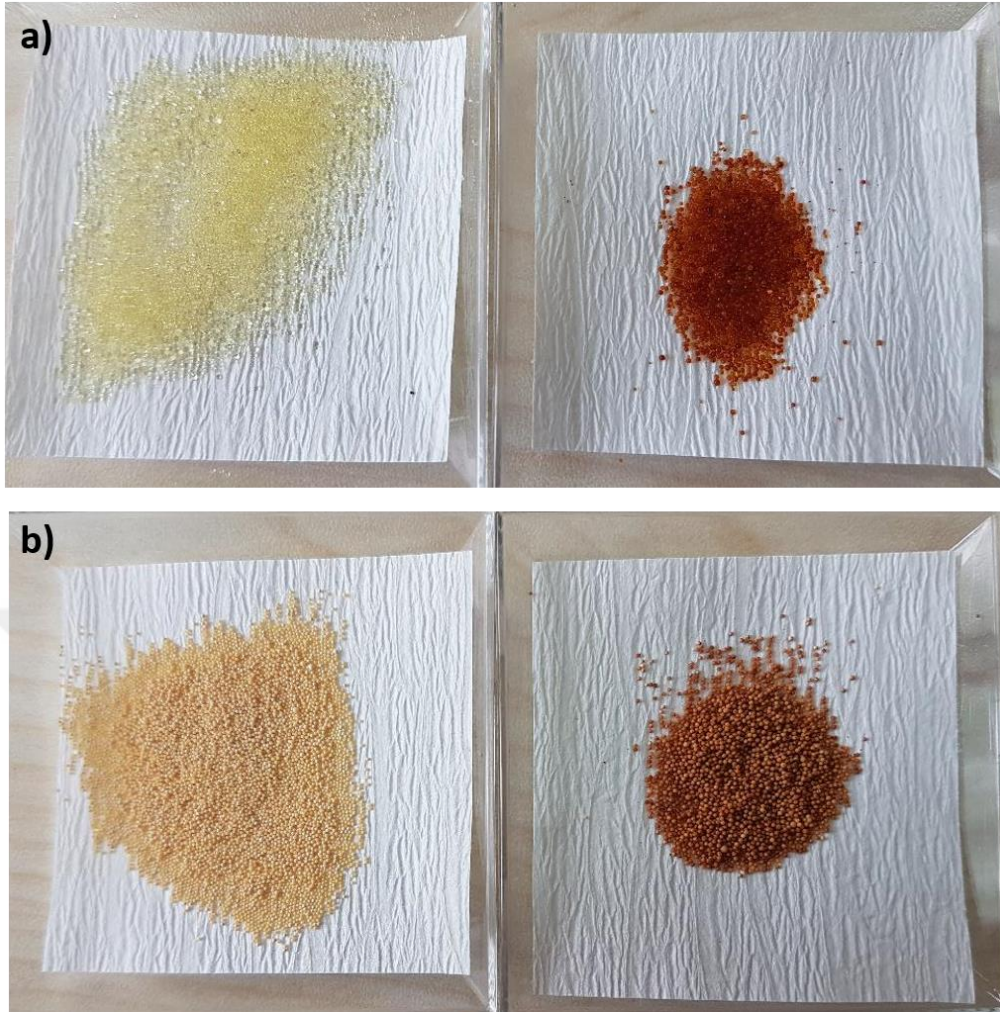
4.8. İyon Değişim Reçinelerinin Modifikasyonu

İyon değişim reçinelerinden, aynı şartlarda çalışıldığı durumda maksimum sorpsiyon kapasitesi (Langmuir adsorpsiyon izotermine ait Q_0 değeri) en düşük olan iki tanesi Purolite A400 ve Monoplus MP64 seçilerek bunların önce $FeCl_3$ ile sonra da lizin aminoasidi ile modifikasyonu çalışılmıştır.

Modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrası iyon değişim reçineleri $100 \mu g/L$ 'lik arsenat çözeltisine ve gerçek bir yüzey suyu numunesine uygulanmış ve analiz sonuçları değerlendirmeye alınmıştır.

4.8.1. İyon Değişim Reçinelerinin $FeCl_3$ ile Modifikasyonu

Demirin arseniğe karşı afinitesi yüksektir, çünkü aralarında kuvvetli yüzey kompleksleri oluşmaktadır (Gupta ve ark., 2010). Bu nedenle seçilen iki iyon değişim reçinesi Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 $FeCl_3$ ile modifiye edilmiştir ve Şekil 4.25'de modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrası görüntüleri verilmiştir. Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin orjinal görüntüleri Şekil 4.25'de sol tarafta verilirken, şeklin sağ tarafındaki resimler $FeCl_3$ ile modifikasyon sonrasında alınan görüntülerdir. $FeCl_3$ ile modifikasyon sonucu reçinelerin renginde değişim gözlenmiştir.

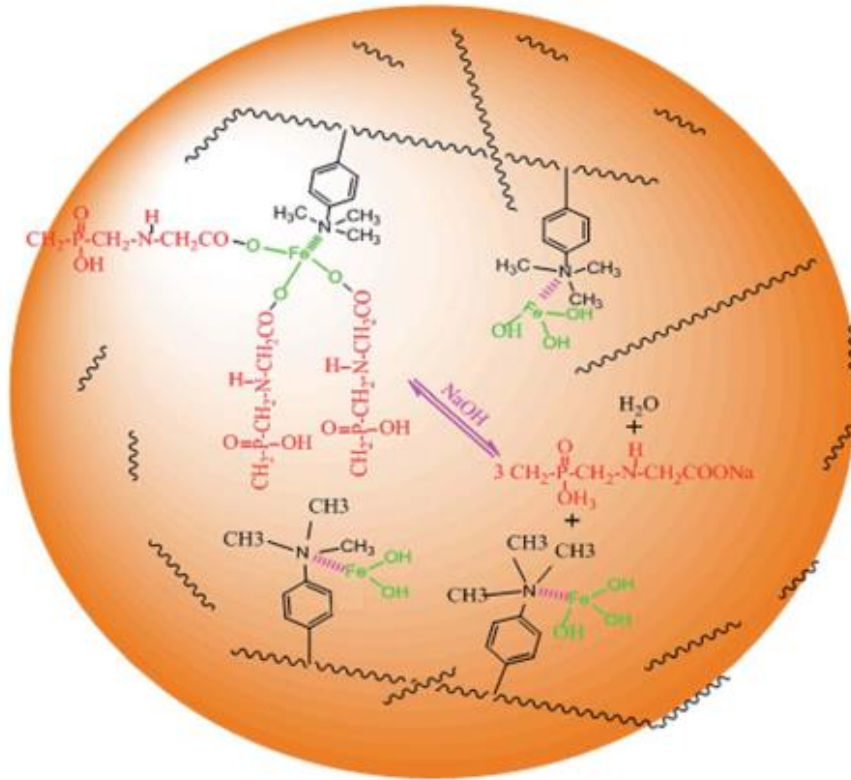
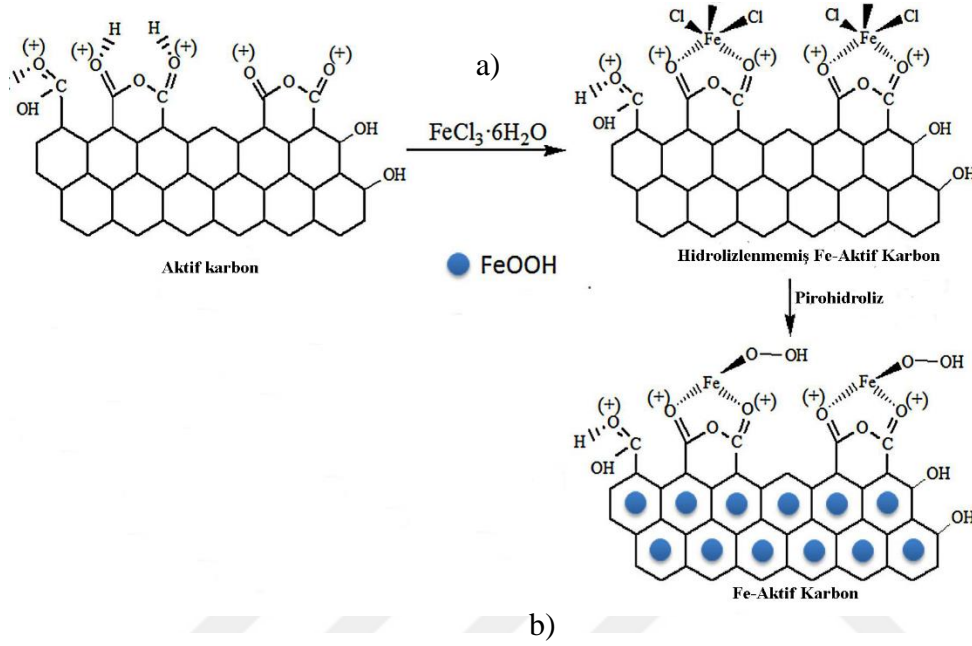


Şekil 4.25 Reçinelerin FeCl_3 ile modifikasyon öncesi ve sonrası görüntüleri. a) Purolite A400, b) Lewatit Monoplus MP64

Xiong ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada aktif karbon demir hidroksit ve mangan dioksitle modifiye edilmiş ve modifiye aktif karbonun arsenik giderimi incelenmiştir. Aktif karbonun geniş yüzey alanının verdiği adsorpsiyon avantajını, demir oksitin arseniği şelatlama özelliği ile ve mangan dioksitin arseniti arsenata oksitleme özelliği ile birleştirerek hazırladıkları modifiye adsorban endüstriyel atıksulardan arsenik giderimi için etkin olarak kullanılabilmiştir. Aktif karbonun demirle modifikasyonu için, 150 mL'lik 0,05 M FeCl_3 ve 40 mL'lik 3 M HCl'in 22 saat karıştırılıp 100 °C'de yaklaşık 7 saat bekletilmesi ile gerçekleşen demirli aktif karbonun sentez reaksiyonu Şekil 4.26a'da verilmiştir.

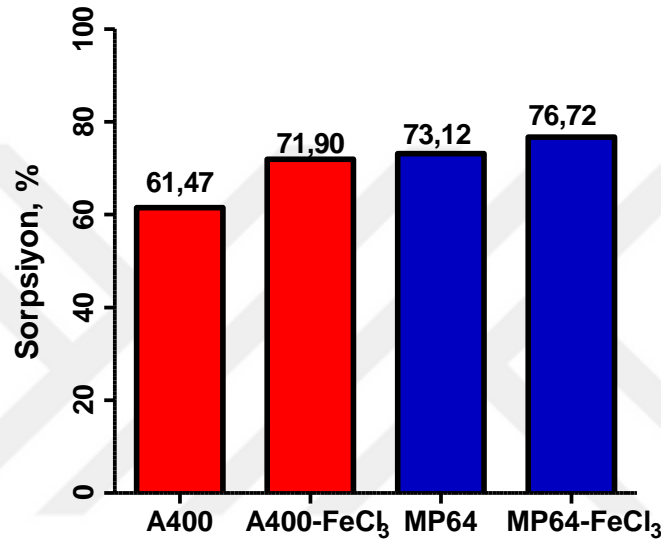
Jia ve ark (2017) tarafından yapılan diğer bir çalışmada demir(II) ve demir(III) hidroksil oksit ile çapraz bağlı zayıf bazik anyon değişim reçinesinin glifosat giderimi için kullanımı çalışılmıştır. Şekil 4.26b'de özetledikleri mekanizmaya göre, çift değerlikli

kompozit malzeme, hidrofobik anyonik malzemelere karşı afinitesi olan fonksiyonel gruptan ve ligantlara karşı afinitesi olan nanoölçekli demir hidroksil oksit gruplarından oluşmaktadır. Demir hidroksil oksit gruplarının aktif alanı, fonksiyonel grubun aktif alanından daha fazla olduğu için, glifosat için yüksek bir sorpsiyon kapasitesi ortaya konulmuştur.

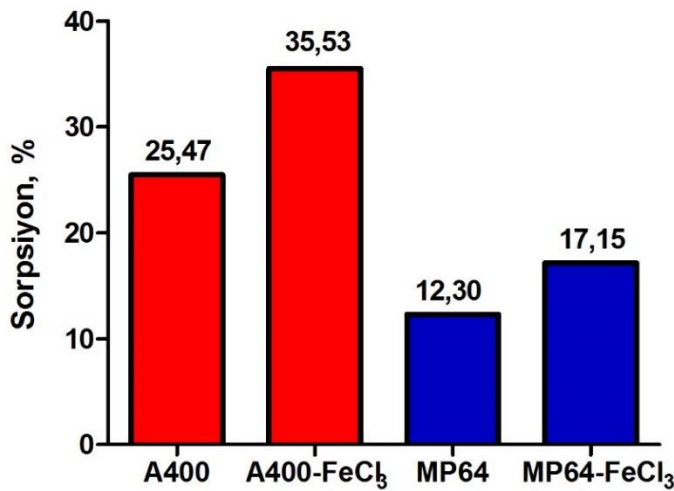


Şekil 4.26 a) Demirli aktif karbonun sentez reaksiyonu, b) Çift değerlikli kompozit reçinenin glifosat sorpsiyon mekanizması

Modifiye edilmiş Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinden 25'er miligram alınarak 100 µg/L arsenat içeren 50 mL çözelti ile 50 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma bittikten sonra alınan numuneler ICP-MS'de toplam arsenik analizi için hazırlanmış ve analiz sonuçları Şekil 4.27'de verilmiştir. Yine modifiye edilmiş reçinelerden 25'er miligram alınarak Aksaray-Selime'den alınan 57,61 µg/L arsenik içeren 50 mL yüzey suyu ile 50 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma bittikten sonra alınan numuneler ICP-MS'de toplam arsenik analizi için hazırlanmış ve analiz sonuçları yine Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl₃ ile modifikasyonu sonucu 100 µg/L'lik çözeltideki arsenik sorpsiyonundaki değişim (25 mg modifiye reçine kullanılmıştır)



Şekil 4.28 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl₃ ile modifikasyonu sonucu yüzey suyundaki arsenik sorpsiyonundaki değişim (25 mg modifiye reçine kullanılmıştır)

Modifikasyonsuz Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin 25'er miligramı ile 100 µg/L arsenat içeren 50 mL'lik çözeltilerde Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 için sırasıyla % 61,47 ve % 73,12'lik sorpsiyon elde edilirken FeCl₃ ile modifiye edilmiş reçineler aynı şartlarda sırasıyla % 71,90 ve % 76,72'lik sorpsiyon vermiştir. Sonuç olarak FeCl₃ ile modifikasyon, 100 µg/L'lik arsenat çözeltisinde Purolite A400 için % 10,43'lik, Lewatit Monoplus MP64 için %3,60'lık sorpsiyon artışına sebep olmuştur.

Modifikasyonsuz reçinelerin 25'er miligramı ile 57,61 µg/L toplam arsenik içeren 50 mL'lik yüzey suyu numunesinde Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 için sırasıyla % 25,47 ve % 12,30'lik sorpsiyon elde edilirken FeCl₃ ile modifiye edilmiş reçineler aynı şartlarda sırasıyla % 35,53 ve % 17,15'lik sorpsiyon vermiştir. Sonuç olarak FeCl₃ ile modifikasyon, yüzey suyu numunesinde Purolite A400 için % 10,06'lık, Lewatit Monoplus MP64 için % 4,85'lik sorpsiyon artışına sebep olmuştur.

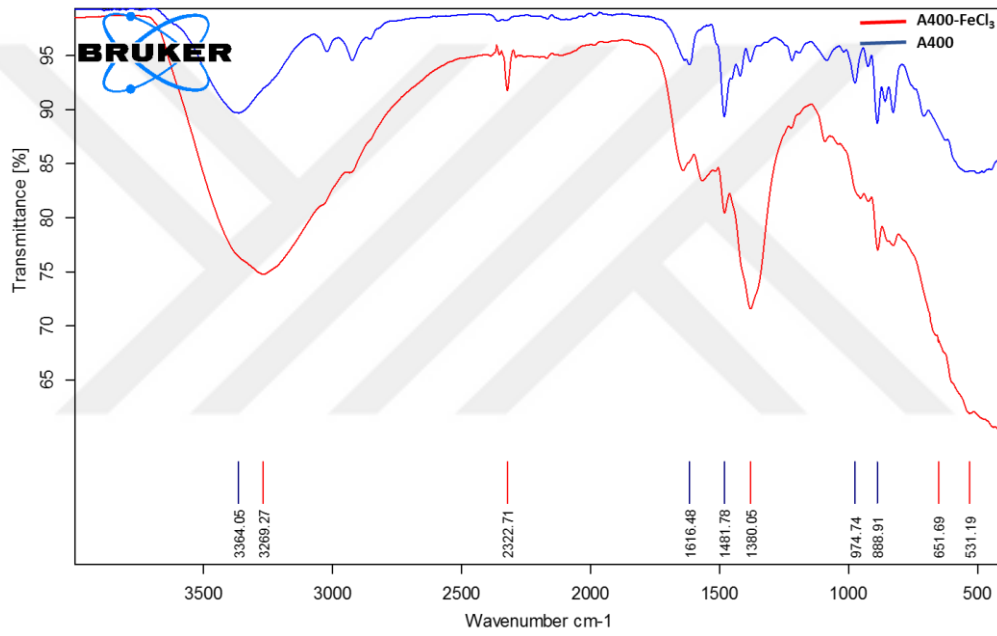
4.8.1.1. İyon Değişim Reçinelerinin FeCl₃ ile Modifikasyonu Sonucunda Yapılan FTIR Analizleri

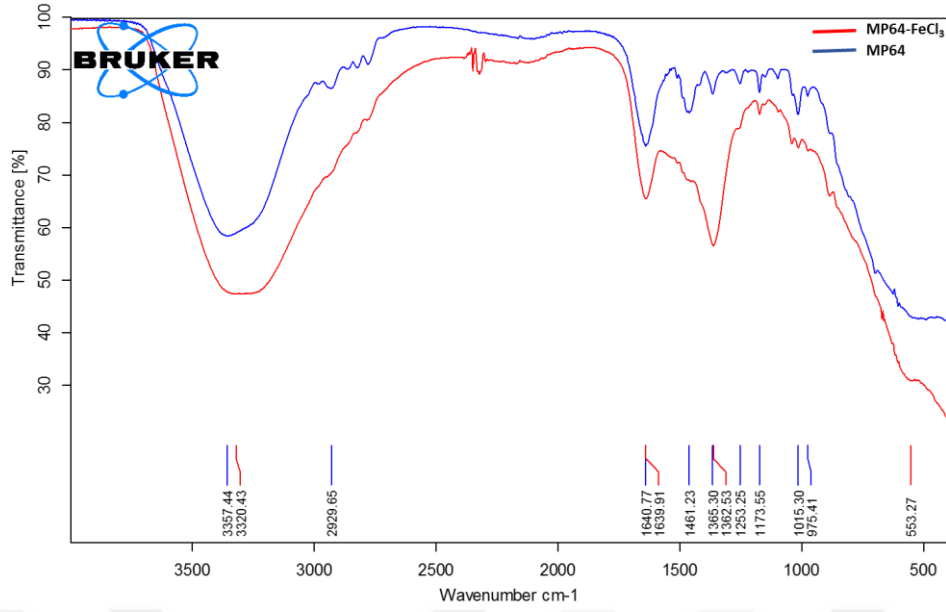
Anyon değişim reçinelerinden Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64, FeCl₃ ile modifiye edildikten sonra 100 µg/L arsenat içeren 50 mL çözelti ile 50 dakika boyunca muamele edilmiştir ve reçinelerde meydana gelen değişimler FTIR analizi ile kontrol edilmiştir (Şekil 4.29-4.30).

Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 anyon değişim reçinelerinin FeCl₃ ile modifiye edilmeden önceki hallerine kıyasla, 3269,27-3320,43 cm⁻¹ bantlarında kaymalar ve pik şiddetinde artmalar görülmüştür. İyon değişim reçinelerinin 3262-3356 cm⁻¹'de verdiği O-H gerilme bandına ek olarak, reçinelerin FeCl₃ ile modifikasyonu sonrasında oluşan O-H bağlarının da etkisiyle bu bantlardaki pik şiddeti artmıştır. Ayrıca aromatik C-H grubundan kaynaklanan ve 1352-1381 cm⁻¹'de iyon değişim reçinelerinin verdiği bantlara ek olarak, reçinelerin FeCl₃ ile modifikasyonu sonrasında bu bantlarda kayma ve piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir. FeCl₃ ile modifikasyon sonrasında 531,19-553,27 cm⁻¹ bantlarında Fe-O bağlarından kaynaklanan pikler ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.11 İyon değişim reçinelerinin FeCl₃ modifikasyonu sonrası bağ ve frekansları

Frekans, cm ⁻¹	Bağ	Açıklama
3269,27 – 3320,43	O-H	FeCl ₃ ile modifikasyon sonrası bu bantlardaki piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir.
1380,05 – 1365,30	C-H	FeCl ₃ ile modifikasyon sonrası bu bantlardaki piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir.
531,19 – 553,27	Fe-O	FeCl ₃ ile modifikasyon sonrası bu bantlarda pikler ortaya çıkmıştır.

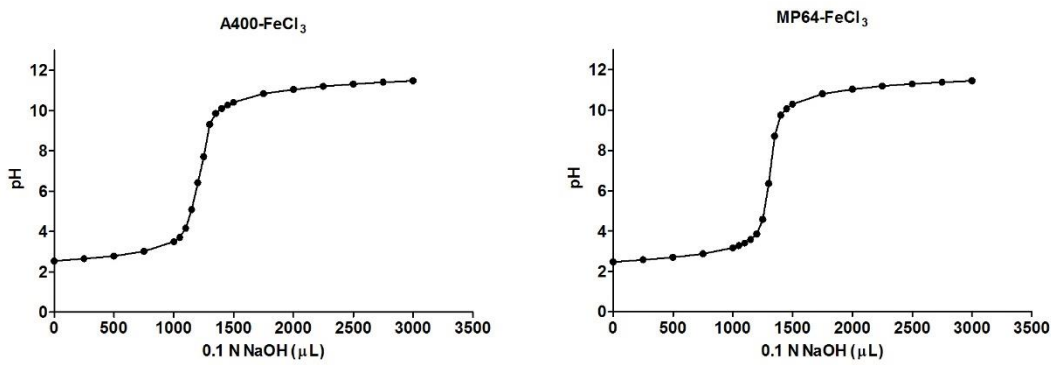
**Şekil 4.29** İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün FeCl₃ modifikasyonu sonrası FTIR görüntüsü



Şekil 4.30 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün FeCl_3 modifikasyonu sonrası FTIR görüntüsü

4.8.1.2. İyon Değişim Reçinelerinin FeCl_3 ile Modifikasyon Sonrası Titrasyon Eğrileri

FeCl_3 ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin (Purolite A400- FeCl_3 ve Lewatit Monoplus MP64- FeCl_3) titrasyon eğrileri Şekil 4.31'de verilmiştir. NaOH ile titrasyon yapılırken yaklaşık pH 4'den sonra hızlı pH artışları gözlenmiştir. Eşdeğerlik noktaları 7,0-7,5 aralığında bulunmuştur.

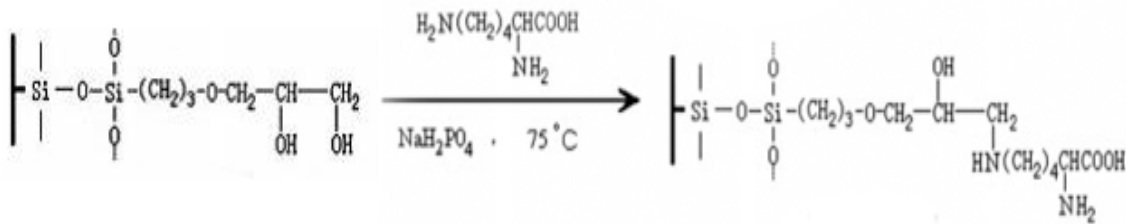


Şekil 4.31 İyon değişim reçinelerinin FeCl_3 ile modifikasyonu sonrası titrasyon eğrileri

4.8.2. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin Aminoasidi ile Modifikasyonu

Lizin, insanlarda büyüme ve doku onarımı için gerekli dokuz temel amino asitten biridir. Lizin birçok gıda, özellikle kırmızı et, balık ve süt ürünleri tarafından sağlanır. L-lizin genetik olarak kodlanmış bazik bir amino asittir. İzoelektrik noktası pH 9.59 olup bu değer altında pozitif yüklü iken üstünde negatif yüklüdür. pH 2.20 de +2 yüklü, pH 8.80' de +1 yüklü ve pH 10.28 de ise -1 yüklüdür (Pogliani, 1992).

Huang ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, lizinin +1 yüklü olduğu pH:8'de modifikasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Diol silika bileşiğinin epoksi grubundaki bağın açılarak lizinin immobilize edilmesi reaksiyonunun gerçekleştiği bu modifikasyon ile hidrofobik yapıdaki silika bileşiğinin hidrofilik yapıya dönüştürülmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.32).



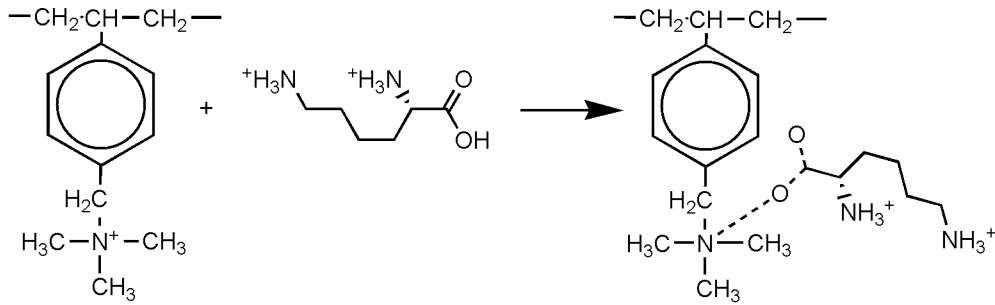
Şekil 4.32 Diol silika bileşiğine lizinin immobilize edilmesi reaksiyonu

Zang ve ark. (2018) zayıf bazik anyon değişim reçinesi D301'in makrogözeneklerine katyonik polielektrolit (poliepioklorohidrin-dimetilamin, EPIDMA) emdirerek Cr(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Anyon değişim reçinesinin giderim kapasitesi ile modifiye adsorbanın elektrostatik etkileşim sayesinde elde ettiği giderim kapasitesini birleştirerek daha üstün bir arıtım sağlamışlardır.

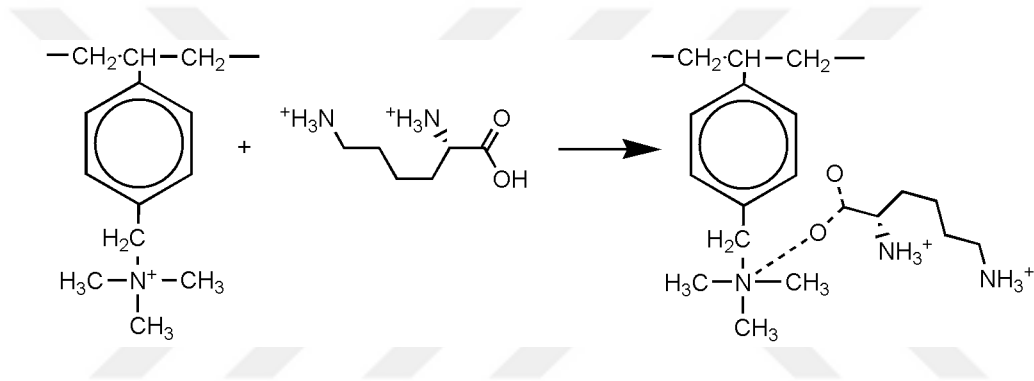
Zhang ve ark. (2014) Fe₃O₄ manyetik nanopartikülleri lizin ile modifiye etmiş ve modifiye partikülleri arsenat giderimi için kullanmışlardır. Aminoasidin kuvvetli pozitif yüklü zincirinin elektrostatik etkileşimle anyonlara bağlanabilmesi özelliğinden faydalanmışlardır. Ayrıca lizinin yüksek izoelektrik noktası (pH:9,60) geniş bir pH aralığında (pH:3-9) çalışabilme imkanı sağlamıştır. Modifikasyon sonucunda istatistiksel olarak anlamlı oranda arsenat giderim artışı gözlenmiştir.

İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifikasyonu sırasında lizin aminoasidinin karboksil grubu ile iyon değişim reçinelerinin azot grupları iyonik etkileşime girmiş ve Şekil 4.33'deki reaksiyon gerçekleşmiştir. Lizin ile modifiye edilen

reçineler arsenat anyonu ile iyonik etkileşime girerek Şekil 4.34’de gösterilen reaksiyon gerçekleşmiştir.

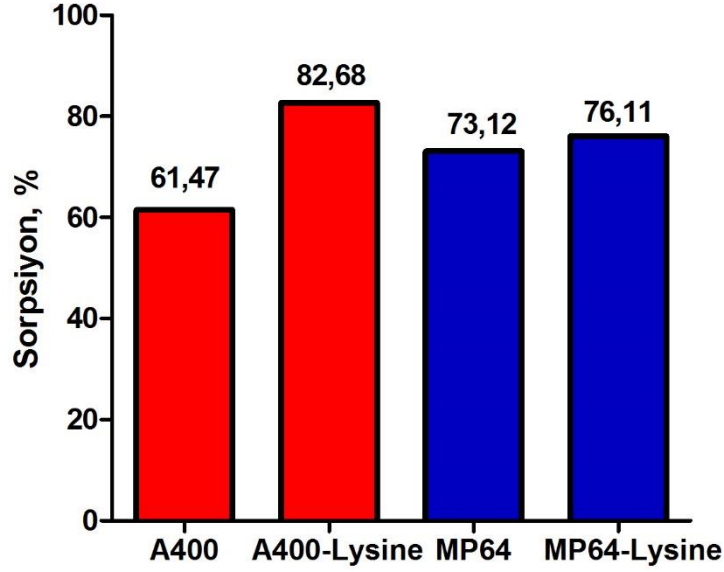


Şekil 4.33 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifikasyon mekanizması

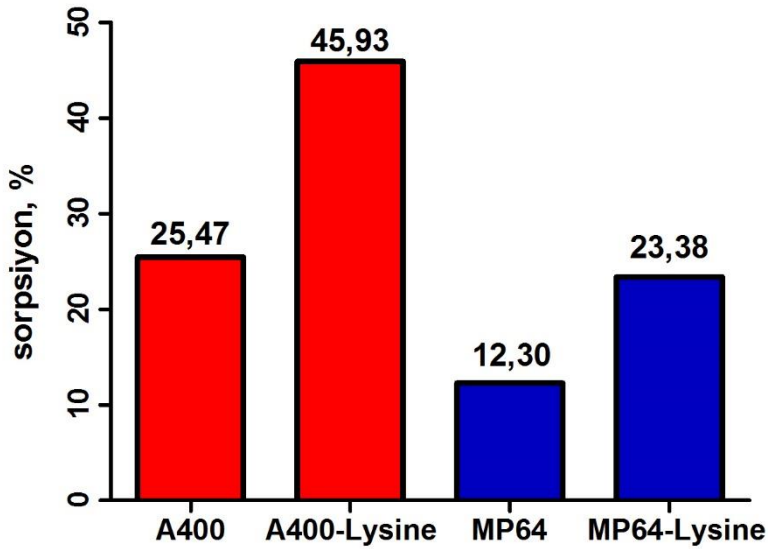


Şekil 4.34 Lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyon mekanizması

Bu tez çalışmasında, seçilen iki iyon değişim reçinesi Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 lizin aminoasidi ile modifiye edilmiştir ve modifiye edilmiş reçinelerden 25'er miligram alınarak 100 µg/L arsenat içeren 50 mL çözelti ile 50 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma bittikten sonra alınan numuneler ICP-MS’de toplam arsenik analizi için hazırlanmış ve analiz sonuçları Şekil 4.35’de verilmiştir. Yine modifiye edilmiş reçinelerden 25'er miligram alınarak Aksaray-Selime’den alınan 57,61 µg/L toplam arsenik içeren 50 mL yüzey suyu ile 50 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma bittikten sonra alınan numuneler ICP-MS’de toplam arsenik analizi için hazırlanmış ve analiz sonuçları Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.35 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün lizin ile modifikasyonu sonucu 100 µg/L'lik çözeltideki arsenik sorpsiyonundaki değişim (25 mg modifiye reçine kullanılmıştır)



Şekil 4.36 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün lizin ile modifikasyonu sonucu yüzey suyuındaki arsenik sorpsiyonundaki değişim (25 mg modifiye reçine kullanılmıştır)

Modifikasyonsuz Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin 25'er miligramı ile 100 µg/L arsenat içeren 50 mL'lik çözeltilerde Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 için sırasıyla % 61,47 ve % 73,12'lik sorpsiyon elde edilirken lizin ile

modifiye edilmiş reçineler için aynı şartlarda sırasıyla % 82,68 ve % 76,11'lik sorpsiyon elde edilmiştir. Sonuç olarak, lizin aminoasidi ile modifikasyon sonrasında 100 µg/L arsenat çözeltisi için Purolite A400 anyon değişim reçinesinde % 21,21'lik sorpsiyon artışı ve Lewatit Monoplus MP64 anyon değişim reçinesinde % 2,99'lük sorpsiyon artışı elde edilmiştir.

Modifikasyonsuz reçinelerin 25'er miligramı ile 57,61 µg/L toplam arsenik içeren 50 mL'lik yüzey suyu numunesinde Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 için sırasıyla % 25,47 ve % 12,30'lik sorpsiyon elde edilirken lizin ile modifiye edilmiş reçineler için aynı şartlarda sırasıyla % 45,93 ve % 23,38'lik sorpsiyon elde edilmiştir. Sonuç olarak, lizin aminoasidi ile modifikasyon sonrasında yüzey suyu için Purolite A400 anyon değişim reçinesinde % 20,46'lık sorpsiyon artışı ve Lewatit Monoplus MP64 anyon değişim reçinesinde % 11,08'lik sorpsiyon artışı elde edilmiştir.

Lizin aminoasiti ile modifiye edilen Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri, FeCl₃ ile modifiye edilen Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerine kıyasla daha yüksek oranda giderim artışı göstermiştir. Sonuçlar Tablo 4.12'de özetlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki kinetik, adsorpsiyon izotermi ve hücre kültürü çalışmaları lizin ile modifikasyon üzerinden devam edecektir.

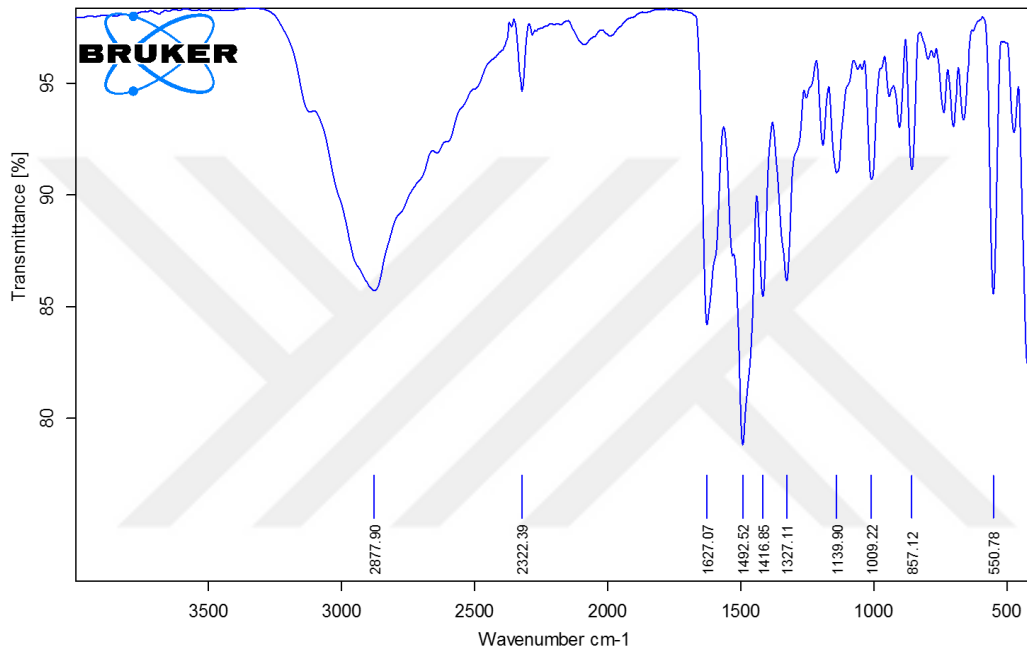
Tablo 4.12 Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin FeCl₃ ve lizin amino asidi ile modifikasyon sonrası arsenik giderimleri

100 µg/L'lik arsenat çözeltisi		57,61 µg/L arsenik içeren yüzey suyu numunesi	
Kullanılan reçine	Giderim oranı, %	Kullanılan reçine	Giderim oranı, %
Purolite A400	61,47	Purolite A400	25,47
FeCl ₃ ile modifiye edilen Purolite A400	71,90	FeCl ₃ ile modifiye edilen Purolite A400	35,53
Lizin ile modifiye edilen Purolite A400	82,68	Lizin ile modifiye edilen Purolite A400	45,93
Lewatit Monoplus MP64	73,12	Lewatit Monoplus MP64	12,30
FeCl ₃ ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64	76,72	FeCl ₃ ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64	17,15
Lizin ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64	76,11	Lizin ile modifiye edilen Lewatit Monoplus MP64	23,38

4.8.2.1. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin Aminoasidi ile Modifikasyonu Sonucunda Yapılan FTIR Analizleri

Lizin aminoasidinin FTIR analizi Şekil 4.37’de verilmektedir.

Lizin aminoasidine ait bağlar ve frekanslar Tablo 4.13’de verilmiştir (<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/irspec1.htm>; Silverstein ve ark., 1981; Herrklotz, 2012).



Şekil 4.37 Lizin aminoasidi FTIR analizler

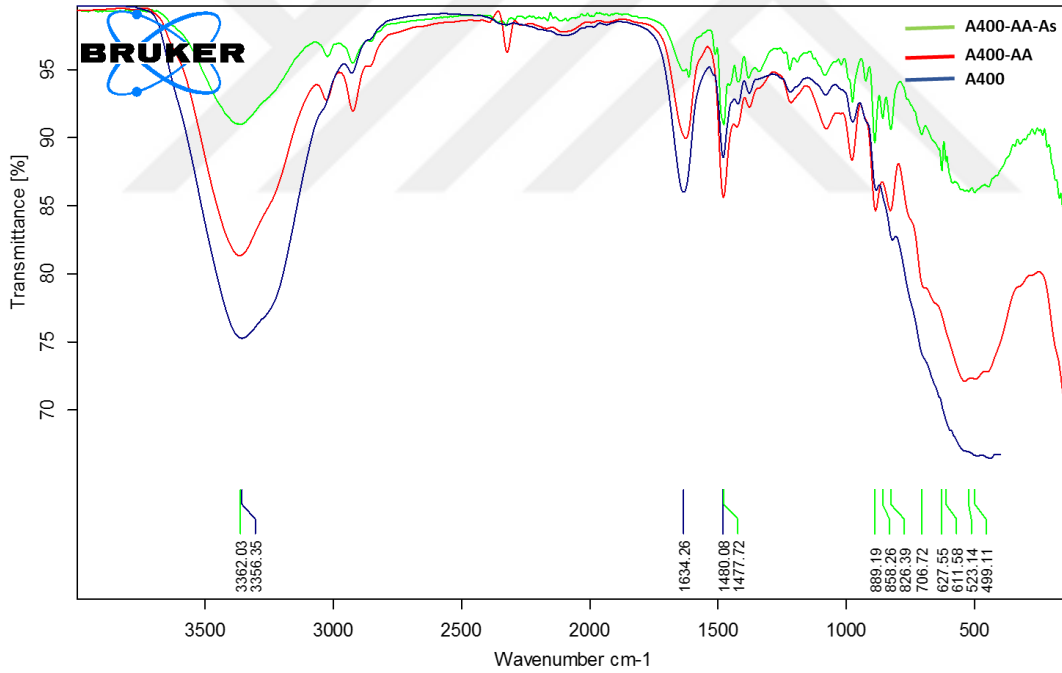
Tablo 4.13 Lizin aminoasidinin bağ ve frekansları

Frekans, cm^{-1}	Bağ
2887,90	C-H
2322,39	O-H
1327,11	C-N
1139,90	C-O
1627,07	NH ₂
1419,82	C-O-H

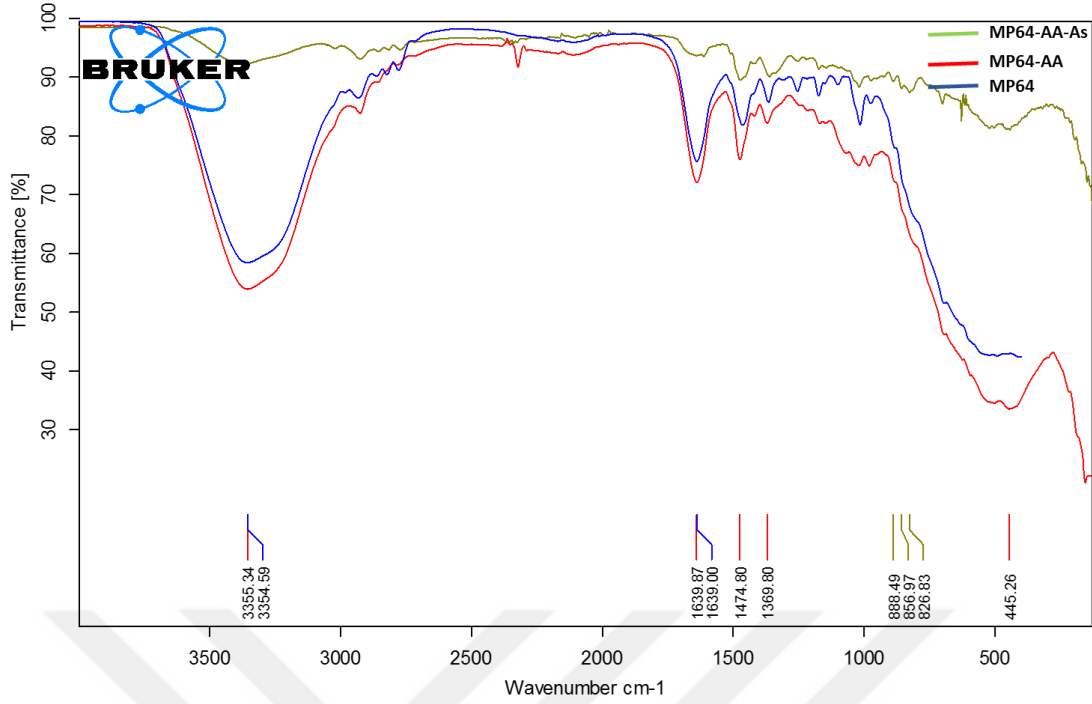
İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64’ün orijinal halleri ile, lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş halleri ile ve modifikasyon sonrası arsenik tutturulmuş halleri ile çekilmiş FTIR analizleri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da

verilmiştir. İyon değişim reçinesinde O-H grubundan kaynaklanan $3362,03\text{--}3355,34\text{ cm}^{-1}$ bandında çıkan piklerin ve $1634,26\text{--}1639,87\text{ cm}^{-1}$ bandında çıkan piklerin şiddeti arsenik sorpsiyonu sonrası azalmıştır. Lizin amino asidinin karboksil grubundan gelen $2322,39\text{ cm}^{-1}$ bandındaki pik lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçinelerde de görülmüştür. Lizin aminoasidi ile modifikasyon sonrası, reçinelerin verdiği C=C piklerine lizinden gelen C=O piklerinin eklenmesinden dolayı $1480,08\text{--}1474,80\text{ cm}^{-1}$ bandında çıkan piklerin şiddeti artmıştır.

As-O gerilme bandına karşılık gelen pikler ise A400 serisinin modifiye edilmiş ve arsenik tutturulmuş numunesinde $858,26\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmekte, MP64 serisinin modifiye edilmiş ve arsenik tutturulmuş numunesinde ise $856,97\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu bandlarda görülen pikler modifiye edilmiş reçinelere arseniğin bağlandığını göstermektedir (Nakamoto, 1978; Myneni ve ark., 1998; Gupta ve ark., 2009; Neto ve ark., 2013).



Şekil 4.38 İyon değişim reçinesi Purolite A400'ün orjinal hali, lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki hali ve lizin ile modifiye edilip arsenik tutturulduktan sonraki halinin FTIR analizleri



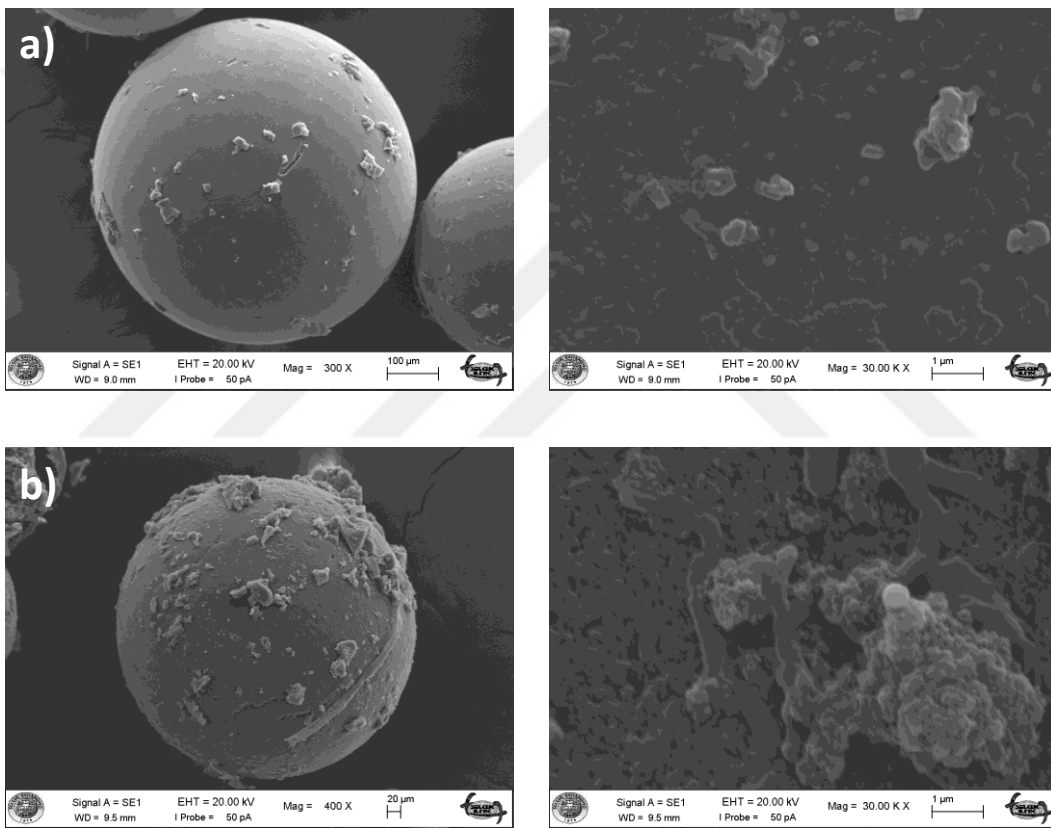
Şekil 4.39 İyon değişim reçinesi Lewatit Monoplus MP64'ün orjinal hali, lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki hali ve lizin ile modifiye edilip arsenik tutturulduktan sonraki halinin FTIR analizleri

Tablo 4.14 İyon değişim reçinelerinin lizin modifikasyonu sonrası ve lizin modifiye reçinelerin arsenik sorpsiyonu sonrası bağ ve frekansları

Frekans, cm^{-1}	Bağ	Açıklama
3362,03 – 3355,34	O-H	Purolite A400 serisinde lizin ile modifikasyon sonrası pik şiddeti azalmış, arsenik sorpsiyonu sonrası daha da azalmıştır. Lewatit Monoplus MP64 serisinde ise sadece arsenik sorpsiyonu sonrası pik şiddetinde azalma görülmüştür.
2322,39	O-H	Lizin ile modifikasyon sonucu ortaya çıkmıştır.
1634,26 – 1639,87	C=C	Purolite A400 serisinde lizin ile modifikasyon sonrası pik şiddeti azalmış, arsenik sorpsiyonu sonrası daha da azalmıştır. Lewatit Monoplus MP64 serisinde ise sadece arsenik sorpsiyonu sonrası pik şiddetinde azalma görülmüştür.
1480,08 – 1474,80	C=C ve C=O	İyon değişim reçinelerinde C=C bağlarından dolayı çıkan piklerin şiddeti lizin ile modifikasyon sonrası artmıştır.
858,26 – 856,97	As-O	Arsenik sorpsiyonu sonrası ortaya çıkmıştır.

4.8.2.2. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin Aminoasidi ile Modifikasyonu Sonucunda Yapılan SEM Analizleri

İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64'ün lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş hallerinin SEM analizleri Şekil 4.40'da verilmiştir. Lizin ile modifikasyon sonucunda iyon değişim reçinelerinin düzgün yüzeyi lizin aminoasidinin birikmesi sonucu pürüzlü bir yapıya dönmüştür. Oluşan etkin ve aktif yüzey, hem iyon değişimi hem de adsorpsiyon için daha fazla alan sağlamaktadır (Tandorn ve ark., 2017; Zang ve ark., 2018).

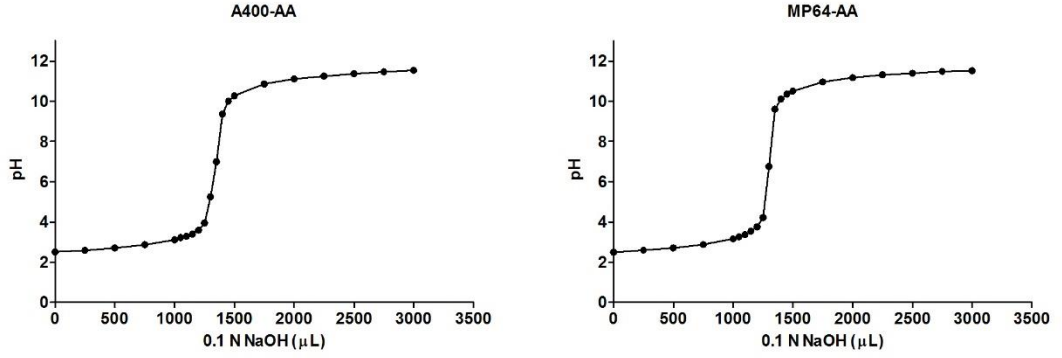


Şekil 4.40 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifiye edildikten sonraki SEM analizleri; a) Purolite A400-AA, b) Lewatit Monoplus MP64-AA

4.8.2.3. İyon Değişim Reçinelerinin Lizin ile Modifikasyonu Sonrası Titrasyon Eğrileri

Lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) titrasyon eğrileri Şekil 4.41'de verilmiştir. NaOH ile titrasyon yapılırken yaklaşık pH 4'den sonra hızlı pH artışları gözlenmiştir. Eşdeğerlik

noktaları yaklaşık 7,0 civarında bulunmuştur. Bundan sonraki lizin ile modifiye edilmiş reçinelerle arsenik giderim çalışmalarında yapılan ölçümlerde pH değerinin 4,30-4,90 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu pH aralığı adsorban yüzeyinin pozitif olduğu bölgeye karşılık gelmektedir.

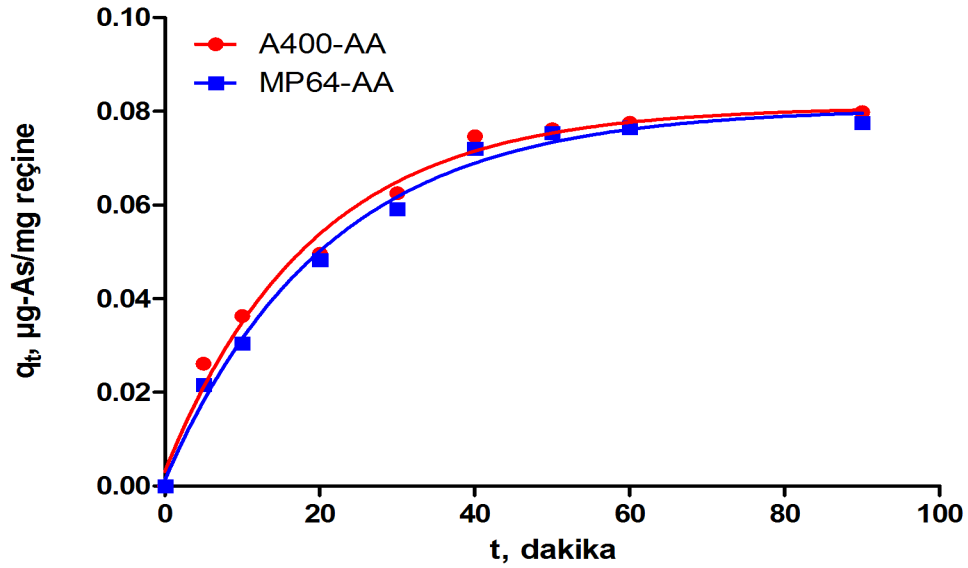


Şekil 4.41 İyon değişim reçinelerinin lizin aminoasidi ile modifikasyon sonrası titrasyon eğrileri

4.9. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Arsenik Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Modifikasyon çalışmalarında görüldüğü üzere, lizin ile modifikasyonun $FeCl_3$ ile modifikasyondan daha verimli olduğu tespit edildiği için, bundan sonraki çalışmalar lizin aminoasidi ile modifiye edilen iyon değişim reçineleri üzerinden devam etmiştir.

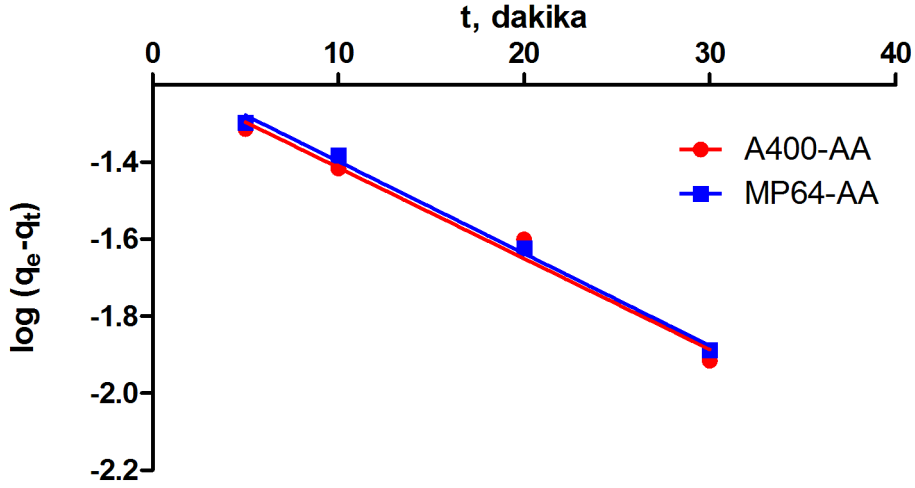
100 $\mu g/L$ 'lik arsenat çözeltisinden 50 mL alınarak lizin ile modifiye edilen Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinden (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) belli bir miktar üzerine eklenmiştir. Çözeltiler 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika boyunca karıştırılmış ve karıştırma sonrasında alınan numunelerde arsenik analizi yapılmış ve sonuç verileri kullanılarak Şekil 4.42'deki gibi arsenik sorpsiyonunun zamana karşı değişimi grafiklendirilmiştir.



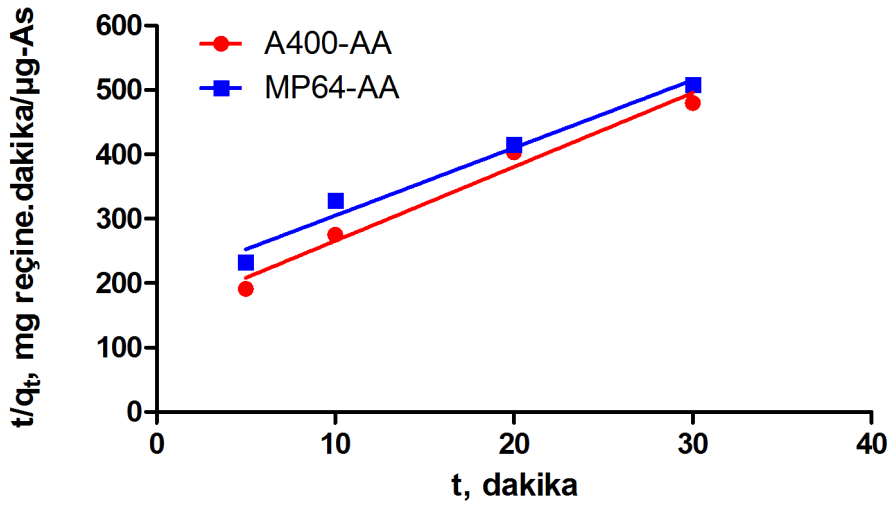
Şekil 4.42 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin arsenik sorpsiyonunun zamana göre değişimi

Zamanla beraber lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş reçinelerin (Purolite A400-AA ve Lewatit MP64-AA) arsenik sorpsiyonunun arttığı ve 40 dakikanın sonunda bir plato değerine ulaşarak sabitleştiği gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde optimum reaksiyon süresi 40 dakika olarak kabul edilmiştir. Modifikasyon öncesi Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin optimum reaksiyon süresi 50 dakika iken, lizin modifikasyonu sonrasında optimum reaksiyon süresinin 40 dakikaya düştüğü belirlenmiştir.

Lizin ile modifiye edilmiş iyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonu yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerinden faydalanılarak incelenmiş ve her bir reçine için proses kinetiği değerlendirilmiştir. Yalancı-birinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.43'de ve yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.44'de verilmiştir. Denklem (1.11)'e göre çizdirilen $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden yalancı-birinci derece denklemin hız sabiti (k_1, dk^{-1}), grafiğin kaymasından ise yalancı-birinci derece kinetiğe göre hesaplanan q_e ($\mu g-As/g$ reçine) değeri bulunmuştur. Denklem (1.13)'e göre çizdirilen t/q_t 'ye karşı t grafiğinin eğiminden yalancı-ikinci derece kinetiğe göre hesaplanan q_e ($\mu g-As/g$ reçine) değeri grafiğin kaymasından ise yalancı-ikinci derece denklemin hız sabiti ($k_2, g/mg.dakika$), bulunmuştur. Kinetik modellerden hesaplanan parametreler Tablo 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.43 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin yalancı-birinci derece kinetik modeli



Şekil 4.44 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin yalancı-ikinci derece kinetik modeli

Tablo 4.15 Lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetik ve yalancı-ikinci derece kinetik modelleri parametreleri

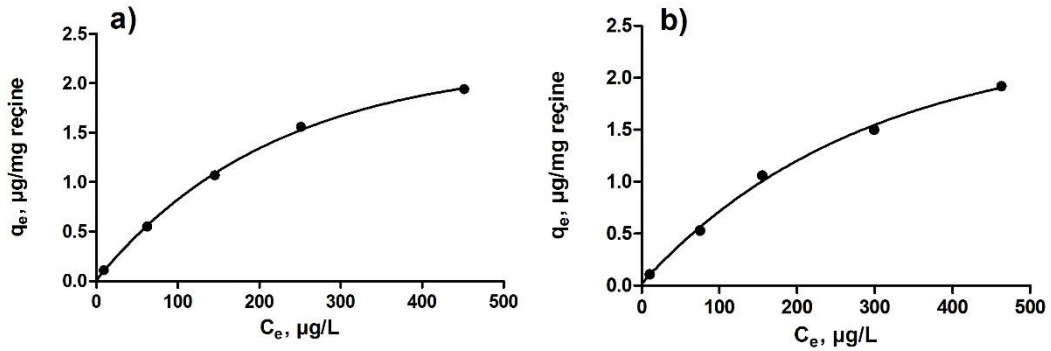
Reçine adı	q_e , deneysel ($\mu\text{g/g}$)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece		
		q_e , hesaplanan ($\mu\text{g/g}$)	k_1 (1/dakika)	R^2	q_e , hesaplanan ($\mu\text{g/g}$)	k_2 (g/mg.min)	R^2
Purolite A400-AA	74,650	66,39	0,054351	0,9826	87,025	0,875385	0,977
Lewatit Monoplus MP64-AA	72,017	69,406	0,055042	0,9955	95,129	0,552677	0,9752

Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçinelerinin arsenik sorpsiyonu yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetiğe göre incelenmiş ve kinetiklerin hız sabitleri bulunmuştur. Herbir reçine için sorpsiyonun hangi kinetiğe uygun olduğunu belirlemek için $q_{e,hesaplanan}$ değerlerin $q_{e,deneysel}$ değerlere yakınlığına bakılır. Her iki modifiye reçinenin de yalancı-birinci derece kinetik için $q_{e,hesaplanan}$ değerleri $q_{e,deneysel}$ değerlere daha yakındır. Dolayısıyla modifiye iyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyon kinetiğinin yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur. Korelasyon katsayıları R^2 'lerin yüksekliği de bunu desteklemektedir. Bu iyon değişim reçinelerinin yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olması, fiziksel sorpsiyonun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

4.10. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Sorpsiyonuna Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi

Stok arsenat çözeltisinden uygun seyreltme işlemleriyle hazırlanan 100 µg/L, 500 µg/L, 1000 µg/L, 1500 µg/L ve 2000 µg/L'lik arsenat içeren çözeltilerin herbirinden 50 mL alınmış ve lizin ile modifiye edilen reçinelerden belli bir miktar eklenmiştir. Çözeltiler lizin ile modifiye edilen reçinelerin optimum reaksiyon süresi olan 40 dakika boyunca karıştırılarak sorpsiyona başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.45'de 1 mg modifiye reçine tarafından sorplanan arsenik miktarlarına karşı arsenik başlangıç konsantrasyonları grafiklendirilmiş ve modifiye iyon değişim reçinelerinin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu değerlendirilmiştir. Grafik verilerinden faydalanılarak ve denklem (1.1) - denklem (1.8) kullanılarak hesaplanan Freundlich izoterm katsayıları n ile k , Langmuir izoterm katsayıları b ile Q_0 , Dubinin-Raduskevich izoterm katsayıları Q_{DR} ile K_{DR} ve Scatchard izoterm katsayıları K_s ile Q_s değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir. Tabloda verilen R_L denklem (1.3)'e ve E_D denklem (1.8)'e göre hesaplanmaktadır.



Şekil 4.45 Lizin ile modifiye iyon değişim reçineleriyle arsenik sorpsiyonu (V:50 mL, karıştırma süresi:40 dakika) a) Purolite A400-AA, b) Lewatit Monoplus MP64-AA

Tablo 4.16 Lizin ile modifiye edilen reçinelerin Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard izoterm katsayıları

Reçinenin adı	Freundlich izotermi			Langmuir izotermi			
	n	k	R ²	b (L/µg)	Q ₀ (µg/mg)	R _L	R ²
Purolite A400-AA	1,34	0,02	0,9913	0,0039	3,042	0,72	0,9846
Lewatit Monoplus MP64-AA	1,31	0,02	0,9941	0,0039	3,181	0,72	0,9704

Reçinenin adı	Dubinin-Raduskevich izotermi				Scatchard izotermi		
	Q _{DR} (µg/mg)	K _{DR} (mol ² /kJ ²)	E _D (kJ/mol)	R ²	K _s (L/µg)	Q _s (µg/mg)	R ²
Purolite A400-AA	1,380	0,02	7,86	0,9835	3,968	3,011	0,9503
Lewatit Monoplus MP64-AA	1,151	0,02	7,74	0,9753	3,205	3,120	0,8957

Langmuir izoterminde b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit değer olup, Q₀ tek tabakalı adsorpsiyonda maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Dağılma sabiti R_L değerinin her iki modifiye reçine için de 0-1 arasında olması çalışılan adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine göre elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermine k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. Her iki modifiye reçine için de n değerinin 1'den büyük olması çalışılan adsorpsiyonun Freundlich adsorpsiyon izotermine göre elverişli olduğunu göstermektedir. D-R izoterminden hesaplanan E_D değeri adsorpsiyonun karakteristiği (fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon veya iyon değişimi) hakkında bilgi vermektedir. Scatchard izoterm eğrisindeki doğrusallık, Langmuir izoterm

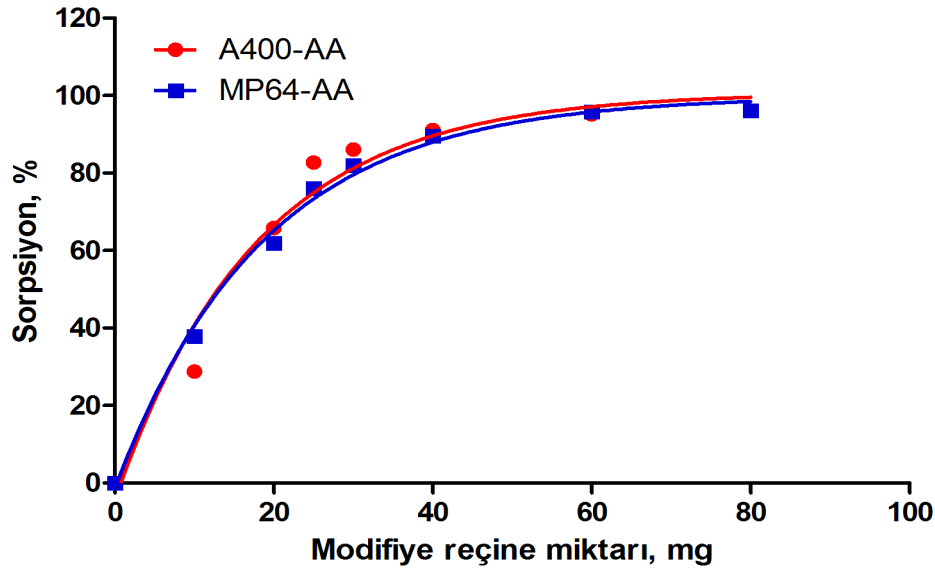
eğrisindeki doğrusallığı destekler niteliktedir. Korelasyon katsayılarına bakılarak bir karşılaştırma yapıldığında R^2 değerlerinin neredeyse tamamının % 95’den büyük olduğu görülmüştür. Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçineleri ile çalışılan adsorpsiyonların Freundlich adsorpsiyon izoterminde uygun olması fiziksel sorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. D-R izoterminden hesaplanan E_D değerleri, deneylerde fiziksel etkileşimin iyon değişiminden daha baskın olduğunu göstermektedir. Scatchard izotermindeki lineerlik Langmuir izotermindeki lineerliği doğrulamaktadır.

Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri ile çalışıldığında bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,581 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 1,508 $\mu\text{g}/\text{mg}$ iken Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçineleri ile çalışıldığında bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri yaklaşık iki kat artmış ve sırasıyla 3,042 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 3,181 $\mu\text{g}/\text{mg}$ olarak bulunmuştur. Scatchard izoterminden hesaplanan Q_s değerlerinde de modifikasyon sonrasında yaklaşık iki kat artış olması, sorpsiyon kapasitesindeki artışı desteklemektedir.

4.11. Lizin İle Modifiye Edilen İyon Değişim Reçinelerinin Optimum Reçine Miktarının Belirlenmesi

100 $\mu\text{g}/\text{L}$ arsenat içeren çözeltiden 50’şer mL alınarak herbir modifiye iyon değişim reçinesinden 10, 20, 25, 30, 40, 60 ve 80 mg eklenmiş ve 40 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra numunelerin arsenik konsantrasyonları ICP-MS cihazı kullanılarak analizlenmiştir. Arsenik sorpsiyon yüzdeleri denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Arsenik sorpsiyon değerleri kullanılarak modifiye iyon değişim reçinesi miktarının sorpsiyona etkisi incelenmiştir. Şekil 4.46’da iyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonları görülmektedir. Reçine miktarı artışıyla beraber sorpsiyon da artmakta ve sorpsiyonun plato değerine ulaştığı noktadan itibaren iyon değişim reçinesi miktarındaki artış sorpsiyonu daha fazla etkilememektedir. Ulaşılan plato değerine ait iyon değişim reçinesi miktarları, optimum değerler olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.46 Arsenik sorpsiyonuna modifiye iyon değişim reçine miktarının etkisi

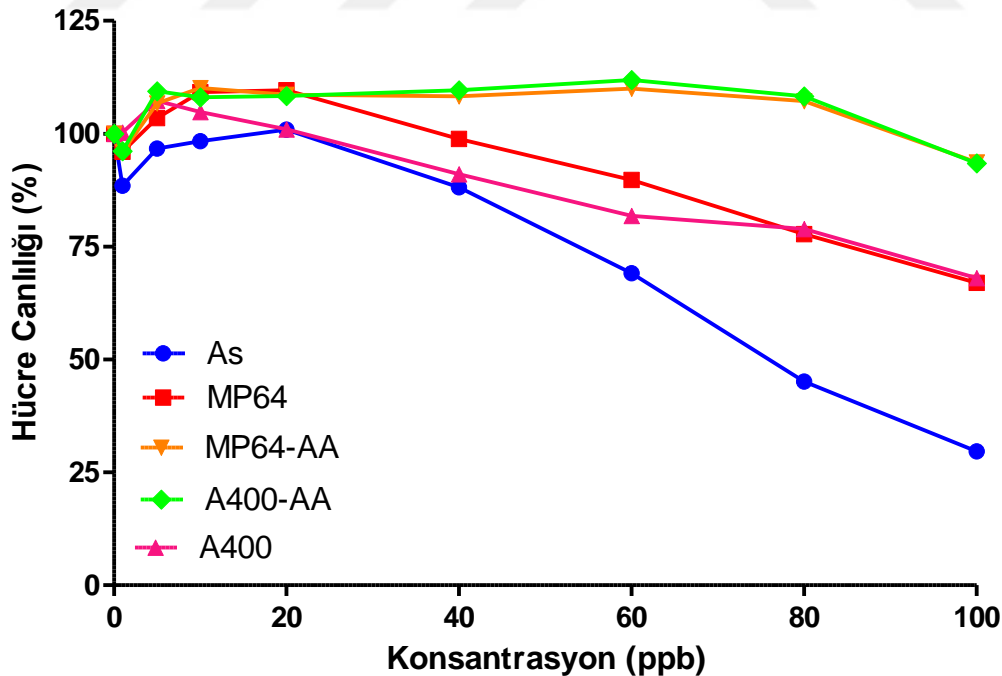
100 µg/L arsenat içeren 50 mL'lik çözeltilerden arsenik giderimi için optimum modifiye reçine (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) miktarları ve buna karşılık gelen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.17'de özetlenmiştir. Modifikasyon öncesinde 50 mL'lik 100 µg/L arsenat çözeltisi için optimum reçine miktarları 60 mg iken, lizin ile modifikasyon sonrası aynı şartlarda optimum reçine miktarının 40 mg'a düştüğü belirlenmiştir.

Tablo 4.17 Optimum lizin modifiye reçine miktarları ve sorpsiyon yüzdeleri

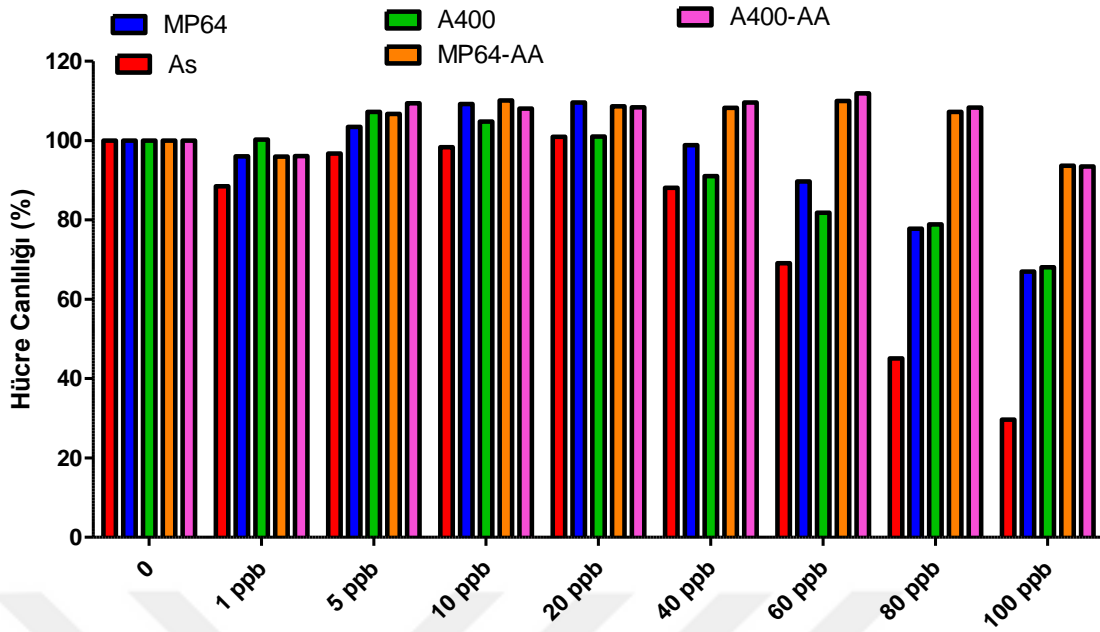
Reçinenin adı	Optimum iyon değişim reçinesi miktarı, mg	Optimum reçine miktarına karşılık gelen sorpsiyon yüzdesi, %
Purolite A400-AA	40	91,05
Lewatit Monoplus MP64-AA	40	89,56

4.12. Hücre Kültürü Sonuçları

Hücre kültürü çalışmaları iki aşamalı olarak yapılmıştır. Hücre kültürü çalışmalarının ilk aşamasında 50 mL'lik 100 µg/L arsenat çözeltisinden arsenik giderimi için sorpsiyon kapasitesi en düşük olan iki iyon değişim reçinesi Purolite A400 ve Monoplus MP64 seçilmiştir. 100 µg/L'lik arsenat içeren 10 mL hacimde hazırlanan çözeltiler, iyon değişim reçineleri ile ve lizin aminoasidi ile modifiye edilmiş reçineler ile farklı oranlarda dozajlanarak çalışılmıştır. Kolon hücrelerinde yapılan çalışmaların sonucunda IC₅₀ grafiği Şekil 4.47'de ve proliferasyon etkileri Şekil 4.48'de verilmiştir. Grafiklere göre, 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi kolon hücrelerine uygulandığında hücre canlılığı daha hızlı azalmakta, Purolite A400 ve Monoplus MP64 ile muamele edilen 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi kolon hücrelerine uygulandığında hücre canlılığının azalması yavaşlamakta, lizin amino asidi ile modifiye edilen Purolite A400 ve Monoplus MP64 (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) ile muamele edilen 100 µg/L'lik arsenat çözeltisi kolon hücrelerine uygulandığında ise hücre canlılığının azalması çok daha fazla yavaşlamaktadır, yani kolon hücresi daha uzun süre canlı kalabilmektedir.



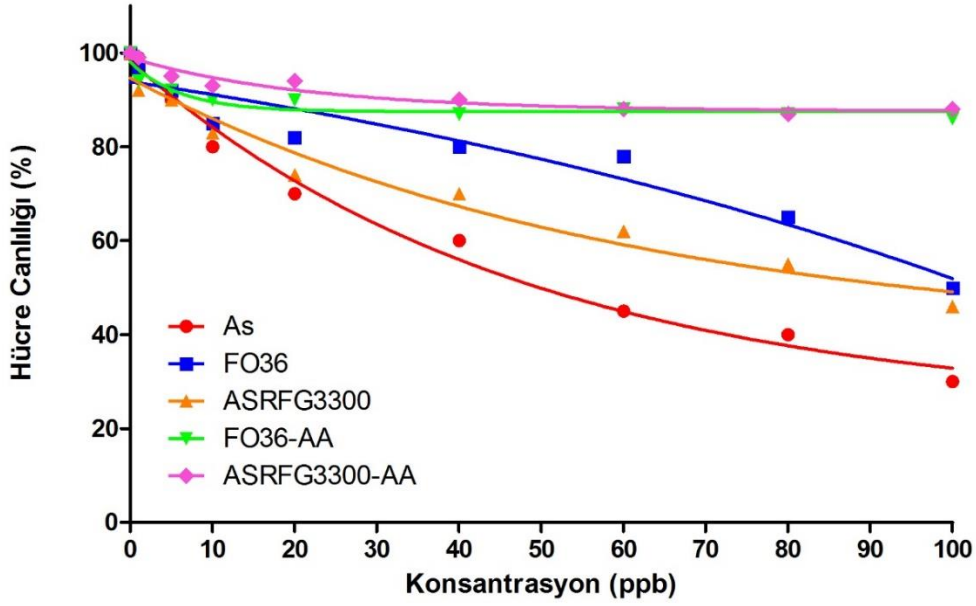
Şekil 4.47 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinde IC₅₀ değerlerinin belirlenmesi.



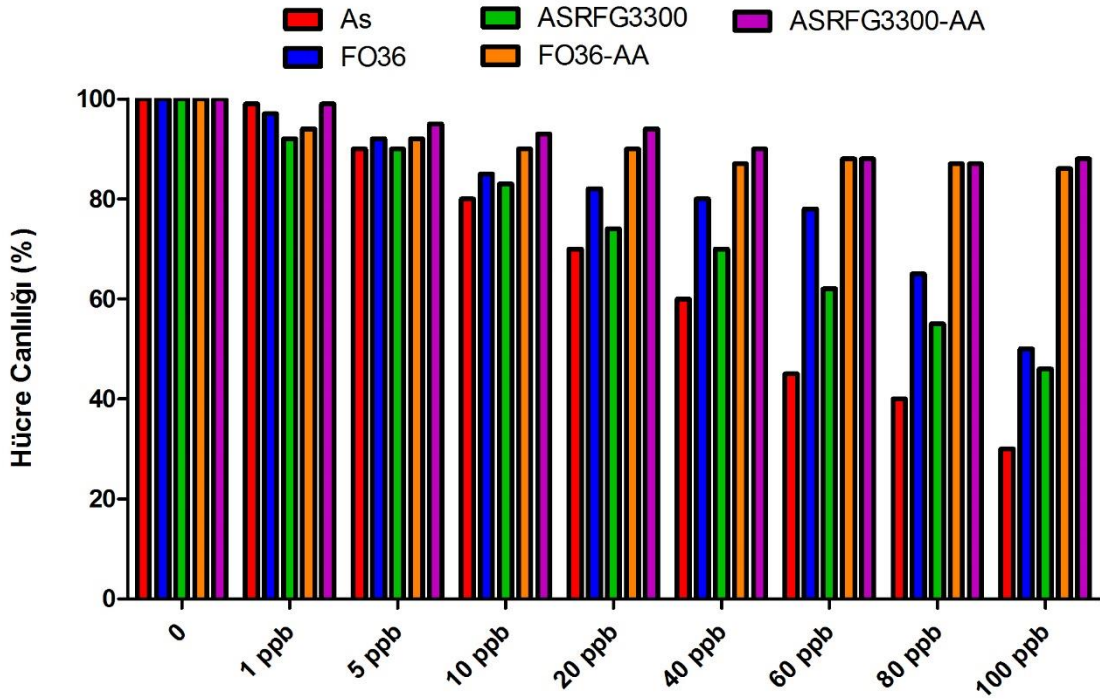
Şekil 4.48 İyon değişim reçineleri Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinin proliferasyonu üzerine etkilerinin belirlenmesi.

Hücre kültürü çalışmalarının ikinci aşamasında demir oksit hidroksitli ve demir oksitli reçineler olan Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 anyon değişim reçineleri kullanılmıştır. 10 mL'lik 100 µg/L arsenat içeren çözeltileri iyon değişim reçineleri ile ve lizin ile modifiye edilen iyon değişim reçineleri ile muamele edilerek kolon hücresine uygulandığında IC₅₀ grafikleri Şekil 4.49'da ve proliferasyon etkileri Şekil 4.50'de verilmiştir. Buna göre, Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçinelerinin arsenik çözeltilisine uygulanması hücre ölümünü yavaşlatmış, lizin aminoasidi ile modifiye edilen Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 (Lewatit FO36-AA ve Selion ASRFG3300-AA) reçinelerin arsenik çözeltilisine uygulanması ise hücre ölümünü daha da yavaşlatmış, hücre canlılığı daha uzun süre korunmuştur.

Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 ile yapılan hücre kültürü çalışmalarında, 50 mL'lik 100 µg/L arsenat çözeltisi için gerekli olan optimum dozaj miktarı 60 mg reçine miktarı üzerinden ölçeklendirmeler yapılmış olup, Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 ile yapılan hücre kültürü çalışmalarında aynı şartlarda optimum dozaj miktarı 40 mg reçine miktarı üzerinden ölçeklendirmeler yapılmıştır. Bu iki grubun hücre canlılığı verileri kendi içinde karşılaştırıldığında, benzer veriler elde edilmiş olup, demir oksitli reçinelerde daha düşük dozajla aynı hücre canlılığının sağlandığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.49 İyon değişim reçineleri Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinde IC₅₀ değerlerinin belirlenmesi.



Şekil 4.50 İyon değişim reçineleri Lewatit FO36 ve Selion ASRFG3300 reçinelerinin lizin ile modifikasyonu öncesi ve sonrası insan kolon hücrelerinin proliferasyonu üzerine etkilerinin belirlenmesi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- İnsan sağlığı açısından oldukça zararlı olan arseniğin sulardan arıtılması amacıyla, yöntemin pratik olmasından dolayı, iyon değişim reçineleri kullanılmaktadır. Arsenik sularda anyon formunda bileşikler halinde bulunduğu için bu çalışmada, altı adet anyon değişim reçinesi seçilmiştir.

- TS 266-İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardı kapsamında, sulardaki arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L'yi geçmemesi gerektiği belirtilmiştir. Niğde yöresindeki bazı yüzeysel suların arsenik değerinin mevsimsel değişikliklere bağlı olarak 100 µg/L'ye kadar çıktığı bilinmektedir. Bu nedenle arsenik giderim çalışmalarında 100 µg/L'lik arsenik çözeltileriyle çalışmak uygun bulunmuştur. 100 µg/L'lik arsenik çözeltilerini hazırlamak için arsenik asitten (H_3AsO_4) hazırlanan 1000 mg/L'lik arsenat stok çözeltilisi ($H_2AsO_4^-$) kullanılmıştır. İyon değişim reaksiyonu, anyon değişim reçinelerinin Cl^- veya OH^- gruplarıyla değişime giren arsenat iyonlarının giderimine dayanmaktadır.

- Arsenat stok çözeltilisinden uygun oranda seyreltme yapılarak hazırlanan 100 µg/L arsenat içeren çözeltiden arsenik giderimini sağlayan optimum reaksiyon süreleri belirlenmiştir. Herbir iyon değişim reçinesi için optimum reaksiyon süresi Şekil 4.8'deki q_t-t grafiğinin plato değeri olan 50 dakika olarak kabul edilmiştir. Bu deneylerin verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerine göre incelenmiştir. Purolite A400, Lewatit Monoplus MP64, Lewatit FO 36, Lewatit Monoplus M600 ve Lewatit Sybron Ionac SR7 reçineleri ile çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-birinci derece kinetiğe uyduğu (korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9825-0,9898-0,9702-0,9904-0,9824) belirlenmiştir. Selion ASR3300FG reçinesi ile çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin ise yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olduğu (korelasyon katsayısı:0,9888) ancak daha çok yalancı-ikinci derece kinetiği işaret ettiği (korelasyon katsayısı:0,9955) ortaya konmuştur. Yalancı-ikinci derece kinetik modeli fiziksel sorpsiyonun yanısıra kimyasal sorpsiyonun da var olduğu durumlarda karşılaşılmaktadır. Selion ASR3300FG reçinesinin fonksiyonel grupları üzerinden arsenat iyonu ile şelatlaşma gerçekleşmiştir.

- Arsenat stok çözeltilisinden uygun oranda seyreltme yapılarak hazırlanan 100 µg/L arsenat içeren çözeltiden arsenik giderimini sağlayan optimum pH değerleri belirlenmiştir. Sorpsiyonun optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar

sonucunda bulunan optimum pH değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Kuvvetli bazik anyon değişim reçinelerinin arsenik sorpsiyonunun pH değişiminden fazlaca etkilenmediği, zayıf bazik anyon değişim reçinelerinden Lewatit Monoplus MP64 hariç diğerlerinin pH değişiminden etkilendiği gözlenmiştir.

- Sorpsiyona başlangıç arsenik konsantrasyonunun etkisini belirlemek için değişen konsantrasyonlarda arsenik çözeltileri hazırlanmış ve iyon değişim reçinelerine maruz bırakılmıştır. Sorpsiyona başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan çalışma verileri kullanılarak, adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğu ortaya konmuştur. Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard adsorpsiyon izoterm katsayıları Tablo 4.5'de verilmiş olup sorpsiyonların izotermelere uygunluğu ortaya konmuştur. İyon değişim reçinelerinin Langmuir adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değerlerine bakıldığında, değerlerin 1,508 $\mu\text{g}/\text{mg}$ - 8,177 $\mu\text{g}/\text{mg}$ arasında değiştiği ve en yüksek kapasitelerin sırasıyla 8,177 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 3,297 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile Selion ASR3300FG ve Lewatit FO 36 reçinelerinde olduğu görülmektedir. Bu iki reçine diğerlerinden farklı olarak demir oksitle/demir oksit-hidroksit yüklü reçinelerdir ve yüklü forma gelen reçineler arsenik adsorpsiyonunda yüksek afiniteye sahiptir. Bundan dolayı adsorpsiyon kapasiteleri diğer reçinelere göre daha yüksek bulunmuştur.

- Optimum iyon değişim reçinesi miktarını belirlemek için değişen miktarlarda reçinelerle sorpsiyon yüzdelerindeki değişim çalışılmıştır. Optimum iyon değişim reçinesi miktarları ve bu optimum reçine miktarına karşılık gelen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Daha sonra, herbir iyon değişim reçinesinin belirlenen optimum miktarı, yüksek arsenikli gerçek bir yüzey suyu numunesine uygulanmıştır. Yüzey suyunun matriks etkisinden dolayı ve içeriğindeki arsenik formlarının çeşitliliğinden dolayı daha düşük arsenik giderim oranları ortaya çıkmıştır. Yüzey suyunda bulunan nitrat ve sülfat iyonları, afinite etkisinden dolayı daha az arseniğin iyon değişimine neden olmuştur. Ayrıca yüzey suyunda sadece arsenat değil giderimi çok daha zor olan arsenit formlarının bulunması giderim oranlarında düşüşe neden olmuştur. Demir oksit grupları olan iyon değişim reçinelerinde 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'lik arsenat çözeltisi ile yüzey suyundaki giderim oranı farkı daha düşüktür. Bu da demir oksit bileşiklerinin arseniği bağlama özelliğinden kaynaklanmaktadır.

- Aynı şartlarda çalışıldığında maksimum sorpsiyon kapasitesi (Langmuir izotermi- Q_0 değeri) düşük olan iki tane iyon değişim reçinesi (Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64) seçilerek bunların FeCl_3 ile modifikasyonu çalışılmıştır. FeCl_3 ile modifikasyon sonucunda 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'lik arsenat çözeltisinde Purolite A400 için %

10,43'lük, Lewatit Monoplus MP64 için % 3,6'lık bir giderim artışı gözlenmiştir. Yine $FeCl_3$ ile modifikasyon sonucunda 57,61 $\mu g/L$ 'lik arsenik içeren gerçek bir yüzey suyu numunesinde Purolite A400 için % 10,06'lük, Lewatit Monoplus MP64 için % 4,85'lik bir giderim artışı gözlenmiştir.

- Aynı şartlarda çalışıldığında maksimum sorpsiyon kapasitesi (Langmuir izotermi- Q_0 değeri) düşük olan iki tane iyon değişim reçinesinin (Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64) lizin aminoasidi ile modifikasyonu çalışılmıştır. Lizin ile modifikasyon sonucunda 100 $\mu g/L$ 'lik arsenat çözeltisinde Purolite A400 için % 21,21'lük, Lewatit Monoplus MP64 için % 2,99'lük bir giderim artışı gözlenmiştir. Yine lizin ile modifikasyon sonucunda 57,61 $\mu g/L$ 'lik arsenik içeren gerçek bir yüzey suyu numunesinde Purolite A400 için % 20,46'lık, Lewatit Monoplus MP64 için % 11,08'lik bir giderim artışı gözlenmiştir. Lizin ile modifikasyon sonrası giderim artışları $FeCl_3$ ile modifikasyon sonrası giderim artışlarına göre daha yüksek çıkmıştır. Lizinin kimyasal yapısında bulunan çift amin grubu ve karboksil grubu, lizinin $FeCl_3$ 'e kıyasla daha iyi arsenik giderimi sağlamasına neden olmuştur.

- Lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçineler (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) kullanılarak 100 $\mu g/L$ 'lik arsenat çözeltisinden arsenik giderimini sağlayan optimum reaksiyon süreleri belirlenmiş ve her iki modifiye iyon değişim reçinesi için optimum reaksiyon süresi 40 dakika olarak bulunmuştur. Bu deneylerin verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerine göre incelenmiştir. Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçineleri ile çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur.

Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri lizin ile modifiye edilmeden önce optimum reaksiyon süresi 50 dakika olarak bulunmuştur. Lizin ile modifiye edildikten sonra denge reaksiyon süresi 40 dakikaya düşmüştür.

- Lizin aminoasidi ile modifiye edilen reçinelerin (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) arsenik sorpsiyonuna başlangıç arsenik konsantrasyonunun etkisini belirlemek için değişen konsantrasyonlarda arsenat çözeltileri hazırlanmış ve modifiye iyon değişim reçinelerine maruz bırakılmıştır. Sorpsiyona başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan çalışma verileri kullanılarak, adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğu ortaya konmuştur. Freundlich, Langmuir, D-R ve Scatchard adsorpsiyon izoterm katsayıları Tablo 4.16'da verilmiştir. Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 reçineleri ile çalışıldığında bulunan Langmuir

adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,581 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 1,508 $\mu\text{g}/\text{mg}$ iken Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA reçineleri ile çalışıldığında bulunan Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri artmış ve sırasıyla 3,042 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ve 3,181 $\mu\text{g}/\text{mg}$ olarak bulunmuştur. Modifikasyon sonrasında bulunan Scatchard izoterminden hesaplanan Q_s değerlerindeki artış da sorpsiyon kapasitesindeki artışı desteklemektedir.

- Optimum lizin-modifiye iyon değişim reçinesi miktarını belirlemek için değişen miktarlarda reçinelerle sorpsiyon yüzdelerindeki değişim çalışılmıştır. Optimum lizin-modifiye iyon değişim reçinesi miktarları ve bu optimum reçine miktarına karşılık gelen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 4.17’de verilmiştir. Sonuçlara göre, 50 mL 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ’lik arsenat çözeltisinden arsenik giderimi için, Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçinelerinden 60 mg kullanmak gerekirken, aynı şartlarda lizin ile modifiye edilen Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64 iyon değişim reçinelerinden (Purolite A400-AA ve Lewatit Monoplus MP64-AA) 40 mg kullanmak yeterli olmaktadır ki bu da kullanılan reçine miktarında % 33 oranında azalmaya karşılık gelmektedir.

- Lizin ile modifikasyon sonucunda iyon değişim reçineleri kolon hücresine uygulanmıştır. İki aşamalı hücre kültürü çalışmasının ilk aşamasında 50 mL’lik 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ arsenat çözeltisinden arsenik sorpsiyonu çalışmasında yüksek optimum reçine miktarı veren iki iyon değişim reçinesi (Purolite A400 ve Lewatit Monoplus MP64) seçilerek kolon hücresine uygulanmıştır. Hücre kültürü çalışmasının ikinci aşamasında demir oksit hidroksitli ve demir oksitli iyon değişim reçineleri (Lewatit FO 36 ve Selion ASR3300FG) seçilerek kolon hücresine uygulanmıştır. Neticede lizin ile modifikasyonun hücre canlılığını daha uzun süre koruduğu ve toksisiteyi azalttığı belirlenmiştir.

- İyon değişim reçineleriyle arsenik giderim yöntemi, bakım maliyeti gerektirmemesi, rejenerasyon kimyasallarının ucuz olması, pratik ve etkili bir yöntem olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak özellikle büyük tesislerde kullanılan iyon değişim reçinesi miktarı fazlalığı bu yöntemin üzerinde durulması gereken bir dezavantajdır. Son yıllarda ticari olarak temin edilen iyon değişim reçinelerinin giderim oranlarının biyomodifikasyonlarla artırılması çalışmaları baskın çıkmaktadır. Bu yapılan çalışma bunu destekler nitelikte olup, modifiye edilmiş reçineler vasıtasıyla sorpsiyon kapasitelerinin artırılması, ayrıca aynı etkin giderim verimini elde etmek için daha az bir miktarda reçine kullanımını sağlama yolunu açmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdallah, E. A. M. ve Gagnon, G. A., 2009, Arsenic removal from groundwater through iron oxyhydroxide coated waste products, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 36 (5), 881-888.
- Abejon, A., Garea, A. ve Irabien, A., 2015, Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption, *Separation and Purification Technology*, 144, 46-53.
- Adra, A., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Maillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Lebrun, S., Juillot, F. ve Brest, J., 2013, Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage., *Environmental Science & Technology*, 47 (22), 12784-12792.
- Ahangaran, F., Hassanzadeh, A. ve Nouri, S., 2013, Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent, *International Nano Letters*, 3 (1), 23.
- Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M. ve Cengeloglu, Y., 2012, Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 235, 62-68.
- Al Abdulgader, H., Kochkodan, V. ve Hilal, N., 2013, Hybrid ion exchange - Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Separation and Purification Technology*, 116, 253-264.
- Alexandratos, S. D., 2009, Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research, 48 (1), 288-298.
- Ali, J., Tuzen, M., Kazi, T. G. ve Hazer, B., 2016, Inorganic arsenic speciation in water samples by miniaturized solid phase microextraction using a new polystyrene polydimethyl siloxane polymer in micropipette tip of syringe system, *Talanta*, 161, 450-458.
- Altun, T., 2009, Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi*.

- Anis, M., Haydar, S. ve Bari, A. J., 2013, Adsorption of Lead and Copper from Aqueous Solution Using Unmodified Wheat Straw, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12 (11), 2117-2124.
- Antunovic, Z., Bogut, I., Sencic, D., Katic, M. ve Mijic, P., 2005, Concentrations of selected toxic elements (cadmium, lead, mercury and arsenic) in ewe milk in dependence on lactation stage, *Czech Journal of Animal Science*, 50 (8), 369-375.
- Argos, M., Kalra, T., Pierce, B. L., Chen, Y., Parvez, F., Islam, T., Ahmed, A., Hasan, R., Hasan, K., Sarwar, G., Levy, D., Slavkovich, V., Graziano, J. H., Rathouz, P. J. ve Ahsan, H., 2011, A Prospective Study of Arsenic Exposure From Drinking Water and Incidence of Skin Lesions in Bangladesh, *American Journal of Epidemiology*, 174 (2), 185-194.
- Armienta, M. A., Ongley, L. K., Rodriguez, R., Cruz, O., Mango, H. ve Villasenor, G., 2008, Arsenic distribution in mesquite (*Prosopis laevigata*) and huizache (*Acacia farnesiana*) in the Zimapan mining area, Mexico, *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 8, 191-197.
- AWWA, 1990, Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Systems, McGraw-Hill Publishing Company, New York, p.
- Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S. ve Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66 (2-3), 189-195.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. ve Ansarpour, M., 2017, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *Chembioeng Reviews*, 4 (1), 37-59.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. ve Adrian, D. D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33 (11), 2469-2479.
- Beduk, F., 2016, Superparamagnetic nanomaterial Fe₃O₄-TiO₂ for the removal of As(V) and As(III) from aqueous solutions, *Environmental Technology*, 37 (14), 1790-1801.

- Belkacem, M., Bakhti, S. ve Aomraoui, S., 2009, Groundwater treatment by reverse osmosis: Effect of brine recycling on fouling, *Desalination and Water Treatment*, 9 (1-3), 54-58.
- Belsten, E. ve Naden, D., 1999, Effluent treatment and water recycling in metal finishing using resin ion exchange, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 77, B83-B87.
- Bentley, R. ve Chasteen, T. G., 2002, Arsenic curiosa and humanity, *The Chemical Educator*, 7 (2), 51-60.
- Berdal, A., Verrie, D. ve Zaganiaris, E., 2000, Removal of arsenic from potable water by ion exchange resins, *Ion Exchange at the Millennium*, 101-108.
- Bering, B. P., Dubinin, M. M. ve Serpinsky, V. V., 1972, On thermodynamics of adsorption in micropores, *Journal of Colloid and Interface Science*, 38 (1), 185-194.
- Bhadusha, N. ve Ananthabaskaran, T., 2012, Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Studies on Uptake of Rhodamine B onto ZnCl₂ Activated Low Cost Carbon, *E-Journal of Chemistry*, 9 (1), 137-144.
- Bhattacharyya, P., Ghosh, A. K., Chakraborty, A., Chakrabarti, K., Tripathy, S. ve Powell, M. A., 2003, Arsenic uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34 (19-20), 2779-2790.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I. ve Reynel-Ávila, H. E., 2017, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer International Publishing, p.
- Borgnino, L., Avena, M. J. ve De Pauli, C. P., 2009, Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341 (1-3), 46-52.
- Bundschuh, J., Nath, B., Bhattacharya, P., Liu, C. W., Armienta, M. A., Lopez, M. V. M., Lopez, D. L., Jean, J. S., Cornejo, L., Macedo, L. F. L. ve Tenuta, A., 2012,

- Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective, *Science of the Total Environment*, 429, 92-106.
- Cartwright, P. S., 2013, The role of membrane technologies in water reuse applications, *Desalination and Water Treatment*, 51 (25-27), 4806-4816.
- Chatterjee, D., Haider, D., Majumder, S., Biswas, A., Nath, B., Bhattacharya, P., Bhowmick, S., Mukherjee-Goswami, A., Saha, D., Hazra, R., Maity, P. B., Chatterjee, D., Mukherjee, A. ve Bundschuh, J., 2010, Assessment of arsenic exposure from groundwater and rice in Bengal Delta Region, West Bengal, India, *Water Research*, 44 (19), 5803-5812.
- Chegrintsev, S., Kraydenko, R., Dyachenko, A. ve Kiselev, A., 2016, Tungstate and Carbonate Ions Sorption Using Anion Exchangers Av-17-8 and Purolite A400, *Chemistry and Chemical Technology in Xxi Century (Cct 2016)*, 85.
- Clifford, D. ve Lin, C. C., 1995, Ion Exchange, Activated Alumina, and Membrane Processes for Arsenic Removal from Groundwater. Proceedings of the 45th Annual Environmental Engineering Conference. University of Kansas.
- Cui, J. L., Jing, C. Y., Che, D. S., Zhang, J. F. ve Duan, S. X., 2015, Groundwater arsenic removal by coagulation using ferric(III) sulfate and polyferric sulfate: A comparative and mechanistic study, *Journal of Environmental Sciences*, 32, 42-53.
- Cumbal, L., Greenleaf, J., Leun, D. ve SenGupta, A. K., 2003, Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *Reactive & Functional Polymers*, 54 (1-3), 167-180.
- Cumbal, L. ve Sengupta, A. K., 2005, Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect, *Environmental Science & Technology*, 39 (17), 6508-6515.
- Çiftçi, T. D., 2010, Development Of Sorbents For Arsenic Removal From Drinking Water, *Ege University*, Graduate school of natural and applied sciences.

- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. ve DADA, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, , *Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38-45.
- Dawodu, F. A., Akpomie, K. ve Abuh, M., 2012, Equilibrium Isotherm Studies on the Batch Sorption of Copper (II) ions from Aqueous Solution unto Nsu Clay, *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 3 (12), 1-7.
- de Mello, J. W. V., Gasparon, M. ve Silva, J., 2018, Effectiveness of Arsenic Co-Precipitation with Fe-Al Hydroxides for Treatment of Contaminated Water, *Revista Brasileira De Ciencia Do Solo*, 42.
- Dogan, M., Dogan, A. U., Celebi, C. ve Baris, Y. I., 2005, Geogenic arsenic and a survey of skin lesions in the Emet region of Kutahya, Turkey, *Indoor and Built Environment*, 14 (6), 533-536.
- Dorfner, K., 1991, Ion Exchangers, de Gruyter, Berlin, p.
- DSI, 2017, Su Veri Tabanı Verileri.
- Edebali, S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması, *Selçuk Üniversitesi*.
- Edebali, S. ve Pehlivan, E., 2010, Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1 x 8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 161 (1-2), 161-166.
- Elguera, A. M., Perez-Baez, S. O. ve Gomez-Gotor, A., 2013, Advantages obtained through the elimination of chemical products in the pre-treatment process of large desalination plants for the control of fouling, biofouling and scaling in reverse osmosis membranes, *Desalination and Water Treatment*, 51 (7-9), 1817-1830.
- EPA, 2000, EPA 815-R-00-028, Office of Water.
- Erdik, E. ve Eroglu, F., 2008, Kinetics and mechanism of the C-S coupling reactions of aryl Grignard reagents with aryl arenesulfonates, *Central European Journal of Chemistry*, 6 (2), 237-244.

- Ersoz, M., Vural, U. S., Okdan, A., Pehlivan, E. ve Yildiz, S., 1995, Transport Studies of Amino-Acids through a Liquid Membrane System Containing Carboxylated Poly(Styrene) Carrier, *Journal of Membrane Science*, 104 (3), 263-269.
- Ezedom, T. ve Asagba, S. O., 2016, Effect of a controlled food-chain mediated exposure to cadmium and arsenic on oxidative enzymes in the tissues of rats, *Toxicology Reports*, 3, 708-715.
- Figoli, A., Criscuoli, A., Hoinkis, J. ve Drioli, E., 2012, Arsenic removal by traditional and innovative membrane technologies, *Metals and Related Substances in Drinking Water*, 129-134.
- Foord, J. S., Goddard, P. J. ve Lambert, R. M., 1980, Adsorption and Absorption of Diatomic Gases by Zirconium - Studies of the Dissociation and Diffusion of Co, No, N-2, O-2 and D-2, *Surface Science*, 94 (2-3), 339-354.
- Frith, J., 2013, Arsenic – the “Poison of Kings” and the “Saviour of Syphilis”, *Original Research & Articles*, 21 (4).
- Gotić, M. ve Musić, S., 2007, Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions, *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 445-453.
- Guilherme, L. D., Campana-Filho, S. P. ve L.A., d. A. P., 2017, *Frontiers in Biomaterials: Chitosan Based Materials and its Applications*, Bentham Science Publishers: 334.
- Gunduz, O., Bakar, C., Simsek, C., Baba, A., Elci, A., Gurleyuk, H., Mutlu, M. ve Cakir, A., 2017, The Health Risk Associated with Chronic Diseases in Villages with High Arsenic Levels in Drinking Water Supplies, *Exposure and Health*, 9 (4), 261-273.
- Gupta, A., Chauhan, V. S. ve Sankararamkrishnan, N., 2009, Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater, *Water Research*, 43 (15), 3862-3870.

- Gupta, A. K., Deva, D., Sharma, A. ve Verma, N., 2010, Fe-Grown Carbon Nanofibers for Removal of Arsenic(V) in Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (15), 7074-7084.
- Guzman, J. D., Betancur, S., Carrasco-Marin, F., Franco, C. A., Nassar, N. N. ve Cortes, F. B., 2016, Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments, *Energy & Fuels*, 30 (3), 2052-2059.
- Gündüz, T., 2005, İnrümentel analiz, Gazi Kitabevi, p. 144-147.
- Habuda-Stanic, M., Kalajdzic, B., Kules, M. ve Velic, N., 2008, Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material, *Desalination*, 229 (1-3), 1-9.
- Harper, T. R. ve Kingham, N. W., 1992, Removal of Arsenic from Waste-Water Using Chemical Precipitation Methods, *Water Environment Research*, 64 (3), 200-203.
- Helfferrich, F. G., 1995, Ion Exchange Dover Publications Inc.; New edition, p. 640.
- Herrklotz, J. V., 2012, Analysis of the vibrational spectra of L-lysine and L-arginine, *University of Vienna*.
- Homaieghar, S. ve Elbahri, M., 2017, Graphene membranes for water desalination, *Npg Asia Materials*, 9.
- Horsfall, M., Spiff, A. I. ve Abia, A. A., 2004, Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*Manihot sculenta* Cranz) waste biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25 (7), 969-976.
- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/irspec1.htm>
- ,
- Huang, G. H., Lian, Q. Y., Zeng, W. C. ve Xie, Z. H., 2008, Preparation and evaluation of a lysine-bonded silica monolith as polar stationary phase for hydrophilic interaction pressurized capillary electrochromatography, *Electrophoresis*, 29 (18), 3896-3904.

- Huling, J. R., Huling, S. G. ve Ludwig, R., 2017, Enhanced adsorption of arsenic through the oxidative treatment of reduced aquifer solids, *Water Research*, 123, 183-191.
- Iavarone, I., De Felip, E., Ingelido, A. M., Iacovella, N., Abballe, A., Valentini, S., Marra, V., Violante, N., D'Ilio, S., Senofonte, O., Petrucci, F., Majorani, C., Alimonti, A. ve Conversano, M., 2012, Exploratory biomonitoring study among workers of livestock farms of the Taranto Province, *Epidemiologia & Prevenzione*, 36 (6), 321-331.
- Islam, F. S., Boothman, C., Gault, A. G., Polya, D. A. ve Lloyd, J. R., 2005, Potential role of the Fe(III)-reducing bacteria *Geobacter* and *Geothrix* in controlling arsenic solubility in Bengal delta sediments, *Mineralogical Magazine*, 69 (5), 865-875.
- Itodo, A. U. ve Itodo, H. U., 2010, Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms, *Life Science Journal-Acta Zhengzhou University Overseas Edition*, 7 (4), 31-39.
- Itodo AU, Happiness UO, Obaroh IO, Usman A ve SS., A., 2009b, Temkin, R-D, Langmuir and Freundlich adsorption Isotherms of industrial dye uptake unto H₃PO₄ catalyzed poultry waste bioadsorbent, *Journal of Science and Technology research*, 8 (1), 52-56.
- Jachula, J., Kolodynska, D. ve Hubicki, Z., 2011, Sorption of Cu(II) and Ni(II) ions in the presence of the methylglycinediacetic acid by microporous ion exchangers and sorbents from aqueous solutions, *Central European Journal of Chemistry*, 9 (1), 52-65.
- Jackson, B. P., Taylor, V. F., Karagas, M. R., Punshon, T. ve Cottingham, K. L., 2012, Arsenic, Organic Foods, and Brown Rice Syrup, *Environmental Health Perspectives*, 120 (5), 623-626.
- Jacukowicz-Sobala, I., Wilk, L. J., Drabent, K. ve Kociolek-Balawejder, E., 2015, Synthesis and characterization of hybrid materials containing iron oxide for removal of sulfides from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 460, 154-163.

- Jia, D. M., Li, C. H. ve Li, A. M., 2017, Effective removal of glyphosate from water by resin-supported double valent nano-sized hydroxyl iron oxide, *Rsc Advances*, 7 (39), 24430-24437.
- Jiefei, L., Hiroki, G., Akinari, S., Qi, F. ve Meu, X., 2017, Removal of trace arsenic to below drinking water standards using a Mn-Fe binary oxide, *Rsc Advances*, 7 (2017), 1490-1497.
- Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Kitis, M., Koseoglu, H., Arar, O., Bryjak, M. ve Semiat, R., 2008, Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups, *Desalination*, 223 (1-3), 49-56.
- Kamau, J. ve Kamau, G., 2017, Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data for Chlorothalonil by Nairobi River Sediment *Modern Chemistry & Applications*, 5 (1), 1-7.
- Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K. ve Bhattacharya, P., 2006, Human health effects from chronic arsenic poisoning- A review, *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 41 (10), 2399-2428.
- Kar, S., Nath, B., Samal, A. C. ve Santra, S. C., 2006, Arsenic in urban particulates - A case study in Kolkata metropolis, *Current Science*, 90 (2), 158-160.
- Karakoç, V., 2013, Arsenik Baskılanmiş Nanopartiküllerle Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması, *Hacettepe Üniversitesi*.
- Karakurt, S. ve Adali, O., 2016, Tannic Acid Inhibits Proliferation, Migration, Invasion of Prostate Cancer and Modulates Drug Metabolizing and Antioxidant Enzymes, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 16 (6), 781-789.
- Koseoglu, P., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Yuksel, U. ve Kabay, N., 2011, Removal of Boron and Arsenic from Geothermal Water in Kyushu Island, Japan, by Using Selective Ion Exchange Resins, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29 (3), 440-457.

- Lagergren, S., 1898, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lanxess, 2014, Energizing Chemistry. 0011P-EN.
- Lazar, L., Bandrabur, B., Tataru-Farmus, R. E., Drobeta, M., Bulgariu, L. ve Gutt, G., 2014, Ftir Analysis of Ion Exchange Resins with Application in Permanent Hard Water Softening, *Environmental Engineering and Management Journal*, 13 (9), 2145-2152.
- Lee, C. G., Alvarez, P. J. J., Nam, A., Park, S. J., Do, T., Choi, U. S. ve Lee, S. H., 2017, Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies, *Journal of Hazardous Materials*, 325, 223-229.
- Lewinsky, A. A., 2006, Hazardous Materials And Wastewater: Treatment, Removal And Analysis, Nova Science Pub Inc, p.
- Li, H., Shan, C., Zhang, Y., Cai, J., Zhang, W. ve Pan, B., 2016, Arsenate Adsorption by Hydrous Ferric Oxide Nanoparticles Embedded in Cross-linked Anion Exchanger: Effect of the Host Pore Structure, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3012-3020.
- Li, Y. S. ve Dong, Y. L., 2004, Determination of anion-exchange resin performance based on facile chloride-ion monitoring by FIA-spectrophotometry with applications to water treatment operation, *Analytical Sciences*, 20 (5), 831-836.
- Lilley, T., 2012, Membrane based water and wastewater treatment solutions, *International Mine Water Association Symposium (2012: Bunbury, Western Australia) Proceedings*, 631-636.
- Liu, G. Q., Liu, Q. S. ve Zhu, X. C., 2009, Studies on Removal of As(III) by Several Types of Ferrated Salt in Aqueous Medium, *World Congress on Engineering 2009, Vols I and II*, 715-+.

- Liu, H. C. ve Chen, W., 2015, Magnetic mesoporous imprinted adsorbent based on Fe₃O₄-modified sepiolite for organic micropollutant removal from aqueous solution, *Rsc Advances*, 5 (34), 27034-27042.
- Liu, S. R., Wu, Q. P., Zhang, J. M. ve Mo, S. P., 2011, Production of epsilon-poly-L-lysine by *Streptomyces* sp using resin-based, in situ product removal, *Biotechnology Letters*, 33 (8), 1581-1585.
- Livingston, J. V., 2005, Trends in Water Pollution Research Nova Science Pub Inc, p.
- Lugli, A., Clemenza, M., Corso, P. E., di Costanzo, J., Dirnhofer, R., Fiorini, E., Herborg, C., Hindmarsh, J. T., Orvini, E., Piazzoli, A., Previtali, E., Santagostino, A., Sonnenberg, A. ve Genta, R. M., 2011, The Medical Mystery of Napoleon Bonaparte An Interdisciplinary Expose, *Advances in Anatomic Pathology*, 18 (2), 152-158.
- Maiti, A., Agarwal, V., De, S. ve Basu, J. K., 2010, Removal of As(V) using iron oxide impregnated carbon prepared from Tamarind hull, *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 45 (10), 1203-1212.
- Manoharan, V., 2005, Investigation of A Novel Approach for Arsenic Removal from Water Using Modified Rhyolite, *Oklahoma State University*.
- Martire, D. E. ve Boehm, R. E., 1987, Unified Molecular Theory of Chromatography and Its Application to Supercritical Fluid Mobile Phases .1. Fluid Liquid (Absorption) Chromatography, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (9), 2433-2446.
- McKibben, M. A., Tallant, B. A. ve del Angel, J. K., 2008, Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions, *Applied Geochemistry*, 23 (2), 121-135.
- Mead, M. N., 2005, Arsenic: In search of an antidote to a global poison, *Environmental Health Perspectives*, 113 (6), A378-A386.
- Mohanty, D., 2017, Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies-a Critical Review, *Water Air and Soil Pollution*, 228 (10).

- Molgora, C. C., Dominguez, A. M., Avila, E. M., Drogui, P. ve Buelna, G., 2013, Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes, *Separation and Purification Technology*, 118, 645-651.
- Morales, D. V., Rivas, B. L. ve Gonzalez, M., 2016, Synthesis and Characterization of Poly([(2-methacryloyloxy) ethyl]) Trimethylammonium Chloride) Resin with Removal Properties for Vanadium(V) and Molybdenum(VI), *Journal of the Chilean Chemical Society*, 61 (4), 3295-3303.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. A. ve Logan, T. J., 1998, Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62 (19-20), 3285-3300.
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., Harter, R. D. ve Tiller, K. G., 1997, Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review, *Journal of Environmental Quality*, 26 (3), 602-617.
- Naidu, R. ve Bhattacharya, P., 2009, Arsenic in the environment-risks and management strategies, *Environmental Geochemistry and Health*, 31, 1-8.
- Nakamoto, K., 1978, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, *New York*, John Wiley, p.
- Nath, B., Stuben, D., Mallik, S. B., Chatterjee, D. ve Charlet, L., 2008, Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part I: Comparative hydrochemical and hydrogeological characteristics, *Applied Geochemistry*, 23 (5), 977-995.
- Neto, J. D. M., Bellato, C. R., Milagres, J. L., Pessoa, K. D. ve de Alvarenga, E. S., 2013, Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (1), 121-132.
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van der Voort, P. ve Du Laing, G., 2016, Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future

Perspectives, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13 (1).

Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R. ve Loeppert, R. H., 2007, Arsenic in soil and groundwater: an overview, *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*, 9, 3–60.

Odoemelam, S. A., Onwu, F. K., Uchechukwu, S. C. ve Chinedu, M. A., 2014, Adsorption Isotherm Studies of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Bamboo-Based Activated Charcoal and Bamboo Dust, *American Chemical Science Journal*, 5 (3), 253-269.

Pacheco, P. H., Gil, R. A., Smichowski, P., Polla, G. ve Martinez, L. D., 2009a, L-Tyrosine immobilized on multiwalled carbon nanotubes: A new substrate for thallium separation and speciation using stabilized temperature platform furnace-electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 656 (1-2), 36-41.

Pacheco, P. H., Olsino, R., Polla, G., Martinez, L. D. ve Smichowski, P., 2009b, Adsorption behaviour of cadmium on L-methionine immobilized on controlled pore glass, *Microchemical Journal*, 91 (2), 159-164.

Pacheco, P. H., Smichowski, P., Polla, G. ve Martinez, L. D., 2009c, Solid phase extraction of Co ions using L-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes, *Talanta*, 79 (2), 249-253.

Padungthon, S., German, M., Wiriyathamcharoen, S. ve SenGupta, A. K., 2015, Polymeric anion exchanger supported hydrated Zr(IV) oxide nanoparticles: A reusable hybrid sorbent for selective trace arsenic removal, *Reactive & Functional Polymers*, 93, 84-94.

Pakzadeh, B., 2010, Ion-Exchange (IX): Arsenic and Chromium Removal From Brines and Removal of Inorganic Contaminants by Specialty Resins, *University of Nevada*, 425.

Pal, P., Ahammad, S. Z., Pattanayak, A. ve Bhattacharya, P., 2007, Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation - A modeling and simulation study

of the physical-chemical processes, *Water Environment Research*, 79 (4), 357-366.

Parascandola, J., 2011, *The King of Poisons: A History of Arsenic*, University of Nebraska Press, 1-196.

Pehlivan, E., Richardson, A. ve Zuman, P., 2004, Electrochemical investigation of binding of heavy metal ions to Turkish lignites, *Electroanalysis*, 16 (16), 1292-1298.

Pehlivan, E. ve Altun, T., 2007, Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 299-307.

Peleka, E. N., Mavros, P. P., Zamboulis, D. ve Matis, K. A., 2006, Removal of phosphates from water by a hybrid flotation-membrane filtration cell, *Desalination*, 198 (1-3), 198-207.

Pereira, F. J., Vazquez, M. D., Deban, L. ve Aller, A. J., 2014, Spectrometric characterisation of the solid complexes formed in the interaction of cysteine with As(III), Th(IV) and Zr(IV), *Polyhedron*, 76, 71-80.

Podder, M. S. ve Majumder, C. B., 2016, Studies on the removal of As(III) and As(V) through their adsorption onto granular activated carbon/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis, *Composite Interfaces*, 23 (4), 327-372.

Pogliani, L., 1992, Molecular Connectivity Model for Determination of Isoelectric Point of Amino-Acids, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81 (4), 334-336.

Rafati, L., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H. ve Dehghani, M. H., 2012, Removal of phosphate from aqueous solutions by iron nano-particle resin Lewatit (FO36), *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (4), 473-477.

Rice, E. R., Baird, R. B., Eaton, A. D. ve Clesceri, L. S., 2012, Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, In, Eds, 22, p.

- Rivas, B. L., Pereira, E., Paredes, J. ve Sanchez, J., 2012, Removal of arsenate from ionic mixture by anion exchanger water-soluble polymers combined with ultrafiltration membranes, *Polymer Bulletin*, 69 (9), 1007-1022.
- Sahoo, P. K., Zhu, W., Kim, S. H., Jung, M. C. ve Kim, K., 2013, Relations of arsenic concentrations among groundwater, soil and paddy from an alluvial plain of Korea, *Geosciences Journal*, 17 (3), 363-370.
- Saldivar, A. ve Soto, V., 2009, Arsenic: an Abundant Natural Poison, <http://www.csa.com/discoveryguides/arsenic/review.php>.
- Schecher, W. D. ve McAvoy, D. C., 2001, MINEQL+, user's manual. Environmental Research Software. Edgewater, Hallowell, Maine.
- Scheffler, A., 2000, Lewatit-MonoPlus - The latest generation of monodisperse ion exchange resins with outstanding properties for optimising water treatment systems, *Ion Exchange at the Millennium*, 77-84.
- Scheindlin, S., 2005, The duplicitous nature of inorganic arsenic, *Molecular Interventions*, 5 (2), 60-64.
- Sharma, A. K., Tjell, J. C., Sloth, J. J. ve Holm, P. E., 2014, Review of arsenic contamination, exposure through water and food and low cost mitigation options for rural areas, *Applied Geochemistry*, 41, 11-33.
- Shi, G. L., Lou, L. Q., Zhang, S., Xia, X. W. ve Cai, Q. S., 2013, Arsenic, copper, and zinc contamination in soil and wheat during coal mining, with assessment of health risks for the inhabitants of Huaibei, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (12), 8435-8445.
- Shih, I. L., Shen, M. H. ve Van, Y. T., 2006, Microbial synthesis of poly(epsilon-lysine) and its various applications, *Bioresource Technology*, 97 (9), 1148-1159.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. ve Morrill, T. C., 1981, Spectrometric Identification of Organic Compounds, New York: John Wiley and Sons, p.
- Skvortsova, L., Tyo, A., Zakharova, E. ve Shelkovnikov, V., 2016, Isolation of Mn(II), Fe(III), Cu(II) and Ni(II) Ions on Strongly Acidic Cation-Exchange Resins

Followed by Determination of Inorganic Arsenic by Anodic Stripping Voltammetry, *Prospects of Fundamental Sciences Development (Pfsd-2016)*, 1772.

Smith, E., Naidu, R. ve Alston, A. M., 1998, Arsenic in the soil environment: A review, *Advances in Agronomy, Vol 64*, 64, 149-195.

Song, J. F., Zhang, M. X., Figoli, A., Yin, Y., Zhao, B. L., Li, X. M. ve He, T., 2015, Arsenic removal using a sulfonated poly(ether ether ketone) coated hollow fiber nanofiltration membrane, *Environmental Science-Water Research & Technology*, 1 (6), 839-845.

Sukhoruchkin, S. I. ve Soroko, Z. N., 2009, Atomic Mass and Nuclear Binding Energy for As-73 (Arsenic), In: *Nuclei with Z = 1 - 54. Landolt-Börnstein - Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, Eds: Schopper, H.: Springer, Berlin, Heidelberg, p. 3410-3412.

Suzuki, T. M., Bomani, J. O., Matsunaga, H. ve Yokoyama, T., 2000, Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic, *Reactive & Functional Polymers*, 43 (1-2), 165-172.

Tandorn, S., Arquero, O., Naksata, W. ve Sooksamiti, P., 2017, Preparation of Anion Exchange Resin Loaded with Ferric Oxide for Arsenic (V) Removal from Aqueous Solution, *International Journal of Environmental Science and Development*, 8 (6), 399-403.

Tipping, E., Lofts, S. ve Sonke, J. E., 2011, Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances, *Environmental Chemistry*, 8 (3), 225-235.

Toröz, I., Sawyer, C. N., McCarty, P. L. ve Parkin, G. F., 2013, Çevre Mühendisliği ve Bilimi İçin Kimya, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık, p. 1-750.

Umabayashi, Y. ve Kameda, Y., 2014, International Union of Pure and Applied Chemistry Papers based on presentations at the 33rd International Conference on

Solution Chemistry (ICSC-33) Held in Kyoto, Japan 7-12 July 2013 Preface, *Pure and Applied Chemistry*, 86 (2), 85-85.

Václavíková, M., Vitale, K., Gallios, G. P. ve Ivanicová, L., 2009, Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants, Springer, p.

Vilensky, J. A. ve Sinish, P. R., 2006, Weaponry: Lewisite – America's World War I Chemical Weapon, <http://www.historynet.com/weaponry-lewisite-americas-world-war-i-chemical-weapon.htm>

Vlassopoulos, D., Rivera, N., O'Day, P. A., Rafferty, M. T. ve Andrews, C. B., 2005, Arsenic removal by zero-valent iron: A field study of rates, mechanisms, and long-term performance, *Advances in Arsenic Research*, 915, 344-360.

Wang, H., Yang, Z. Y., Liu, J. Y., Zheng, G. F. ve Liu, Y. P., 2011, Research on the Advantages of Nanofibrous Air Filtration Membrane, *Advanced Materials and Computer Science, Pts 1-3*, 474-476, 2016-+.

Wang, J., Xu, W. H., Chen, L., Huang, X. J. ve Liu, J. H., 2014, Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 251, 25-34.

Westerhoff, P., 2006, Arsenic Removal with Agglomerated Nanoparticle Media, *AWWA Research Foundation*, 1-88.

Xiong, Y., Tong, Q., Shan, W. J., Xing, Z. Q., Wang, Y. J., Wen, S. Q. ve Lou, Z. N., 2017, Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon, *Applied Surface Science*, 416, 618-627.

Xu, Z. M., Han, D. X., Li, Y., Zhang, P. L., You, L. J. ve Zhao, Z. G., 2018, High removal performance of a magnetic FPA90-Cl anion resin for bromate and coexisting precursors: kinetics, thermodynamics, and equilibrium studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (18), 18001-18014.

Yamaguchi, N., Ohkura, T., Takahashi, Y., Maejima, Y. ve Arao, T., 2014, Arsenic Distribution and Speciation near Rice Roots Influenced by Iron Plaques and

Redox Conditions of the Soil Matrix, *Environmental Science & Technology*, 48 (3), 1549-1556.

Yan, Y. G., Wang, W. S., Li, W., Loh, K. P. ve Zhang, J., 2017, A graphene-like membrane with an ultrahigh water flux for desalination, *Nanoscale*, 9 (47), 18951-18958.

Yilmaz, D., 2014, Development Of A Hybrid Sorbent Composed Of Natural Materials For The Removal Of Arsenic From Waters, *İzmir Institute of Technology*

Zang, Y. N., Yue, Q. Y., Kan, Y. J., Zhang, L. L. ve Gao, B. Y., 2018, Research on adsorption of Cr(VI) by Poly-epichlorohydrin-dimethylamine (EPIDMA) modified weakly basic anion exchange resin D301, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 467-473.

Zhang, C. Y., Shan, C., Jin, Y. J. ve Tong, M. P., 2014, Enhanced removal of trace arsenate by magnetic nanoparticles modified with arginine and lysine, *Chemical Engineering Journal*, 254, 340-348.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sevtap KARAKURT
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Doğanhisar / 05.03.1979
e-mail : skarakurt@dsi.gov.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Karatay Anadolu Lisesi, KONYA	1996
Üniversite	: Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2000
Yüksek Lisans	: Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Doktora	: Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2001-2004	Konya Çimento Sanayii A.Ş.	Dış Ticaret Uzmanı
2006-2014	D.S.İ. Genel Md. TAKK Daire Bşk.	Mühendis
2014-...	D.S.İ. Genel Md. 4.Bölge Md.	Mühendis

UZMANLIK ALANI

Su analizleri

Su analizlerinde metot validasyonu ve ölçüm belirsizlikleri hesabı

YABANCI DİLLER

Almanca - orta seviye

İngilizce – çok iyi seviye

YAYINLAR

- 1) Altinten, A., Karakurt, S., Erdogan, S., Alpbaz, M., 2010, Application of self-tuning PID control with genetic algorithm to a semi-batch polystyrene reactor, *IJCT*, 17(5), 356-365 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)
- 2) Karakurt, S., Karakurt, S., 2017, Measurement uncertainty of spectrophotometric determination of hexavalent chromium in water, *Science Bulletin*, 79(4), 181-194
- 3) Karakurt, S., Pehlivan, E., Karakurt, S., 2017, Depletion of Cytotoxicity of Arsenic on Human Colon Cells After Modification of Ion Exchange Resins with Lysine, SEAB International Biodiversity Meeting, Minsk/Belarus (Doktora tezinden yapılmıştır, sözlü sunum)
- 4) Karakurt, S., Pehlivan, E., Karakurt, S., 2016, Removal Of Arsenic From Surface Water By Ion Exchange Resins, International Black Sea Congress On Environmental Sciences (Doktora tezinden yapılmıştır, poster sunumu)