

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT KULLANARAK
ARSENİK ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEÇİL HADIMLIOĞLU

DENİZLİ, OCAK - 2020

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT KULLANARAK
ARSENİK ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEÇİL HADİMLİOĞLU

DENİZLİ, OCAK - 2020

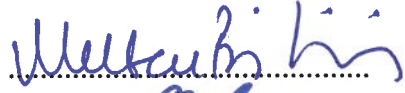
KABUL VE ONAY SAYFASI

SEÇİL HADIMLIOĞLU tarafından hazırlanan “MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT KULLANARAK ARSENİK ADSORPSİYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 16.01.2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN



Üye
Doç. Dr. Özlem DEMİR
Harran Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Nazan KARAPINAR
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2020 tarih ve 05/22 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

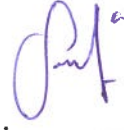


Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) tarafından
2018FEBE047 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



SEÇİL HADIMLIOĞLU

ÖZET

MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT KULLANARAK ARSENİK ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEÇİL HADİMLİOĞLU

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, OCAK - 2020

Tez kapsamında, arseniğin sulardan giderilmesi; GO, GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle araştırılmıştır. Hummer yöntemiyle sentezlenen GO ile klinoptilolit demirle modifiye edilmesiyle elde edilen FeZ materyali, ultrasonik işlemine tabi tutularak GOFeZA ve GOFeZB materyalleri elde edilmiştir. Bu materyaller kullanılarak sulardan arsenik gideriminde öncelikle temas süresinin etkisi araştırılmış. Daha sonra pH, başlangıç arsenik konsantrasyonu ve adsorban madde miktarı gibi işletme parametrelerinin adsorpsiyon verimindeki etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin adsorpsiyondan sonra tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmalarıyla araştırılmıştır. Yapılan kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda adsorban maddeler için denge zamanı 3 saat olarak belirlenmiştir. Belirlenen denge süresinde ve Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemiyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum pH GO için 5 değeri ve GOFeZA ile GOFeZB için 7 olarak bulunmuştur. Optimum pH'da belirlenen optimum adsorban madde miktarlarının GO için 1 g/L, GOFeZA ve GOFeZB için 0,8 g/L olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç arsenik konsantrasyonları arttıkça, GO ve GOFeZA adsorban maddelerinin arsenik giderme verimleri artmıştır. GOFeZB ise düşük arsenik konsantrasyonunda GO ve GOFeZA'ya göre daha iyi verim sağlamış ve başlangıç arsenik konsantrasyonundaki değişim arsenik giderme verimini önemli ölçüde değiştirmemiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, GOFeZA Freundlich izotermine ve GOFeZB ise Langmuir izotermine uyum sağlamıştır. Her ikisinin arsenik adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. 100 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonundaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri GO, GOFeZA ve GOFeZB için sırasıyla 40,68 µg/g, 125,605 µg/g, 119,05 µg/g'dır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu GOFeZA ve GOFeZB ile içme suyunda izin verilen maksimum kirletici seviyesinin altına düşürülebilmektedir. GOFeZB arsenik gideriminde oldukça etkili olmasına rağmen, sürekli adsorpsiyon deneylerinde, elde edilmesinde daha az kimyasal madde kullanımı dolayısıyla daha düşük maliyeti açısından GOFeZA kullanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, Arsenik, Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi, Grafen Oksit, Zeolit.

ABSTRACT

ARSENIC ADSORPTION BY MODIFIED GRAPHENE OXIDE

MSC THESIS

SEÇİL HADIMLIOĞLU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:DOÇ.DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, JANUARY 2020

Within the scope of the thesis, removal of arsenic from water; GO, GOFeZA and GOFeZB adsorbents were investigated by adsorption method. GO synthesized by Hummer method with FeZ material obtained by iron modification of clinoptilolite, is ultrasonically processed and GOFeZA and GOFeZB materials were obtained. Arsenic removal of these materials from water; firstly equilibrium time was determined. After that, the effects of operating parameters such as pH, initial arsenic concentration and amount of adsorbents on adsorption efficiency were investigated using Box-Behnken statistical experiment design method. The reusability of GOFeZA and GOFeZB materials after adsorption was investigated by desorption and regeneration studies. As a result of batch adsorption experiments, the equilibrium time for all adsorbents was determined as 3 hours. In consequence of the experiments conducted by Box-Behnken statistical design method, optimum pH was found as 5 for GO and 7 for GOFeZA and GOFeZB at the determined. Optimum adsorbents amounts determined in optimum pH were 1 g/L for GO and 0,8 g/L for GOFeZA and GOFeZB. The arsenic removal efficiencies of GO and GOFeZA adsorbents increased when initial arsenic concentrations increased. GOFeZB achieved better efficiency in low arsenic concentration than GO and GOFeZA the change on initial arsenic concentration did not significantly affect the arsenic removal efficiency. In batch adsorption studies, it was determined that GOFeZA provided a good correlation for with Freundlich isotherm and GOFeZB provided a good correlation for with Langmuir isotherm. Both of their arsenic adsorptions were determined to be compatible with pseudo second order kinetic model. The maximum adsorption capacities at the initial arsenic concentration of 100 ppb were 40,68 µg/g, 125,605 µg/g, 119,05 µg/g for GO, GOFeZA and GOFeZB, respectively. Initial arsenic concentration could be reduced to below the maximum permissible level of contaminants in the drinking water with GOFeZA and GOFeZB. Although GOFeZB is highly effective in arsenic removal, GOFeZA has been used in continuous adsorption experiments in terms of lower chemical usage and lower cost in production.

KEYWORDS: Adsorption, Arsenic, Box-Behnken Experimental Design Method, Graphene Oxide, Zeolite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Sulara Arsenik Oluşumu ve Etkileri.....	2
1.2 Arsenik Kaynakları.....	4
1.2.1 Doğal arsenik kaynakları	5
1.2.2 Antropojenik arsenik kaynakları.....	5
1.3 Arsenik Kimyası.....	6
1.4 Arsenik Giderme Yöntemleri	7
1.4.1 Koagülasyon ve Flokülasyon.....	7
1.4.2 İyon Değişimi	8
1.4.3 Membran Filtrasyon.....	8
1.4.4 Oksidasyon Yöntemi.....	9
1.4.5 Adsorpsiyon Yöntemi	10
1.5 Zeolit	10
1.6 Grafen Oksit (GO).....	11
1.7 Grafen Oksitin Üretimi.....	12
1.7.1 Eksfoliasyon.....	12
1.7.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	13
1.7.3 Epitaksiyel Büyüme	14
1.7.4 Katman Ayırma Yöntemi.....	14
1.8 Grafen Oksitin İndirgenmesi	14
1.9 Grafenin Kullanım Alanları.....	15
1.10 GO'nun Ağır Metal İyonları Üzerine Etkisi.....	15
1.11 GO'nun Koagülasyon ve Membran Filtrasyonda Kullanımı	17
1.12 Deneysel Tasarım Yöntemleri.....	20
1.13 Tez Çalışmasının Amacı	22
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	24
3. YÖNTEM.....	27
3.1 Materyal.....	27
3.1.1 Arsenik Çözeltilerinin Hazırlanması	28
3.1.2 GO Materyalinin Hazırlanması.....	28
3.1.3 FeZ Materyalinin Hazırlanması	29
3.1.4 GOFeZA ve GOFeZB Materyallerinin Hazırlanması	30
3.2 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	31
3.2.1 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması	32
3.3 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz	32
3.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	35
3.5 Kinetik Çalışması	35
3.6 Sürekli Adsorpsiyon Çalışması	35

4. BULGULAR	37
4.1 Kesikli Adsorpsiyon	37
4.1.1 Temas Süresinin Etkisi	37
4.1.2 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi Sonuçları	38
4.1.3 pH Değişiminin Arsenik Giderim Verimine Etkisi	44
4.1.4 Adsorban Madde Miktarı ve Başlangıç As(V) Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi	48
4.1.5 Adsorpsiyon İzotermi	51
4.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği	55
4.1.7 Elde Edilen Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	61
4.1.8 Adsorban Maddelerin Rejenerasyonu	61
4.2 Sürekli Adsorpsiyon	63
4.2.1 Akış Hızının Etkisi	63
4.2.2 Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR	67
7. ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Eh-pH diyagramı (Brookins 1988).	7
Şekil 1.2: Membran arıtma sisteminin şematik modeli.....	9
Şekil 1.3: Eksfoliasyon aşamalarının şematik görünümü (Bedeloğlu ve Taş 2016).	13
Şekil 1.4: Cu yüzeyinde grafen tabakası oluşumu (Bayram ve diğ. 2019).	13
Şekil 1.5: Sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için grafen bazlı malzemeleri adsorban madde olarak uygulamak için temel stratejiler. (A) Adsorpsiyon işlemi modifiye edilmemiş GO, grafen veya RGO kullanılarak gerçekleştirilebilir; Adsorpsiyon mekanizması çoğunlukla negatif yüklü GO tabakaları ile pozitif yüklü metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır. (B) Grafen tabakaları, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için manyetik nanopartiküllerle işlevsel hale getirilebilir; GO nanokompozitleri manyetik özelliklere sahip olduklarından, metal iyonları sudan manyetik çekim yoluyla uzaklaştırılabilir. (C) Grafen levhalarının organik moleküllerle modifiye edilmesi, etkinliği arttırılmış grafen bazlı adsorbentlerin hazırlanması için kullanılabilir; Adsorpsiyon mekanizması, organik moleküllerin kenetlenme özellikleri ile grafen tabakalarının adsorpsiyon kapasitesi arasındaki sinerjik etkiye bağlıdır (Perreault ve diğ. 2015).....	17
Şekil 1.6: Nanoporoz grafen membran (Perreault ve diğ. 2015).	19
Şekil 1.7: İstiflenmiş GO levhalardan oluşan membranlar (Perreault ve diğ. 2015).	19
Şekil 1.8: Bir işlem sisteminin şematik modellenmesi (Montgomery 1991).....	21
Şekil 3.1: Hummer metodu kullanılarak hazırlanan grafen oksit sentezi.	29
Şekil 3.2: Kullanılan zeolit ve geri soğutucu sisteminin görüntüsü.....	29
Şekil 3.3: Geri soğutucu sisteminin ve elde edilen FeZ materyalinin görüntüsü.	30
Şekil 3.4: GOFeZA ve GOFeZB kompozit materyallerinin elde edilme aşamaları.	31
Şekil 3.5: Sabit yataklı kolon reaktör sisteminin şematik görünümü.....	36
Şekil 4.1: GO, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri üzerine arsenik adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi.	38
Şekil 4.2: Farklı pH'da GO ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.....	45
Şekil 4.3: Farklı pH'da GOFeZA ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.	46
Şekil 4.4: Farklı pH'da GOFeZB ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.	47
Şekil 4.5: Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonları ile adsorban madde miktarlarının As(V) giderme verimi üzerine etkisi; a) GO (pH=5), b) GOFeZA (pH=7), c) GOFeZB (pH=7).	49
Şekil 4.6: Farklı adsorban madde miktarlarının optimum pH ve başlangıç arsenik konsantrasyonunun arsenik giderim verimlerinin karşılaştırılması; a)100 ppb, b) 500 ppb.	51
Şekil 4.7: GOFeZA için doğrusal formda Freundlich izotermi.	53

Şekil 4.8: GOFeZB için doğrusal formda Freundlich izotermi.	53
Şekil 4.9: GOFeZA için doğrusal formda Langmuir izotermi.	54
Şekil 4.10: GOFeZB için doğrusal formda Langmuir izotermi.	55
Şekil 4.11: Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi; a) GOFeZA, b) GOFeZB. ...	56
Şekil 4.12: Arsenik adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model; a)GOFeZA, b)GOFeZB.	58
Şekil 4.13: Arsenik adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model; a)GOFeZA, b)GOFeZB.	60
Şekil 4.14: Rejenere edilmiş materyallerin tekrar kullanım sayısı ile arsenik giderme verimliliğindeki değişim; a)GOFeZA, b)GOFeZB.....	62
Şekil 4.15: Sabit yataklı kolon reaktörde GOFeZA ile arsenik giderimi.....	64

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Türkiye'nin bazı bölgelerindeki su kaynaklarında bulunan arsenik miktarları.	2
Tablo 1.2: TSE ve farklı örgütler tarafından kabul edilen limit değerler (Tekbaş ve Oğur 2008).	4
Tablo 1.3: Dünyadaki 6 farklı maden ocağında ölçülen arsenik konsantrasyonları (Bilici Başkan ve Pala 2009).	6
Tablo 1.4: Box-Behnken deney şartları modeli.	22
Tablo 3.1: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan bağımsız faktörler ve seviyeleri.	33
Tablo 3.2: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları.	34
Tablo 4.1: GO, GOFeZA ve GOFeZB için Box-Behnken deney tasarım yönteminin sonuçları.	39
Tablo 4.2: Kuadratik model için tahmin edilen katsayılar.	40
Tablo 4.3: Tahmin edilen ve gözlemlenen As(V) giderim yüzdeleri.	41
Tablo 4.4: GO ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.	42
Tablo 4.5: GOFeZA ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.	43
Tablo 4.6: GOFeZB ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.	44
Tablo 4.7: Optimum pH ve adsorban madde miktarlarında elde edilen maksimum As(V) giderme verimleri.	50
Tablo 4.8: GOFeZA ve GOFeZB materyallerinde arsenik adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir sabitleri.	52
Tablo 4.9: GOFeZA ve GOFeZB üzerine arseniğin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik parametreleri.	57
Tablo 4.10: GOFeZA ve GOFeZB üzerine arseniğin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri.	59
Tablo 4.11: Farklı adsorban türlerinin arsenik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	61

KISALTMALAR LİSTESİ

- DSÖ** : Dünya Sağlık Örgütü
FeZ : Demir ile Zeolit Modifikasyonu
GO : Grafen Oksit
GOFeZA : 2 g Grafen Oksit ile 2 g Demir Zeolit Modifikasyonu
GOFeZB : 2 g Grafen Oksit ile 4 g Demir Zeolit Modifikasyonu

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimde bana kendisi ile çalışma fırsatı veren, beni her zaman desteklemesinin yanında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, çok sevdiğim ve kendime örnek aldığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN' a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda destek olarak bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkür ederim.

2018FEBE047 nolu projeye bu çalışmama destek veren Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yoğun tez çalışmam süresinde bana gösterdiği destek, anlayış ve sabır için eşim Ersoy HADIMLIOĞLU'na, her zaman benim yanımda olarak hiçbir konuda desteğini benden esirgemeyen aileme ve tez çalışmam boyunca gösterdikleri destek ve ilgiden dolayı iş arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Çeşitli endüstriyel ve tarımsal aktiviteler sonucu oluşan özellikle toksik gazlar, ağır metal iyonları ve organik kirleticiler gibi çeşitli çevresel kirleticilerin havadaki ve sudaki konsantrasyonları, insan sağlığını ve ekolojik dengeyi ciddi bir şekilde etkileyecek boyutlara ulaşmıştır. Bu kirleticiler içerisinde yer alan ağır metallerin insan vücuduna ulaşana dek besin zinciri boyunca artan konsantrasyonları, çeşitli kronik hastalıklara neden olmaktadır. Bu nedenle, bahsedilen bu kirleticilerin basit, etkili ve maliyeti düşük yöntemler kullanılarak sudan ve havadan uzaklaştırılmaları gerekmektedir (Lü ve diğ. 2013). İçme sularında karşılaşılan en önemli inorganik kirleticilerin başında gelen arseniğin su kaynaklarında doğal etkileşimlerle oluşumu ve canlı yaşamında yaratabileceği olumsuz etkilerden dolayı sulardan giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Ülkemizde içme suyu kaynağı olarak genellikle yeraltı suyu kullanılmakta olup bu kaynakların önemli ölçüde arsenik içermesinin nedenleri jeolojik yapı, mineral içeriği ve madencilik uygulamaları şeklinde sıralanabilir. Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı tarafından hazırlanan "İnsani Gelişme Raporu 2006 Kıtılığın Eşiğinde: Güç, Yoksulluk ve Küresel Su Krizi" adlı raporda Türkiye arsenik kirlenmesi olasılığı bulunan ülkeler arasında gösterilmiştir. Su kaynaklarında yüksek miktarda arsenik konsantrasyonu bulunan yerleşimler özellikle batı bölgelerimizde yer almakta olup Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Tablo 1.1'de de görüldüğü gibi bu konudaki çalışmalar daha çok Kütahya ve ilçelerinde gerçekleştirilmiştir. Kütahya ilindeki içme ve kullanma sularının arsenik içeriğinin en önemli kaynağı yerleşim bölgesinde bulunan alünit, çört, jips gibi mineral içerikleridir. Bunun yanında karbonat içerikli kayaçlar, kireçtaşı ve travertendeki kırık zonlar boyunca oluşan realgar ve orpiment formundaki epitermal jipsler ve volkano-sedimanter istiflerdeki volkanik kayalar da önemli arsenik kaynakları içerisinde yer almaktadır (Doğan ve Doğan 2007).

Tablo 1.1: Türkiye'nin bazı bölgelerindeki su kaynaklarında bulunan arsenik miktarları.

Bölge İsmi	Arsenik Miktarı ($\mu\text{g/L}$)	Referans
Kütahya (Emet-Hisarcık)	613	Türk ve Alp (2012)
Kütahya (Emet)	1000	Ünlü ve diğ. (2011)
İzmir (Balçova)	13,77	Aksoy ve diğ. (2009)
Aksaray	0,2 - 201	Altaş ve diğ. (2011)
Balıkesir (Bigadiç)	33 - 911	Gemici ve diğ. (2008)
Kütahya (Emet)	10 - 7754	Çolak ve diğ. (2003)
Kütahya (Hisarcık)	460	Çöl ve Çöl (2004)
Van	0,378 - 14,21	Yılmaz ve Ekici (2004)
Bursa	0,051 - 21,423	Erdol ve Ceylan (1997)

1.1 Sularda Arsenik Oluşumu ve Etkileri

Ülkemizde ve dünyada birçok su kaynağındaki arsenik konsantrasyonu hem antropojenik hem de doğal süreçlerden dolayı yüksek miktarlara ulaşabilmektedir. Araştırmalara göre özellikle Bangladeş (Chakraborti ve diğ. 2010) ve Hindistan'ın Batı Bengal bölgesi (Hoque ve diğ. 2012) olmak üzere birçok bölgede yeraltı su kaynaklarının yüksek miktarda arsenik içerdiği görülmüştür. Ülkemizde ise yeraltı su kaynaklarındaki yüksek arsenik içeriği doğal süreçlerin etkisiyle meydana gelmektedir.

Türkiye'de özellikle Ege Bölgesi'ndeki içme suyu kaynaklarında arsenik miktarındaki optimum seviye olan 10 $\mu\text{g/L}$ seviyesinden daha yüksek miktarlarda arsenik içeriği bulunmuştur. Bu bölgede bulunan maden yatakları, kaya/mineral içeriği ve volkanik yapı sebebiyle suların içeriğindeki arsenik konsantrasyonu yükselmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Yeraltı su kaynaklarındaki yüksek arsenik konsantrasyonunun canlılar üzerinde bulunan sağlık etkisinin öneminin anlaşılması amacıyla pek çok çalışma gerçekleştirilmiş olup içme suyu ile arseniğe maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, kalpdamar hastalıkları, solunum rahatsızlıkları vb.

gelmektedir (Kelepertsis ve diğ. 2006). Doğan ve diğ. (2005) tarafından yapılan araştırmada ülkemizde yüksek arsenik içerikli içme sularından kaynaklı sağlık sorunlarının büyük bir kısmı Kütahya/Emet bölgesinde oluşmaktadır. Özellikle Dulkadir-İğdeköy mahallelerinde, birçok farklı içme suyu kaynağından alınan numunelerde yapılan arsenik analizleri ile bu sebeple insanlarda oluşan cilt hastalıkları ilişkilendirilerek su kaynağı içerisindeki arsenik miktarının artmasıyla oluşan hastalıklarda da artış olduğu saptanmıştır.

Dünya’da birçok bölgede doğal yollarla yeraltı sularında oluşan yüksek arsenik miktarından dolayı birçok kişi arsenik zehirlenmesi tehlikesi içerisinde. Hindistan ve Bangladeş bölgesinde içme sularından kaynaklı arsenik zehirlenmesi büyük önem derecesine ulaşmıştır. Hindistan’daki birçok yerleşim yerinin jeolojik yapısından dolayı yeraltı su kaynaklarında arsenik miktarı 50 µg/L’den yüksek bulunmuştur. Bu şekilde yeraltı su kaynaklarında yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip bazı yerler; Bangladeş, Vietnam, Şili, Çin, Arjantin, Macaristan, Meksika, Tayvan ve ABD’nin güneybatı bölgesi olarak sıralanabilir (Akın 2010; Mandal ve Suzuki 2002; Mohan ve Pittman 2007; Smedley ve Kinniburgh 2002; Karakoç 2013).

Arsenik, içme sularında bilinen en toksik madde olup Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. grup kanser yapıcı bileşik olarak tanımlanmıştır (67/548/EEC 1967; EPA 2000; IARC 2012). Bunun yanında Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından arsenik içeriğinin canlıların sağlığı üzerindeki etkileri, arıtma metotlarının seçimi ve temas süresinin artmasıyla oluşabilecek riskler göz önüne alınarak içme suları için izin verilen maksimum kirletici seviyesi düşürülmüştür. Sulardaki arsenik konsantrasyonu için kabul edilen sınır değerler; 1958’de 200 µg/L ve 1963’de 50 µg/L olarak belirlenmiştir (DSÖ 1993). Belirlenen bu seviyelerin üstündeki arsenik miktarlarının toksik etkiye sebep olacağı kabul edilmiştir. İçme ve kullanma sularındaki arsenik miktarının sınır değerleri, ülkelerde kabul gören standartlara göre değişiklik göstermektedir. Tüm dünya çapında içme ve kullanma suyu kaynaklarındaki arsenik kirlenmesi ve canlılarda sebep olacağı sağlık etkilerini engelleyebilmek adına Amerika Çevre Koruma Ajansı tarafından içme sularında bulunabilecek arsenik miktarında kabul edilen sınır değer, 0,05 mg/L’den 0,01 mg/L’ye düşürülmüştür. DSÖ tarafından da bu değer 1993 yılında 0,01 mg/L’ye indirilmiştir. Bu gelişmelerin ardından ülkemizde de bu değer 2005 yılında

yayımlanarak 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile birlikte 0,01 mg/L'ye düşürülmüştür. Standartlardaki bu düşüş dünyada ve ülkemizde bazı bölgelerde mevcut arıtma tesislerine yeni arıtma proseslerinin ilave edilmesi veya değiştirilmesi gerektiğini göstermiştir (Bilici Başkan ve Pala 2009^a).

Tablo 1.2'de dünyadaki farklı kuruluşlar tarafından belirlenmiş içme sularındaki arsenik konsantrasyonu ile ilgili limit değerlerin yıllar bazındaki değişimi görülmektedir. Kabul edilen bu limit değerler günümüzde içme sularından arseniğin tamamen arıtımı için kullanılacak teknolojilerin oldukça pahalı olması da göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Tablo 1.2: TSE ve farklı kuruluşlar tarafından kabul edilen limit değerler (Tekbaş ve Oğur 2008).

	Arsenik (ppb)
Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ-1958)	200
Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ-1963)	50
Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ-1999)	10
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-1975)	50
Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2000)	10
Avrupa Topluluğu (EC-1998)	10
Türkiye (TSE 266-1997)	50
Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17 Şubat 2005)	10

1.2 Arsenik Kaynakları

Arsenik, yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturmaktadır olup miktarının 6 mg/kg olduğu varsayılmaktadır. Bu değer, depolama sahalarının, yeraltı işletmelerinin ve pestisit kullanımı olan tarlaların çevresinde oldukça yükselmektedir. Aynı şekilde bu değer volkanik kayaların ve sülfürlü cevher yataklarının çevresinde 3000 mg/kg'a kadar çıkmaktadır (Mandal ve Suzuki 2002; Karakoç 2013). Arsenik su kaynaklarına doğal yollardan veya insan kaynaklı faaliyetler sonucu ulaşabilmektedir.

1.2.1 Doğal arsenik kaynakları

Su kaynaklarında görülen arseniğin en önemli doğal kaynakları arasında volkanik kayalar, özellikle de ayrışma ürünleri ve külleri, deniz tortul kayaları, hidrotermal cevher yatakları ve buna bağlı jeotermal suları, kömürler ve petrol de dahil olmak üzere fosil yakıtlar yer almaktadır (Korte ve Fernando 1991; Smedley ve Kinniburgh 2002; Wang ve Mulligan 2006).

Arsenik, çeşitli inorganik bileşik formlarında doğal olarak çok çeşitli mineralli topraklarda bulunur. En yaygın çeşitleri arsenopirit (FeAsS), realgar (AsS) ve orpimenttir (As_2S_3). Doğada yaygın olarak sülfür içerikli mineraller ve bakır, nikel, kurşun gibi bazı metaller ile birlikte bulunmakta olup en sık rastlanan hali arsenopirittir (FeAsS). Bunlar dışında arsenik içerikli en önemli mineraller ise; As_2S_3 , AsS , FeAs_2 , NiAs , CoAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_3AsS_4 gibi sıralanabilir (Mandal ve Suzuki 2002; Karakoç 2013).

1.2.2 Antropojenik arsenik kaynakları

Doğaya arsenik salınımına sebep olan temel antropojenik faaliyetler arasında demir-metal madenciliği ve eritme işlemleri, fosil yakıt işleme ve yakma faaliyetleri, böcek ilacı üretimi ve uygulanması ve evsel/endüstriyel atıkların bertaraf edilmesi ve yakılması işlemleri sayılabilir (Popovic ve diğ. 2001; Prosun ve diğ. 2002). Arseniğin antropojenik olarak salınımının çoğu, öncelikle böcek ilacı veya katı atıklar şeklinde toprağa olmaktadır. Bununla birlikte, önemli bir miktarı havaya ve suya da geçmektedir (Wang ve Mulligan 2006). Madencilik uygulamalarıyla oluşan arsenik konsantrasyonlarının maden ocağının türüne göre oluşabilecek farklılıklarını karşılaştırmak amacıyla yapılan arsenik ölçümleri Tablo 1.3'te sunulmuştur. Burada en düşük arsenik konsantrasyonuna sahip maden türü demir madeni iken en yüksek konsantrasyon seviyesinin bakır madeninde olduğu görülmüştür (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Tablo 1.3: Dünyadaki 6 farklı maden ocağında ölçülen arsenik konsantrasyonları (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Maden Türü	Bölge	Konsantrasyon (mg/kg)
Bakır Madeni	Murdochville, QC	500
Altın Madeni	Musselwhite, ON	63
Bakır-Çinko Madeni	Val d'OR, QC	270
Demir Madeni	Mont-Wright, QC	<0.70
Kurşun-Çinko Madeni	Bathurst, NB	200
Altın Madeni	Marathon, ON	270

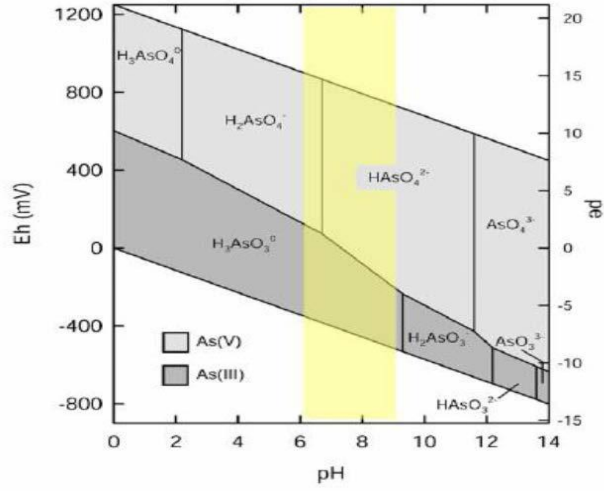
1.3 Arsenik Kimyası

Arsenik yer kabuğunda en yüksek miktarda olan elementlerden biridir. Periyodik tabloda VA grubunda yer alarak metal olmayan/metaloid olarak sınıflandırılmaktadır. Tarım ve eczacılık gibi birçok endüstride hammadde olarak kullanılmasının yanısıra canlılar üstünde kanser yapıcı etkiye sebep olmaktadır. Yeraltı suyunun toprak içerisindeki hareketiyle de bazı bileşik ve mineraller ile etkileşiminin sonucunda sularda arsenik kirliliği oluşabilmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Arsenik; kokusu, rengi ve tadı olmayan bir maddedir. Yeraltı su kaynağındaki arsenik konsantrasyonu 20 mg/L'nin üstüne çıkabilmekte olup içme suyundaki arsenik konsantrasyonu 8 - 50 µg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tatlı su içerisinde bulunan seviyesi 0,3 µg/L ve deniz suyundaki seviyesi yaklaşık 1,5 µg/L civarındadır (Gizli ve Demircioğlu 2009; Karakoç 2013).

Yerkabuğu içeriğinde en yüksek seviyede bulunan maddelerden biri olan arsenik, etkileşim halinde bulunduğu maddenin cinsine göre organik veya inorganik olarak adlandırılmaktadır. İnorganik arsenik, doğada en yüksek miktarda bulunan arsenik türü olup pH ve redoks potansiyeli (Eh), arsenik türünü kontrol eden en önemli faktörlerdir. İnorganik arsenik türü için Şekil 1.1'de pH ve Eh grafiği görülmektedir. Eh pozitif olduğundaki yükseltgenme durumunda arsenat (As(V)) baskın tür iken negatif olduğunda yani indirgenme durumunda baskın arsenik türünün arsenit (As(III)) olduğu görülmektedir. Bu durum arsenit türünün yeraltı

suyu kaynaklarında, arsenat türünün ise yüzeysel sularda bulunabileceğini göstermektedir (Brookins 1988, Bilici Başkan ve Pala 2009).



Şekil 1.1: Eh-pH diyagramı (Brookins 1988).

Arsenat, pH seviyesi 2,2 ve üzerinde negatif yüklü iken, pozitif yüke sahip metal hidroksitlerine elektrostatik kuvvet sayesinde çekilerek sudan nispeten daha hızlı şekilde uzaklaştırılır. pH seviyesi 9'a kadar yükseldiğinde arsenit yüksüz olduğundan arsenata göre daha az bir verimle giderimi sağlanır. Bu sebeple maksimum arsenik giderimini sağlamak amacıyla arsenit türünün arsenat türüne oksidasyonunu içeren ön arıtma işlemi kullanılması gerekmektedir (Smedley ve Kinniburgh 2002).

1.4 Arsenik Giderme Yöntemleri

Su kaynaklarından arseniğin arıtılması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar; koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, geçirimli reaktif bariyer, oksidasyon, elektrokinetik arıtma ve biyolojik arıtma olarak sıralanabilir.

1.4.1 Koagülasyon ve Flokülasyon

Sulardan arsenik gideriminde kullanılan çeşitli yöntemler arasında en yüksek verim elde edilerek en fazla uygulanan iki yöntem, demir ve alüminyum tuzlarının

koagülant madde olarak kullanıldığı koagülasyon ve flokülasyon yöntemidir (Bilici Başkan ve Pala 2009,2010).

Koagülasyon yönteminde, koagülant maddeler suya eklendikten sonra her türlü mikropartikül ve negatif yüklü iyonlar ile birlikte karıştırmanın etkisiyle floklar oluşur. Floklar yeterli ağırlığa geldikten sonra ise çökme meydana gelir. Flok oluşumuyla çökeltme işleminde çözünmüş arsenik sürece katılır ve çözünmeyen adsorban maddelerin yüzeyindeki hidroksitlere tutunarak filtrasyon ile ortamdaki uzaklaşması sağlanır. Araştırmalara göre arsenik giderim verimi suyun pH değişimine göre değişmektedir. Alüminyum ve demir koagülant maddelerinin pH değerinin 6,0 - 8,5 aralığında olması durumunda en iyi verimin sağlandığı görülmüştür. pH değerinin 7,2 - 7,5 aralığında olması durumunda arsenik giderim veriminin maksimum olduğu görülmüştür (Ahmed 2001; Çakmakçı ve diğ. 2008).

1.4.2 İyon Değişimi

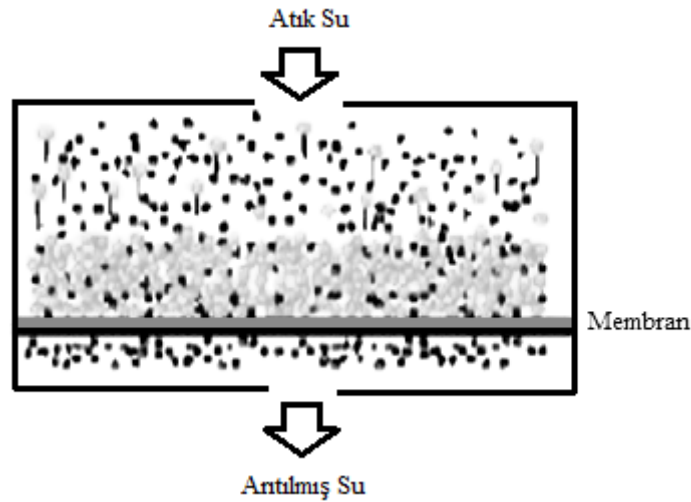
Bu yöntem, reçine yüzeyindeki elektrostatik etkileşimlerle tutulan iyonların benzer şekilde su içerisinde bulunan aynı değerdeki iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir. Reçineler; sentetik organik, anorganik ya da doğal polimer materyallerden oluşmakta olup kuvvetli asit, kuvvetli baz, zayıf asit ve zayıf baz olmak üzere dört tür iyon değiştirme reçinesi bulunmaktadır. Katyonların yer değişimi için kuvvetli/zayıf asit reçineleri, anyonların değişimi için ise kuvvetli/zayıf baz reçineler kullanılmaktadır. Su içerisinde bulunabilecek arsenik türleri genelde anyonik olduğundan kuvvetli/zayıf baz reçine türü arsenik gideriminde kullanılmaktadır. Kolon içerisine yerleştirilen reçineden arsenik içeren suyun geçmesiyle reçinenin cinsine göre reçine yüzeyinde bulunan klorür ya da hidroksil gibi iyonlar ile su içerisindeki arseniğin yer değiştirmesi sağlanmaktadır (Yolcubal 2009).

1.4.3 Membran Filtrasyon

Arsenik gideriminde membran filtrasyon yöntemi etkili olmakla birlikte bu yöntem genelde yeraltı sularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Membran filtrasyon yönteminin dört türü vardır. Bunlar; nanofiltrasyon,

mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmozdur. Bu yöntemlerin hepsinde sistem basınçla çalıştırılmaktadır ve membranlar; membranlardan geçebilen parçacıkların büyüklüğüne veya membranın moleküler ağırlığına (yani gözenek boyutuna) göre sınıflandırılmaktadır (EPA 2002^a). Membran filtrasyon yönteminin performansını etkileyen unsurlar; askıda katı maddeler, yüksek molekül ağırlığı, çözünmüş katı maddeler, organik bileşikler, kolloidler, arseniğin türü, pH ve sıcaklıktır. Membran filtrasyon prosesinin önemli dezavantajı besleme suyundaki büyük partiküllerin membranın tıkanmasına neden olabilmesidir (Çakmakçı ve diğ. 2008).

Membran filtrasyon yöntemi su içerisindeki çeşitli kirleticilere ve özelliklerine karşı hassas ve diğer arsenik arıtma teknolojilerine göre daha maliyetli bir prosestir. Şekil 1.2’de membran filtrasyon yönteminin şematik modeli sunulmuştur.



Şekil 1.2: Membran arıtma sisteminin şematik modeli.

1.4.4 Oksidasyon Yöntemi

Arsenik, yeraltı su kaynağı içeriğinde As(III) ve As(V) formlarında farklı oranlarda bulunmaktadır. Çoğu giderim yöntemi, arseniğin As(V) formundaki gideriminde etkilidir ve bu nedenle oksidasyon yöntemi arsenitin arsenat haline dönüştürülmesi için bir ön işlem adımı olarak kullanılabilir. Arsenik klor ve permanganat gibi kimyasallar ile çok çeşitli koşullar altında arsenat haline hızla

oksidlenebilmektedir. Kimyasal kullanımının yanı sıra içme suyundaki arsenik içeriğini azaltmak için şeffaf şişeler kullanılarak yapılan güneş oksidasyonu da basit bir yöntemdir. Burada ultraviyole ışınlar, oksijen gibi diğer oksidanların varlığında arsenitin oksidasyon işlemini katalize edebilmektedir (Ahmed 2001).

1.4.5 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yöntemi, su içerisindeki kirletici maddelerin bir adsorban madde yüzeyinde tutunmasının sağlanarak su içerisinde uzaklaştırılması işlemidir. Adsorpsiyon, arsenik içeren yeraltı suyu ve içme suyunun arıtımında kullanılmaktadır. Bu yöntemde arsenik türleri, fiziksel ve kimyasal kuvvetler tarafından adsorban yüzeyine tutunur. Bu sayede suların içeriğindeki arsenik konsantrasyonu genel olarak 0,05 mg/L seviyesinin altına düşürülebilmekte olup duruma göre 0,01 mg/L'nin altına inebilmektedir. Sistemin verimliliği, arıtılacak suyun içerisindeki kirletici çeşitliliğine ve özelliklerine bağlıdır. Arsenik adsorpsiyonu işleminde kullanılan bazı adsorban madde türleri; aktif alümina (AA), aktif karbon (AK), bakır-çinko granülleri, granül ferrik hidroksit, yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolit olarak sıralanabilir (EPA 2002^a).

Adsorpsiyon prosesinin verimi; suyun pH değeri, arsenik türü, sistemin akış hızı ve tortu oluşumuyla ilgilidir. Bu yöntemde, arseniğin türlerine göre giderim verimi karşılaştırıldığında As(V)'nin uzaklaştırılmasının As(III)'den daha etkili olduğu görülmüştür. Sulardan arseniğin düşük maliyetli ve kolay bir şekilde elde edilebilir materyallerin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile giderimi; yöntemin etkili, ekonomik ve kolaylıkla uygulanabilir bir yöntem olmasından dolayı oldukça önemlidir (Yolcubal 2009).

1.5 Zeolit

Zeolit, milyonlarca sene önce, volkanların aktifleşmesi sonucunda oluşan küllerin, tuzlu su teması sırasındaki kimyasal etkileşimle ortaya çıkmış doğal bir madendir. Araştırmalarda seçicilikleri, iyon değişim kapasiteleri ve düşük maliyetli olması nedeniyle çeşitli çevresel kirleticileri uzaklaştırmak için doğal zeolit

kullanılmaktadır. Zeolitik malzemeler anyonik veya organik kirleticiler üzerinde etkisi bulunmamasından dolayı zeolitın yüzey özellikleri değiştirilerek bu tür su kirleticilerinin adsorpsiyonunu arttırmak için modifiye edilmektedir. Doğal olarak oluşan zeolitler, tarımda toprağın yapısının iyileştirilmesi toprak kirliliğinin kontrolü amacı ile hayvancılıkta katkı maddesi olarak; çevre mühendisliğinde pek çok kirletici türünün sulardan ve atıksulardan gideriminde ve inşaat sektörü, enerji sektörü, kağıt sektörü gibi birçok farklı endüstrilerde kullanım alanı bulunan yüksek katyon değişim kapasitelerine sahip kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Arseniğin doğal zeolitler üzerindeki emilimi, düşük maliyet ve doğada kolay bulunabilirliği nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde incelenmektedir. Buna rağmen, yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen zeolit arsenik adsorpsiyonunda daha az dikkat çekmiştir (Bilici Başkan 2009).

Literatürde, sulardan arsenik gideriminde adsorban madde olarak klinoptilolit kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Sularda bulunan inorganik arsenik içeren bileşikler, doğal klinoptilolit gibi negatif yüklü olduğu için, arsenik giderim amaçlı adsorban madde olarak klinoptilolit kullanımlarında bu materyal yüzeyi demir, mangan, alüminyum gibi çeşitli elementler kullanılarak pozitif olarak yüklenmektedir (Camacho ve diğ. 2011; Bilici Başkan ve Pala 2011).

1.6 Grafen Oksit (GO)

Son yıllarda özellikle eşsiz kimyasal, termal, elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı grafen gibi nanomateryal malzeme bazlı pek çok etkili adsorban madde ve kirletici tespit cihazları geliştirilmeye başlanmıştır. Grafenin 2004 yılında keşfinden bu yana, karbon atomlarının grafit malzemesinin 2 boyutlu (2D) altıgen ağı, dünyada araştırılmaya başlanmıştır (Solís-Fernández ve diğ. 2012). 2010 yılında İngiliz Novoselov ve Hollandalı Andre Geim'e "mucize materyal" olarak da bilinen grafen konusundaki araştırmaları için Nobel fizik ödülü verilmiştir. Bu sayede grafen nanomateryalinin kullanım alanları için araştırmalar her geçen gün artmıştır. Grafen; mükemmel elektrik iletkenliği, yüksek mekanik dayanım ve termal iletkenlik, gazlara karşı yüksek sızdırmazlık ve optik şeffaflık özellikleri nedeni ile elektronik, biyolojik mühendislik, filtrasyon, hafif/kuvvetli

kompozit malzemeler ve enerji depolamasında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Agharkar ve diğ. 2014).

Grafen, karbon atomlarının kovalent bağları arasındaki uzunluk 0,142 nm olan iki boyutlu bir nanomateriyaldir. Yapısındaki elektronlar sayesinde kuantum boşluğunda kendine özgü şekilde kütleli rölativistik parçacıklar halinde hareket etmekte olup üstün özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılabilir. Bunlar; transparan elektrotlar, transistörler, sensörler, temiz enerji cihazları, nanokompozitler ve organik fotovoltajik cihazlar olarak sıralanabilir (Bedeloğlu ve Taş 2016).

GO, grafitin sonikasyon veya mekanik karıştırma ile katmanlı tabakalara eksfoliyasyon ile elde edilebilen tek katmanlı bir grafit oksittir (Zhao ve diğ. 2015). Hazırlanan tek katmanlı GO tabakalarının tipik kalınlığı yaklaşık olarak 0,7 - 1,2 nm olup (Kuila ve diğ. 2012; Wu ve diğ. 2009), bu epoksi; karboksil ve GO tabakasının her iki tarafındaki hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle ideal grafitenden (0,335 nm) daha büyüktür (McAllister ve diğ. 2007; Schniepp ve diğ. 2006). GO'nin kenarlarındaki -COOH ve -OH grupları, çözeltideki deprotonizasyona atfedilen belirli bir pH aralığında negatif yüklü bir yüzey veya asidik yüzey oluşturmaktadır. Bu sayede etkili bir adsorban olarak kullanılabilir (Li ve diğ. 2008).

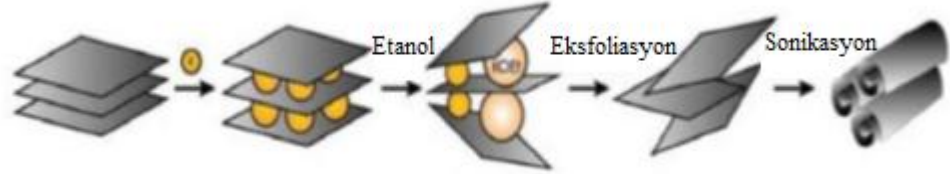
1.7 Grafen Oksit Üretimi

GO birçok farklı üretim yöntemi ile elde edilebilmektedir. Bunlar içerisinde öne çıkan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

1.7.1 Eksfoliyasyon

Eksfoliyasyon yöntemi, grafit hammaddesinden mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılarak zayıf bağların koparılmasıyla grafit elde edilmesi işlemidir. Bu konudaki ilk araştırma Viculis ve diğ. (2003) tarafından gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada grafit materyali potasyum ile belirli stokiyometrik oranda karıştırılarak 200°C sıcaklık altında, potasyumun grafit katmanları arasında oluşan KC8 materyali üretilmiştir (Şekil 1.3). Üretilen materyale etanol ilave edilerek etanolün potasyum üzerindeki etkileşimiyle grafit katmanlarının birbirinden ayrılması sağlanmıştır.

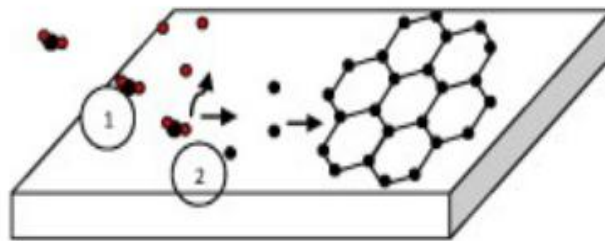
Elde edilen grafen katmanları sonikasyona tabi tutularak nanoscrollar sentezlenmiştir. Bu metotta kaliteli ve geniş yüzey alanı olan oldukça ince grafen katmanı elde edilebilmesine rağmen fazla miktarlarda sentez yapılamamaktadır. Yapılan araştırmalara göre diğer üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında yapısal farklılık oranının daha az miktarda olması avantajının yanında, sentezlenen grafen katmanının inceliğinin ve büyüklüğünün kontrol edilebilmesi mümkün olamamaktadır (Bedeloğlu ve Taş 2016).



Şekil 1.3: Eksfoliasyon aşamalarının şematik görünümü (Bedeloğlu ve Taş 2016).

1.7.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Bu metotta grafen tabakasının metal yüzeylerde oluşturulması sağlanmaktadır. Burada yüksek sıcaklık altında kaliteli ve büyük yüzey alanı olan grafen üretilmektedir. İhtiyaç duyulan sıcaklık değerinin kullanılacak yüzeyin seçimiyle azaltılması sağlanabilmektedir. Genel anlamda grafen oluşumu için iki farklı durum mevcuttur. İlk olarak karbon atomları maruz kaldıkları fazla sıcaklık etkisiyle katalizör yapıya dahil olmakta olup sıcaklığın düşmesinden sonra yüzeye çıkmasıyla grafen tabakası oluşması, ikinci olarak ise karbon atomları sıcaklıktan etkilenmeden doğrudan yüzeyde grafen tabakası oluşması durumudur. Şekil 1.4'te bakır (Cu) yüzeyinde doğrudan grafen tabakası oluşumu gösterilmiştir (Bayram ve diğ. 2019).



Şekil 1.4: Cu yüzeyinde grafen tabakası oluşumu (Bayram ve diğ. 2019).

1.7.3 Epitaksiyel Büyüme

Grafen üretimindeki bir diğer metot kristal yapıdaki silisyum karbür (SiC)'ün grafitlenerek metal yüzeyinde biriktirilmesi işlemidir (Li ve diğ. 2009). Grafenin altıgen düzeyinde genişlemesi 1970 yıllarında araştırıldığında bunun iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği öngörülmüştür. Bunlardan biri grafen karbidlerin sıcaklıkla değişimi, diğeri kimyasal buhar etkisiyle metalik yüzeyde hidrokarbonların altıgen düzeyinde büyümesinin sağlanmasıdır. Yüksek sıcaklık (1300°C) ve vakum altında silisyum karbidlerin sıcaklık etkileşimiyle silisyumun süblimleşmesi gerçekleşir ve yüzey üzerinde karbon içerikli kısımlar oluşur. Oluşan bu kısımlar yüksek sıcaklıkla tekrar etkileşime girdiğinde grafitlenme gözlenir. SiC ve metal alttaşlar üzerinde oluşturulan sentetik grafenin oda sıcaklığında en verimli uygulama şekli alan etkili transistörler, elektronik aygıtlardır. Bu şekilde yüksek mobiliteli aygıtlar üretilebilmektedir ancak üretilen grafenin elektron hareketliliği doğal grafit kadar yüksek değildir (İçkecan 2015).

1.7.4 Katman Ayırma Yöntemi

Bu yöntemin kullanılmasıyla üretilen ilk grafen Giem ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada grafitin bir yüzeyin üstünde akışı sağlanarak grafen katmanlarının ayrımı sağlanmıştır. Bu sayede grafen katmanları üretilmiştir (Novaslov ve diğ. 2004).

Yapılan bazı çalışmalarda grafenin üretim metodunun kullanılacak uygulama alanında doğrudan bir etkiye neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle grafenin kullanılacak uygulama alanı belirlendikten sonra grafen üretimi için uygun yöntemin seçilmesi gerekmektedir (Bedeloğlu ve Taş 2016).

1.8 Grafen Oksitin İndirgenmesi

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle grafit materyaline fonksiyonel gruplar kazandırılmakta ve bu sayede hidrofilik özellikli GO sentezlenebilmektedir. Sentezlenen GO'in kullanılan çeşitli indirgeyiciler ile etkileşimi sonrasında

indirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezlenebilmektedir (Hanifah ve diğ. 2015). Bu yöntemde; hidrazin, dimetil hidrazin, sodyum borhidrür (NaBH_4), askorbik asit, amino asit, sodyum bisülfid (NaHSO_3) gibi indirgeyicilerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Arbuzov ve diğ. 2012; Park ve diğ.2009; Chen ve diğ.2010).

Grafen materyalinin karbon atomlarının uçlarında karboksilik asit ve alkol türevleri bulunmaktadır. Bunlar sayesinde kolay hareket eden esnek yapının sabitliği korunmaktadır. Yöntemin avantajı; grafen materyalinin yapısındaki bu durumun karbona göre daha büyük olmasından dolayı grafen katmanlarındaki mesafenin büyümesini kolaylaştırmasıdır (Tung ve diğ. 2008). Yöntemin dezavantajı ise istenilen özellikte RGO elde edilebilmesi için kullanılacak GO'nun özelliklerinin detaylı olarak incelenerek uygun olanının seçilmesi gerekmektedir (Park ve diğ. 2009; Hanifah ve diğ. 2015).

1.9 Grafenin Kullanım Alanları

Grafen materyali; kompozit malzemeler, yenilenebilir enerji depolaması, elektronik uygulamalar, optik ve sensör alanları, lityum bataryalar ve katalizör destek maddesi gibi birçok yerde kullanılmaktadır. Özellikle günümüzde yüksek içerikli lityum bataryalarının, elektrikli araç ve enerji cihazlarındaki araştırmaları devam edilmektedir. Elektrokimyasal olarak ayrımı sağlanan grafen katmanlarına lityum iyonlarının adsorbe edilmesiyle C_6Li (lityum - grafen) bileşiminin oluşması sağlanmıştır. Bu şekilde lityum içerikli grafen katmanları şarj edilebilir lityum bataryası şeklinde kullanılmaktadır (Eun ve diğ. 2008). Grafen araştırmaları endüstriyel uygulamalarda kullanılan gaz sensörü üretiminde büyük yer kaplatılmakta olup katalizör halinde kullanımı ile ilgili araştırmalar da bulunmaktadır (Yuan ve Shi 2013; Sherif ve diğ. 2014; Metin ve diğ. 2013).

1.10 GO'nun Ağır Metal İyonları Üzerine Etkisi

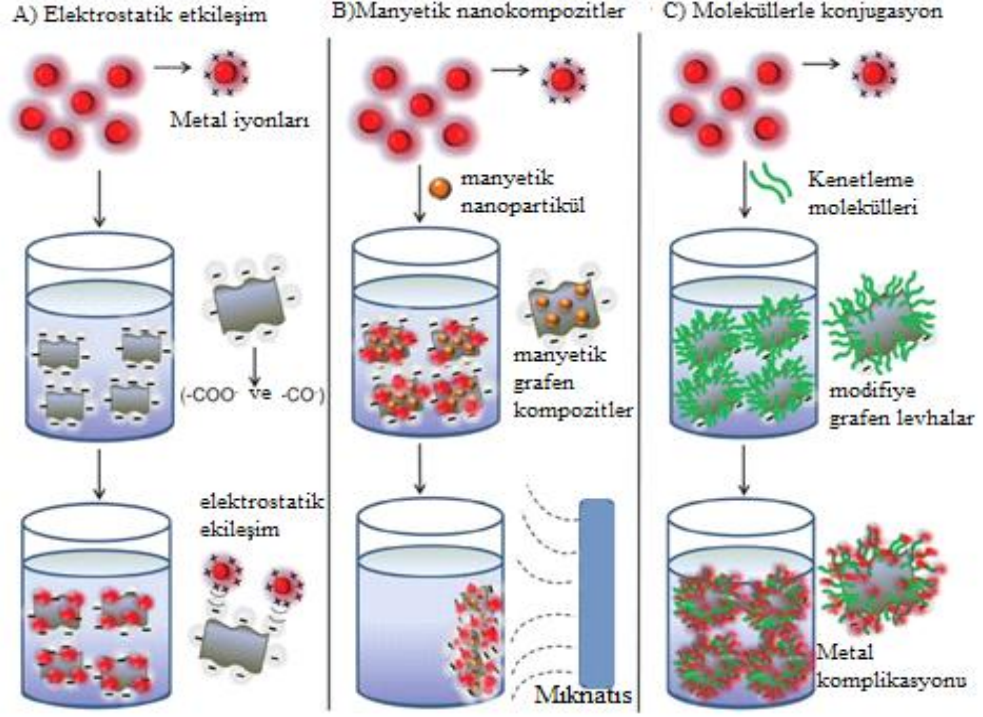
Metaller, madencilik ve endüstriyel atıklar gibi antropojenik faaliyetlerden, boru, lehimlenmiş derzlerin ve sıhhi tesisat malzemelerinin korozyonundan veya tamamen suyun bulunduğu kayaç yapısından kaynaklı olarak doğal bir şekilde su

ortamlarına ve içme suyu kaynaklarına girebilecek istenmeyen ve yaygın kirleticilerdir. Suda bulunan çeşitli ağır metal iyonları uzun yıllardır küresel bir endişe yaratarak sudaki yaşama, insanlara ve çevreye zarar vermektedir (Ren ve diğ. 2011). GO, Au (III) ve Pt (IV) (Liu ve diğ. 2013), Pb (II) (Machida ve diğ. 2006), Cu (II) (Yang ve diğ. 2010), Zn (II) gibi ağır metallerin gideriminde etkili bir adsorban madde olarak düşünülmektedir (Wang ve diğ. 2013). GO'in çeşitli ağır metal iyonlarına güçlü bir adsorpsiyon eğilimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi genel olarak diğer adsorban maddelerin kapasitesinden daha yüksektir. Bununla birlikte, GO'in adsorpsiyon seçiciliği zayıftır (Peng ve diğ. 2017).

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna fayda sağlayan, grafen ve yüksek yüzey alanlı türevleri büyük ilgi görmektedir. Metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen -OH ve -COOH gibi birçok fonksiyonel gruplar ile GO ve RGO ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. İyonik kuvvet, pH, GO'in oksijen içeren gruplarının sayısı ve doğal organik maddenin varlığı gibi birçok faktör GO'in adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Lü ve diğ. 2013).

GO üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu, pH değerinden büyük ölçüde etkilenmekte ve adsorpsiyon kapasitesi düşük pH değerlerinde azalmaktadır (Zhao ve diğ. 2011^a; Sitko ve diğ. 2013; Zhao ve diğ. 2011^b; Wang ve diğ. 2013). GO'in sulu çözeltideki davranışı, p_{Hpzc} (pzc: sıfır yük noktası) ile düzenlenir. Çözelti pH değeri p_{Hpzc}'den (pH > p_{Hpzc}) yüksek olduğunda GO yüzeyi negatif yüklendiğinden, metal iyonları (pozitif yüklü) ile elektrostatik etkileşim elverişlidir. Bu da adsorpsiyon kapasitesinde artmaya neden olmaktadır (Zhao ve diğ. 2011a; Sitko ve diğ. 2013; Wang ve diğ. 2013). Bunun aksine, pH < p_{Hpzc} olduğunda, GO pozitif yüklü olmakta ve elektrostatik etkileşimler sonucu yükler birbirini iteceğinden dolayı adsorpsiyon zayıflamaktadır. Sonuç olarak, GO yüzeyi negatif yüklü iken, metalin Me⁺² formunu koruduğu bir pH koşulu oluşturmak önemlidir (Zhao ve diğ. 2011a; Sitko ve diğ. 2013).

GO yüzeyinde ağır metal iyonlarının adsorbe edilmesine yönelik mekanizmalar; elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey kompleksleşmesi mekanizmalarından kaynaklanmakta olup grafen ve/veya grafen bazlı adsorban maddelerin sudaki kirleticileri uzaklaştırma stratejilerine ait şematik gösterim Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5: Sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için grafen bazlı malzemeleri adsorban madde olarak uygulamak için temel stratejiler. (A) Adsorpsiyon işlemi modifiye edilmemiş GO, grafen veya RGO kullanılarak gerçekleştirilebilir; Adsorpsiyon mekanizması çoğunlukla negatif yüklü GO tabakaları ile pozitif yüklü metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır. (B) Grafen tabakaları, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için manyetik nanopartiküllerle işlevsel hale getirilebilir; GO nanokompozitleri manyetik özelliklere sahip olduklarından, metal iyonları sudan manyetik çekim yoluyla uzaklaştırılabilir. (C) Grafen levhalarının organik moleküllerle modifiye edilmesi, etkinliği arttırılmış grafen bazlı adsorbentlerin hazırlanması için kullanılabilir; Adsorpsiyon mekanizması, organik moleküllerin kenetlenme özellikleri ile grafen tabakalarının adsorpsiyon kapasitesi arasındaki sinerjik etkiye bağlıdır (Perreault ve diğ. 2015).

1.11 GO'nun Koagülasyon ve Membran Filtrasyonda Kullanımı

Koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, filtrasyon ve dezenfeksiyon, içme suyunun arıtımında kullanılan en yaygın arıtma yöntemleridir. Bu işlemler, renk yoğunluğunu azaltabilir ve bulanıklık, organik bileşikler, kil partikülleri, inorganik kirleticiler, bakteriler ve alglerin seviyelerini düşürebilir ve içme suyuyla bulaşan hastalıkların riskini en aza indirerek filtrelerin tıkanmasını önlemektedir (Zhu ve diğ. 2012). Demir ve alüminyum tuzları, koagülant madde olarak tüm dünyada en çok tercih edilen kimyasal maddeler arasında yer almaktadır. Alüminyum sülfat, performansı ve maliyet etkinliği nedeniyle su arıtımında sıkça kullanılan bir koagülant maddedir. Alüminyum sülfat veya başka alüminyum içeren koagülant maddelerin içme suyu arıtımında kullanılması nedeniyle, arıtılmış suda alüminyum

konsantrasyonu artmaktadır. İnsanlar tarafından yüksek alüminyum alımı, presenil dementia ve Alzheimer hastalığı gibi bazı nöropatolojik hastalıklara neden olmaktadır (Kramer ve Heath 2014). Bu nedenle, yeni, güvenli ve uygun maliyetli bir koagülant madde kullanımı büyük önem taşımaktadır.

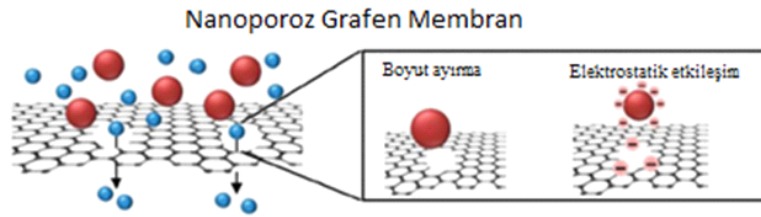
Son zamanlarda, nanomalzemeler, geniş yüzey alanları ve daha fazla işlevsel alanları nedeniyle su arıtımına alternatif bir seçenek olarak hızlı bir gelişim göstermektedir (Yang ve diğ. 2013). Bunların başında gelen Karbon nanotüpler (CNT) çok geniş yüzey alanları (500 m²/g) ve yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle pek çok kirleticinin sudan uzaklaştırılmasında son yıllarda büyük önem kazanmıştır. CNT için özel oksidasyon prosedürlerinin aksine, GO sentezi temel olarak daha kolaydır ve CNT'lere kıyasla büyük ölçekli üretim, maliyet etkinliği ve daha iyi biyouyumluluk potansiyeli göstermektedir (Chen ve diğ. 2012^{a,b}).

GO nanosetlerinin, yüzeylerinde bol miktarda hidrofilik grupların (hidroksil, epoksil, karbonil ve karboksil grupları) varlığı nedeniyle sulu çözeltilerde etkin bir şekilde dağılabilmektedir. Bununla birlikte, GO nanosetler, elektrolit çözeltilerinde dağıldığında hızla bir araya toplanabilmekte olup bu durum, elektrolit çözeltisinin iyonik kuvvetinin, sulu çözeltilerdeki GO kararlılığını kontrol etmede önemli bir rol üstlendiğini göstermektedir. Önemli derecede bulanıklık içeren yüzeysel sulardan yüksek verimlilikle (%97,2) bulanıklık gidermede; GO'ın oksijen içeren işlevsel grupları ile doğal olarak yüzey suyunda bulunan alkali toprak metali iyonlarının ve kaolin gibi diğer negatif yüklü moleküllerin, elektron eşleme etkileşimleri yoluyla metal iyonlarıyla bağlanmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Metal iyonları ile GO fonksiyonel grupları arasındaki bu gibi etkileşimlerin varlığı; GO yüzeyinde bulunan negatif yükü nötralize edebilmekte ve tek GO nanosetleri arasında elektrostatik itmeyi azaltarak GO toplanmasını kolaylaştırabilmektedir. GO yüzeyindeki iyonize olabilen karboksilik ve fenolik gruplara ek olarak, karbonil gruplarının karbon atomları üzerinde kısmi pozitif yükleri de bulunmaktadır (Bettelheim ve diğ. 2016). GO'nun yüzeyine negatif yüklü bakteri ve alg hücrelerinin elektrostatik çekimi, GO'nun adsorpsiyon ve koagülasyon yöntemlerindeki etkinliğinin önemli nedenlerinden biri olduğu düşünülmektedir (Aboubaraka ve diğ. 2017).

Membran teknolojileri, yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi ve kolay işletimi nedeniyle su arıtma endüstrisinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Geleneksel gözenekli polimer membranların ötesinde, iki boyutlu GO nanosetinden tekrar

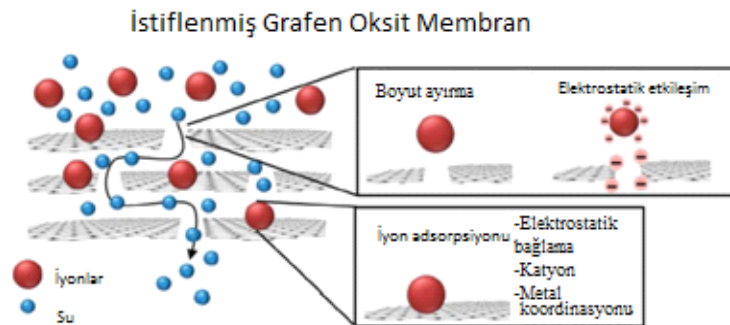
istiflenen GO esaslı membranların su arıtma ve tuzdan arındırma için etkili olduğu gösterilmektedir (Joshi ve diğ. 2015; Sun ve diğ. 2015).

Grafen, yalnızca bir atom kalınlığında olmasına rağmen, bozulmamış haliyle geçirimsiz bir malzemedir. P orbitallerinin delokalize edilmiş elektron bulutları, grafende aromatik halkalarda bulunan boşluğu tıkamakta ve en küçük moleküler türlerin geçişini etkin bir şekilde engellemektedir. Grafenin sızdırmaz özelliği; gaz ve sıvı geçirgenliği için bir bariyer olarak veya metalik yüzeyleri korozyona karşı korumada etkili bir şekilde kullanımına neden olmaktadır. Su arıtımı alanında ise; bu benzersiz özellikteki grafen, ultra-katman grafen bazlı su ayırma membranlarının tasarımında kullanılmaktadır. Membran proseslerinde grafen nanomalzemeleri kullanmak için iki strateji geliştirilmiştir. Bunlar; Şekil 1.6'de gösterilen nanoporoz grafen membranlar ile Şekil 1.7'de gösterilen istiflenmiş GO membranlardır (Perreault ve diğ. 2015).



Şekil 1.6: Nanoporoz grafen membran (Perreault ve diğ. 2015).

Nanoporoz membran tek bir grafen tabakasından oluşmaktadır. Seçicilik, yüklü türler ve gözenekler arasında boyut ayırma ve elektrostatik itme ile ayırım sağlanmaktadır.



Şekil 1.7: İstiflenmiş GO levhalardan oluşan membranlar (Perreault ve diğ. 2015).

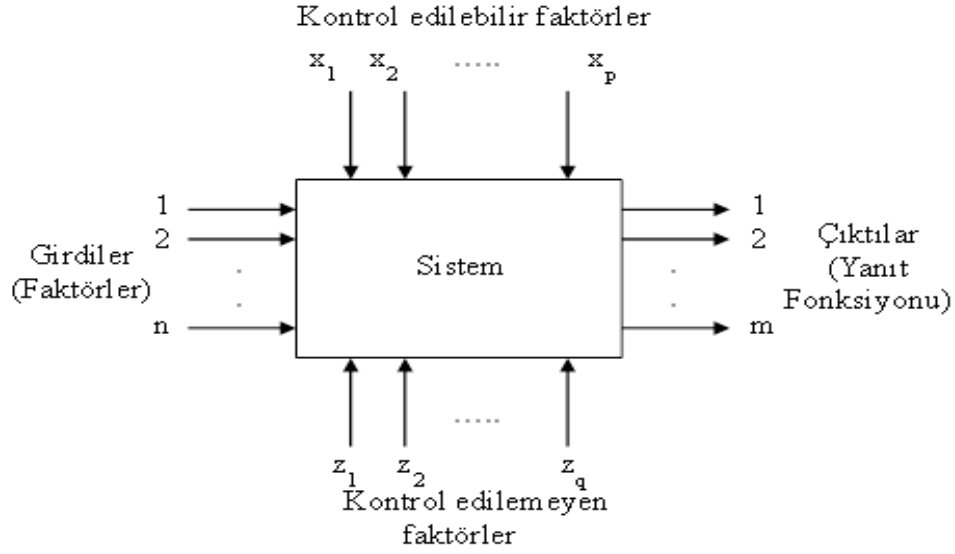
İstiflenmiş GO membranlarında, gözeneklerin boyutu, tabakalar arasındaki ara katman mesafesine göre belirlenmektedir. Bozukluk ve elektrostatik etkileşime ek olarak, istiflenmiş GO membranlarındaki seçicilik, iyonik türlerin GO levhalarına adsorbe edilmesinden kaynaklanmaktadır (Perreault ve diğ. 2015).

GO membranları, yüksek mekanik mukavemeti, üstün esnekliği ve hidrofilik özelliği nedeniyle su arıtımında umut verici olarak görülmektedir. Bununla birlikte, membran proseslerin en büyük uygulama zorluklarından birisi, su akışının zayıflamasına neden olan membran tıkanıklığıdır. Bu nedenle GO membranları ile sudaki organik kirleticilerin ayrılması çok daha zor olur (Meng ve diğ. 2016; Cote ve diğ. 2010). Buna ek olarak, sulu çözeltilerdeki GO nanosetleri arasındaki elektrostatik itme sebebi ile düz GO membranlarının sulu stabilitesi zayıftır ve normalde parçalanma eğilimindedir (Guillen-Burrieza ve diğ. 2014). Bu nedenle, GO esaslı zarların su arıtımı için uzun vadeli pratik uygulamaları, yukarıdaki iki ana problem tarafından önemli ölçüde engellenmektedir.

Kirlenme ve uzun vadeli sulu çözeltilerdeki kararlılık problemlerini çözmek için, GO membranlarla trietanolamin (TEOA) ve modifiye titanat nanotelleri (TNW) birleştirilmiştir. Kompozit membranların UV ışığı altında filtrasyon ayırımı sırasında Congon Red boyalarının dikkate değer fotokatalitik bozunum sergilediğini ve UV ışığının ışınlanmasından sonra membran kirlenmesinin önemli ölçüde hafifletilebileceği ve böylece uzun süreli kullanımı için yüksek su arıtma performansı sağladığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, GO katları arasındaki TNW'lerin araya girmesi, membranlar içerisinde büyük miktarda nano kanallar üretebilmekte ve böylece su akışını önemli derecede arttırmaktadır. Dolayısıyla kompozit membranların, uzun süreli pratik su arıtım uygulamaları için anti-kirlenme fonksiyonu ve yüksek derecede sulu dengeye sahip iyi bir materyal olduğu açık bir şekilde gösterilmiştir (Liu ve diğ. 2017).

1.12 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Bu metot, bir işlemin veya sistemin giriş değişkenlerindeki değişimlerin, çıktı yanıtında oluşturduğu etkilerin belirlenmesi amacıyla yapılan testler serisidir ve şematik gösterimi Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8: Bir işlem sisteminin şematik modellenmesi (Montgomery 1991).

Deneyin tasarımı, gerçekleşmesi gereken örnekleme süreci de dahil olmak üzere deneyin planlanmasını ifade eder. Dikkatle planlanmış ve yürütülen bir deney tasarımı sayesinde, her bir faktör ve etkileşimin belirlenmesi için, faktörlerin ve etkileşimlerin yanı sıra birkaç farklı deneyin etkileri ölçülebilir. Bu durum mühendislik uygulamalarında oldukça önemlidir. Bir deney yapma süreci bir dizi adım gerektirmektedir. Bu adımlar çözülecek problemi ortaya koymayı, cevap değişkenini etkileyen faktörleri ve seviyelerini belirlemeyi, deneysel tasarım yönteminin seçimini, deneyi gerçekleştirmeyi ve verilerin analiz edilmesini içerir. Deneysel tasarım metotları; karşılaştırmalı tasarım, tarama tasarımı, yanıt yüzey metodu ve regresyon modellemesi olmak üzere dört grupta incelenebilir. Deney faktörleri ve amaçları deney tasarımı metotlarının türünü belirler (Montgomery 1991).

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi, bağımsız değişkenlerle ilişkilendirilmek için deneysel tasarım verilerinin analizinde kullanılan bir yanıt yüzeyi metodudur. Box-Behnken tasarımı, sabit bir faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarım içermemesi nedeniyle bağımsız bir tasarımdır. Bu tasarımda, giderim kombinasyonları işlem alanının kenarlarının orta noktalarında ve merkezdedir. Bu tasarımda her bir faktör için 3 seviye gerekmektedir. Tablo 1.4'te, 3 değişkeni bulunan Box-Behnken tasarımının deney şartları gösterilmektedir.

Tablo 1.4: Box-Behnken deney şartları modeli.

No	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

1.13 Tez Çalışmasının Amacı

Yapılan tez çalışmasında su kaynaklarında önemli miktarlarda bulunan arseniğin sudan GO, GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi araştırılmıştır. GO materyali Hummer yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir ve GO materyalinin adsorpsiyon etkinliğini arttırmak amacıyla FeZ materyali ile modifiye edilerek GOfEZA ve GOfEZB materyalleri elde edilmiştir. GO, GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin arsenik üzerindeki etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri ile Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin adsorpsiyondan sonra tekrar kullanılabilirliği ise desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmalarıyla araştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda adsorban maddenin sürekli adsorpsiyon sisteminde kullanılabilmesi için optimum işletme koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen hedefler aşağıda sıralanmıştır.

- Tüm dünyadaki su kaynaklarında bulunan ve canlı yaşamını önemli derecede etkilemesi muhtemel olan arseniğin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi,
- Adsorban madde olarak kullanılacak olan GO materyalinin sentezi,
- Ülkemizde oldukça fazla ve doğal bir şekilde bulunan klinoptilolitin demir kullanılarak modifiye edilmesi ile FeZ materyalinin elde edilmesi,
- GO'in adsorpsiyon kapasitesini yükseltmek için; elde edilen FeZ materyalinin GO materyali ile farklı oranlarda işleme tabi tutularak GOfEZA ve GOfEZB bileşimlerinin elde edilmesi,
- Sulardan arsenik gideriminde GO, GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi,
- Adsorban maddeler üzerine arsenik adsorpsiyonunun denge zamanının belirlenmesi,
- pH, başlangıç arsenik konsantrasyonları ve GO, GOfEZA ve GOfEZB miktarlarının arsenik giderimindeki etkisi ile en iyi arsenik giderimini sağlayan optimum koşulların Box-Behnken istatistiksel deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmesi,
- Kesikli adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen izoterm ve kinetik modelleme sonuçları ile GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin arsenik giderim hızı ve mekanizmasının ortaya koyularak sürekli adsorpsiyon sistemi için ön şartların belirlenmesi,
- Kullanılan GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin rejenerasyon ve desorpsiyon çalışmalarıyla işletimi kolay ve oldukça etkili olan adsorpsiyon metodunun ekonomik ve çamur oluşturmama özelliklerine katkıda bulunulması,
- Sabit yataklı kolon reaktör kullanılarak gerçekleştirilen sürekli adsorpsiyon çalışmasından elde edilen akış hızı, kırılma noktası ve birim yatak hacmi başına arıtılan su miktarı gibi parametrelerin bu amaçla yapılacak tam ölçekli tesislerin kurulum ve işletilmesine yardımcı olmasıdır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde GO'in sulardan arsenik gideriminde adsorban madde olarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Nupearachchi ve diğ. 2017). GO'in arsenik adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacı ile çeşitli modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Bunların arasında alüminyum ve demir katkılı GO (Cortés-Arriagada ve Toro-Labbé 2016), Fe₃O₄-grafen bileşimi (Guo ve diğ. 2015), demir oksit - GO nanokompozit (Su ve diğ. 2017), manyetit-oksidatif olmayan grafen kompozitleri (Yoon ve diğ. 2017) ve GO-sulu zirkonyum oksit nanokompoziti (Luo ve diğ. 2013) gibi çalışmalar yer almaktadır.

Fu ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada; sulu çözeltiden As (V) gideriminde, saf-FeOOH ile GO-karbon nanotüplerinin eklenmesiyle oluşturulan FeOOH@GCA materyalinin adsorpsiyon verimi ve saf-FeOOH materyali karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 56,43 mg/g ve 25,71 mg/g bulunmuştur. Burada, FeOOH@GCA materyali ile arsenik adsorpsiyonunda, yüksek adsorpsiyon kinetiği ve mükemmel yeniden kullanılabilirlik ile geniş uygulama avantajına sahip olduğu görülmüştür.

Maji ve diğ. (2018) tarafından elde edilen demir-alüminyum oksit materyaline (IAMO) farklı oranlarda GO eklenerek 5 farklı bileşim (GIAMO) oluşturulmuştur. Bu çalışmada As(III) adsorpsiyonunda IAMO ve GIAMO bileşimlerinin verimi ve farklı oranlarda elde edilen GIAMO bileşimlerindeki GO miktarının adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. GIAMO materyali ile pH 6 - 8 aralığında çalışılmış ve saf demir-alüminyum materyaline göre yaklaşık %30- 35 daha yüksek verimlilik elde edilmiştir. IAMO bileşimi %60-65 arasında verim sağlarken GIAMO bileşimlerinde GO miktarının artmasıyla verimin %95'e kadar arttığı görülmüştür. Kullanılan adsorban maddelerin pH değeri 7 ve başlangıç As(III) konsantrasyonu 5,0 mg/L iken adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, IAMO için 5 mg/g, GIAMO için ise 29,43 mg/g olduğu görülmüştür.

Sherlala ve diğ. (2019) tarafından gerçekleştirilen chitosan-manyetik-GO (CMGO) nanokompozit materyali ile kesikli adsorpsiyon deneylerinde asidik koşullardan nötr pH değerlerine doğru verimin arttığı ve alkali koşullarda ise düştüğü

görülmüştür. Kullanılan adsorban madde ile en yüksek arsenik giderim verimi %61 olarak pH değerinin olması 7,3 olması durumunda saptanmıştır.

Wu ve diğ. (2018) tarafından yapıla, sulardan As (III) ve As(V) adsorpsiyonu çalışmasında pH değeri 7’de arsenik kapasiteleri sırasıyla CuFe_2O_4 için 45 mg/g ve 84 mg/g, GO ile CuFe_2O_4 birleşimi için 51,64 ve 124,69 mg/g olarak belirlenmiştir. GO- CuFe_2O_4 birleşimi ile yapılan kolon testinde de %96 civarında arsenat giderimi sağlanmıştır. GO- CuFe_2O_4 birleşiminin rejenerasyonunun ve tekrar kullanılabilirliğinin eşsiz mikro köpük yapısından dolayı oldukça uygun olduğu görülmüştür.

Sulardan arsenik adsorpsiyonunda; zeolit ve RGO birleşimi ile elde edilen ZRGO materyali başlangıç arsenik konsantrasyonu 100 $\mu\text{g/L}$ ve optimum pH değerinin 8 olması durumunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 49,23 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Zeolit, RGO ve zeolit-RGO (ZRGO) kompozit materyallerinin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında ise ZRGO materyalinin % 97 oranında arsenik giderimi ile en yüksek verimi sağladığı görülmüştür. Sentezlenen ZrGO materyalinin sudan arsenik giderimindeki etkin performansı nedeni ile düşük maliyetli ve uygun adsorpsiyon kapasitesi göz önüne alındığında potansiyel su arıtma uygulamalarına uygun olduğu belirtilmiştir (Soni ve Shukla 2019).

Velazquez-Peña ve diğ. (2019) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmasında klinoptilolit Fe ve Zr ile modifiye edilmiştir. Yapılan As(V) adsorpsiyonu çalışmasında zeolitik malzemelerin pH 2 - 6 aralığında optimum verimi sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında Zr modifiye bileşiminin adsorpsiyon kapasitesi $0,062 \pm 0,008$ mg/g, Fe modifiye bileşiminin adsorpsiyon kapasitesi ise $0,031 \pm 0,007$ mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada klinoptilolit Zr modifiye bileşiminin Fe modifiye bileşiminden daha yüksek verim elde edilmiştir.

Sherlala ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada Fe_3O_4 , RGO ve Cu-zeolit modifikasyonunun birleşimiyle elde ettikleri $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{Cu-ZEA}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ materyalleri karşılaştırılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{Cu-ZEA}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ materyallerinin sırasıyla 50,76 ve 50,51 mg/g arsenik adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Burada, zeolit içerikli $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{Cu-ZEA}$ kompozit materyalinin arsenat gideriminde daha iyi performans gösterdiği saptanmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında GO ve GO-demirle kaplanmış zeolit (FeZ) bileşiminden oluşan 2 farklı materyalin kesikli ve sürekli adsorpsiyon çalışmaları ile

arsenik giderimine etkisi ve optimum işletme şartları belirlenmiştir. Bu çalışma ile GO'in daha önce arsenik adsorpsiyonu veya farklı bir kirleticinin giderimi amacı ile kullanılmayan demirle kaplanmış zeolit ile oluşturacağı bileşim sonucu elde edilen modifikasyonunun arsenik giderimi üzerine adsorban madde olarak etkisi araştırılarak literatüre katkıda bulunulması planlanmaktadır.

3. YÖNTEM

GO, GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon yönteminde çeşme suyu ile hazırlanan arsenik içerikli çözeltiler kullanılmıştır. Adsorban maddeler üzerine arsenik adsorpsiyonunun denge zamanının belirlenmiştir. pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç arsenik konsantrasyonunun arsenik giderim verimindeki etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ve Box-Behnken deney tasarımı metodu kullanılarak araştırılmıştır. Bu deney çalışmasından sonra gerçekleştirilen izoterm ve kinetik modelleme çalışmalarıyla arseniğin kullanılan adsorban maddelere etkisi ile adsorpsiyonun hızı ve özellikleri belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyonda kullanılan adsorban maddelerin tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon ve rejenerasyon deneyleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Deneysel çalışmanın son aşamasında ise, elde edilen bilgiler doğrultusunda, pilot ölçekli sabit yataklı kolon reaktörün kullanıldığı sürekli adsorpsiyon çalışması ile kırılma noktası ve birim yatak hacmi başına arıtılan su miktarı belirlenmiştir.

3.1 Materyal

Tez çalışmalarında arsenik içerikli çözelti sodyum arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti istenilen konsantrasyonlarda seyreltilen sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. pH ayarlamalarında 0,1 M HCl ile 0,1 M NaOH çözeltileri ve ölçümlerde WTW INOLAB 7310 marka pH metre kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban madde olarak GO, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri kullanılmıştır. GO, Hummer yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. FeZ materyalinin elde edilmesi için soksalet cihazı kullanılmıştır. Soksalet Cihazındaki geri soğutucu işlemde NaCl ve FeCl_3 çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan doğal klinoptilolit Gördes-Manisa'dan çıkarılmış olup Rota Madencilik firmasından temin edilmiştir. Tartımlar için Precisa XB 220A marka hassas terazi kullanılmıştır. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin elde edilmesinde Elma E120H Elmasonic tipi ultrasonik cihaz kullanılmıştır.

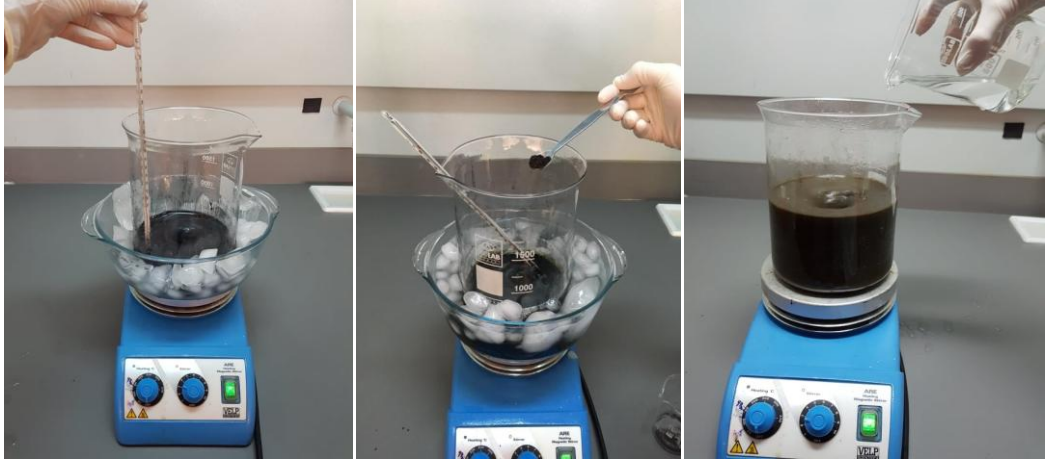
Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında GFL 3017 marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Santrifüj işlemi için Hettich UNIVERSAL 320 markalı cihaz ve filtrasyon için 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip şırınga tipi filtre kullanılmıştır. Sürekli adsorpsiyon çalışması kapsamında pilot ölçekli sabit yataklı kolon testi için 2,0 cm çapında 33,5 cm uzunluğunda bir cam kolon kullanılmıştır. Sürekli adsorpsiyon sisteminde Longer BT100-2J marka YZ1515x tip peristaltik pompa kullanılmıştır. Arsenik analizleri, PAÜ İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde ICP cihazı ile yapılmıştır.

3.1.1 Arsenik Çözeltilerinin Hazırlanması

1 mg/L Arsenik(V) çözeltisi hazırlamak için 4,1646 mg $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 1 L'lik çeşme suyuna eklenmiştir. Hazırlanan stok çözelti farklı konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

3.1.2 GO Materyalinin Hazırlanması

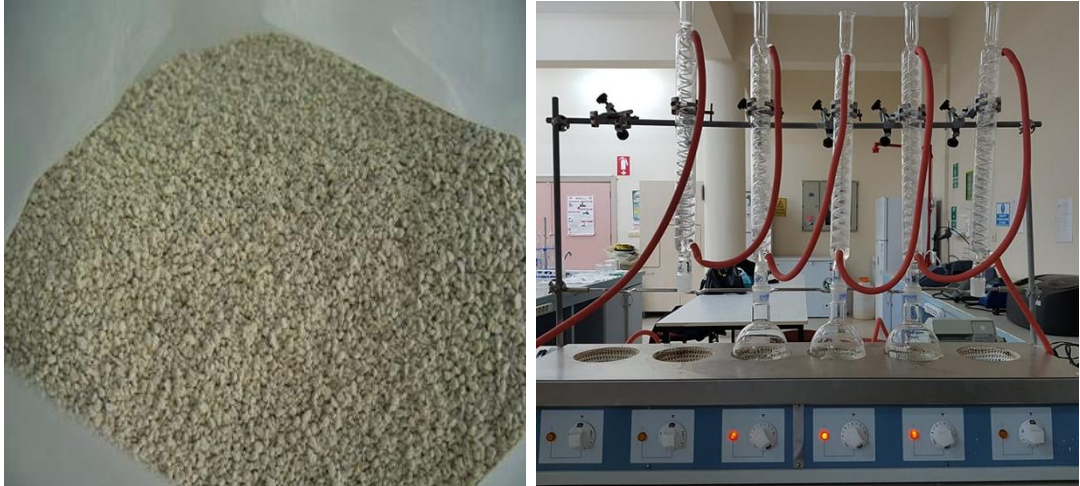
GO'nun sentezlenmesinde modifiye edilmiş Hummer yöntemi kullanılmıştır. GO sentezi için, grafit tozu NaNO_3 ve H_2SO_4 içine konularak çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlem buz banyosunda gerçekleştirilerek işlem boyunca sıcaklık sürekli olarak izlenmiştir. 0 - 5°C optimum sıcaklık aralığında 1 saat karıştırılarak beklenmiştir. KMnO_4 ilave edildikten sonra, karışım su banyosunda 35 - 40°C'a kadar yavaş yavaş ısıtılmıştır. Karışımın homojen olması için çözeltinin sıcaklığı 35°C'de sabitlenerek 3 saat karışması beklenmiştir. Oda sıcaklığında 900 mL saf su ve 48 mL %30'luk H_2O_2 çözeltisi ilave edilmiş, katı materyalin ayrılması için 4000 rpm'de 40 dak santrifüj ve akabinde 0,45 µm şırınga tipi filtre ile filtrasyon işlemi yapılmıştır. Saf su ile katı materyal üzerindeki metal iyonlarının ve asit kalıntılarının giderimi sağlanarak 60°C'de etüvde kurutulmuştur (Luo ve diğ. 2013). Şekil 3.1'de Hummer yöntemi kullanılarak hazırlanan GO sentezindeki laboratuvar aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Hummer metodu kullanılarak hazırlanan grafen oksit sentezi.

3.1.3 FeZ Materyalinin Hazırlanması

Zeolit öncelikle adsorplama kapasitesinin arttırılması ve farklı yüzey özelliklerine sahip olabilmesi için modifiye edilmiştir. 10 g zeolit, Şekil 3.2’de gösterildiği gibi 3 saat boyunca geri soğutucu sistemde 100 mL 0,1 M NaCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bu işlem NaCl çözeltisi değiştirilerek bir kez daha tekrarlanmıştır. Sıvı faz santrifüjleme ile ayrıldıktan sonra elde edilen katı faz AgNO_3 testi kullanılarak Cl^- yok edilinceye kadar saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra zeolit numunelerinin 24 saat boyunca 60°C ’de kuruması sağlanmıştır.



Şekil 3.2: Kullanılan zeolit ve geri soğutucu sisteminin görüntüsü.

Elde edilen numuneden 10 g alınarak Şekil 3.3’te gösterildiği gibi 5 saat boyunca 100 mL 0,1 M FeCl_3 çözeltisi içinde geri soğutucu sistemde işleme tabi

tutulmuştur. Çözelti değiştirildikten sonra bu işlem bir kez daha tekrarlanmıştır. Katı faz santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra saf su ile yıkanmış ve etüvde 24 saat 60°C'de kuruması sağlanmıştır. Elde edilen numune FeZ olarak adlandırılmış ve kullanılabileceği kadar kuru bir atmosferde saklanmıştır.

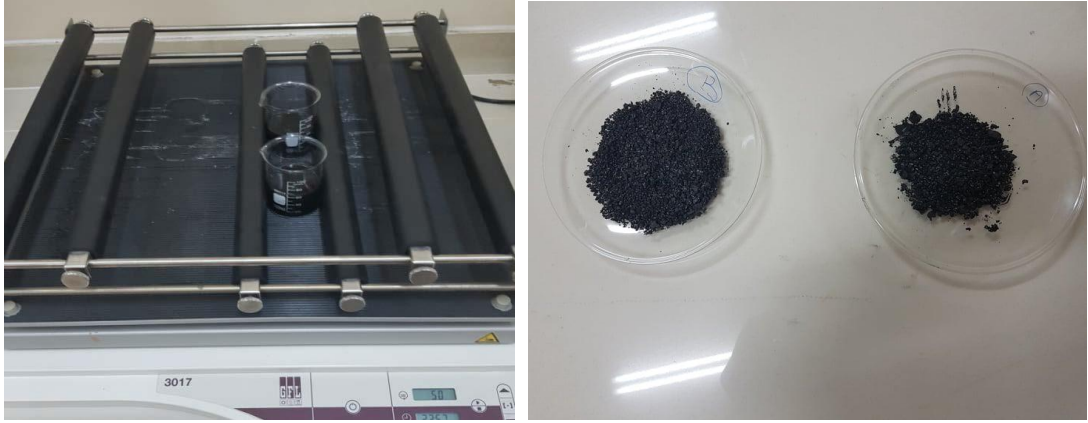


Şekil 3.3: Geri soğutucu sisteminin ve elde edilen FeZ materyalinin görüntüsü.

3.1.4 GOFeZA ve GOFeZB Materyallerinin Hazırlanması

Hummer yöntemi ile elde edilen GO'den 2g ve FeZ materyalinden 2g alınarak oluşturulan örnek GOFeZA ve GO'den 2g, FeZ materyalinden 4g alınarak oluşturulan örnek ise GOFeZB olarak adlandırılmıştır (Şekil 3.4). Örnekler 60 mL etanol içinde 3 saat boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Ardından solventlerin buharlaşması tamamlanana kadar karışımlar sürekli olarak karıştırılmıştır. Oluşan çökeltiler 60°C'de kurutularak GOFeZA ve GOFeZB kompozit materyallerinin elde edilmesi sağlanmıştır.





Şekil 3.4: GOFeZA ve GOFeZB kompozit materyallerinin elde edilme aşamaları.

3.2 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle arsenik gideriminde adsorpsiyon denge zamanı belirleme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, 100 ppb arsenik konsantrasyonuna ve 50 mL hacme sahip çözeltiler hazırlanmıştır. GO materyali üzerine arsenik adsorpsiyonunun denge zamanının belirlenmesinde çözeltinin pH değeri 5 olarak ayarlanmıştır. GOFeZA ve GOFeZB materyalleri üzerine arsenik adsorpsiyonunun denge zamanının belirlenmesinde ise çözeltinin pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır. Bu değerlerin seçilmesinde suda bulunan arsenik formlarının pH değerine göre değişimi ve GO materyalinin pH değeri ile yük değişimi göz önünde bulundurulmuştur. Yüksek pH değerlerinde GO materyalinin yüzeyi negatif yüklüken pH değeri 6,5 ve daha altına indiğinde GO yüzeyi daha fazla pozitif yüke sahip olmaktadır. Suda bulunan arsenat formları ise pH değerinin yaklaşık olarak 2 - 11 arasında olması durumunda -1 (H_2AsO_4^-) ve -2 (HAsO_4^{2-}) yüklüdür. Dolayısıyla GO materyali için en yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesinin asidik koşullarda, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri için ise nötr koşullara yakın aralıkta gerçekleşmesi beklenmektedir.

Bu amaçla; 100 ppb arsenik içerikli çözeltilere GO için 1 g/L, GOFeZA ve GOFeZB için 0,8 g/L ilave edilerek oda sıcaklığında 5 dakika ile 24 saat arasında farklı zaman aralıklarında olacak şekilde 150 rpm'de çalkalanmıştır. Toplanan numunelerde sıvı fazın ayrılmasını sağlamak amacıyla 20 dakika 3000 rpm hızda santrifüjlenmiştir. Daha sonra sıvı faz 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip şırınga

tipi filtre kullanılarak filtrelenmiştir. Elde edilen numuneler arsenik analizleri yapılana kadar asitlenerek buzdolabında saklanmıştır.

Adsorbe edilen arsenik miktarını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Burada; q adsorbe edilen arsenik miktarını ($\mu\text{g/g}$), C_0 başlangıç arsenik konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$), C_e denge zamanında çözelti içerisindeki arsenik konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$), V çözelti hacmini (L), m ise GO, GOfEZA veya GOfEZB miktarını (g) ifade etmektedir.

3.2.1 Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışması

Bu çalışmada GOfEZA ve GOfEZB adsorban maddeleri ile arsenik adsorpsiyonunda optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur. Bu nedenle desorpsiyon çalışmalarında 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle arsenik adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin çözülden ayrılması sağlanarak 50 mL NaOH çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler 24 saat boyunca 200 rpm'de çalkalanmıştır. Adsorban maddenin sıvı fazdan ayrılması sağlandıktan sonra sıvı fazda arsenik analizi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon verimliliği, adsorbe edilen arsenik miktarı ile desorbe edilen arsenik miktarı arasındaki fark ile hesaplanmıştır. GOfEZA ve GOfEZB materyallerinin rejenerasyon verimliliğini incelemek için daha önce anlatıldığı gibi 100 ppb arsenik çözeltisine eklenerek tekrar adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem 6 kez tekrarlanmış olup her bir aşamasındaki verimlilik karşılaştırılmıştır.

3.3 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz

Ana işletme değişkenlerinin arsenik giderme verimi üzerindeki etkisini araştırmak ve maksimum arsenik giderme verimi elde edilen değişken

kombinasyonlarını bulmak için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Hataların tahmini için merkez noktada beş tekrar da dahil olmak üzere üç faktör ve üç seviyede Box-Behnken tasarımı; faktörlerin ana ve etkileşim etkilerini değerlendirmek ve ikinci dereceden bir yanıt yüzeyi elde etmek için kullanılmıştır.

Adsorpsiyon metodunda incelenen parametreler; başlangıç arsenik konsantrasyonu, adsorban madde miktarı ve pH olmak üzere sırasıyla X_1 , X_2 , ve X_3 sembolleriyle adlandırılmıştır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu (X_1) 10 -1000 ppb aralığında, adsorban madde miktarı (X_2) 0,2 - 1,4 g/L aralığında ve pH (X_3) 4 - 9 aralığında çalışılmıştır. Bu değerlerin belirlenmesinde, dünyada bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen veriler kullanılmıştır. Tablo 3.1'de gösterildiği gibi, deney tasarımı, her biri üç seviyede olmak üzere, sırasıyla düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlar için -1, 0 ve +1 kodlamasının kullanıldığı üç parametre (X_1 , X_2 ve X_3) içermektedir.

Tablo 3.1: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan bağımsız faktörler ve seviyeleri.

Bağımsız faktörler	Birim	Sembol	GO, GOfEZA ve GOfEZB için kodlanmış seviyeler		
			-1	0	+1
Başlangıç As(V) konsantrasyonu	ppb	X_1	10	505	1000
Adsorban madde miktarı	g/L	X_2	0,2	0,8	1,4
pH	-	X_3	4	6,5	9

GO, GOfEZA ve GOfEZB adsorban maddeleri için Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemiyle belirlenen deney koşulları sırasıyla Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Tasarımdaki merkez noktası, hataların tahmini için beş kez tekrarlanmıştır. Arsenik giderim veriminin (Y) hesaplanmasında diğer bağımsız faktörlerin (X_1 , X_2 ve X_3) ilişkilendirilmesiyle oluşan aşağıdaki yanıt yüzey fonksiyonu kullanılmıştır:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2$$

Denklemdaki; Y öngörülen yanıt yüzey fonksiyonu (arsenik giderme veriminin yüzdesi), b_0 model sabiti, b_1 - b_3 doğrusal katsayıları, b_{12} , b_{13} , ve b_{23} ise

faktörlerin arasındaki etkileşim katsayılarını, b_{11} , b_{22} ve b_{33} ise ikinci dereceden katsayıları ifade etmektedir.

Deney tasarımı, katsayıların bulunması, veri analizi ve grafik çizimi için Design Expert (Sürüm 11.0, Stat-Ease Inc., Minneapolis, ABD) yazılımı kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Box-Behnken deney tasarım yönteminde kullanılan deney veri noktaları.

No	pH	Adsorban madde miktarı (g/L)	Başlangıç As(V) konsantrasyonu (ppb)
1	6.5	0.20	1000
2	6.5	1.40	10
3	6.5	0.20	10
4	9	0.80	1000
5	4	0.80	10
6	6.5	0.80	505
7	9	0.20	505
8	6.5	0.80	505
9	4	0.80	1000
10	9	0.80	10
11	6.5	0.80	505
12	6.5	0.80	505
13	4	1.40	505
14	6.5	1.40	1000
15	4	0.20	505
16	9	1.40	505
17	6.5	0.80	505

3.4 Adsorpsiyon İzotermi

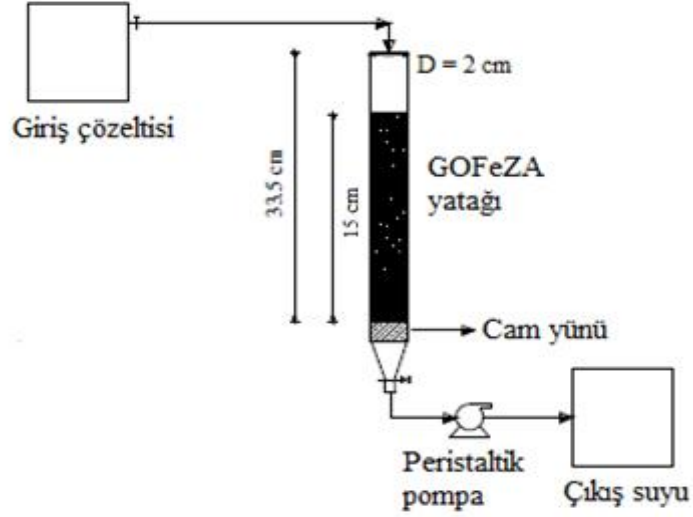
Adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için maksimum arsenik adsorpsiyon veriminin elde edildiği GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri kullanılmıştır. Her bir materyalden 0,2 – 1,4 g/L aralığında alınarak 100 ppb arsenik çözeltisine ilave edilmiş, oda sıcaklığında pH 7'de 3 saat boyunca muamele edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir.

3.5 Kinetik Çalışması

Adsorpsiyonun kinetik çalışmaları zamanın bir fonksiyonu olarak üç farklı başlangıç arsenik konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda arseniğin adsorban maddeler üstündeki etkisini belirleyebilmek için yapılan kinetik modelleme çalışmalarında yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller kullanılmıştır.

3.6 Sürekli Adsorpsiyon Çalışması

Sürekli adsorpsiyon çalışması kapsamında 2,0 cm çapında 33,5 cm uzunluğunda temiz ve kuru bir sabit yataklı kolon reaktör kullanılmıştır. Sabit yataklı kolon reaktör sistemin şematik görüntüsü Şekil 3.5'te verilmiştir. Kolonun alt kısmı cam yünü kullanılarak kapatılmıştır ve cam yünün üstü yüksekliği 15 cm olacak şekilde 33,42 g GOFeZA materyali ile doldurulmuştur. Sistemin yatak hacmi 47,1 mL'dir. GOFeZA materyali kolon içerisine yerleştirildiğinde öncelikle kolondan distile su geçirilerek kolon doymuş hale getirilmiştir. Daha sonra 100 ppb arsenik içeren çözelti kesikli çalışmalar sonucu belirlenen optimum değer olan pH 7'de 1,7 mL/dak akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolon içerisinden çözeltinin geçişi sırasında hava kabarcıklarının oluşmamasına dikkat edilmiştir. Kolon işletimi yukarıdan aşağı akış şeklinde gerçekleştirilmiştir. Giriş çözeltisinin akış hızı düzenli olarak kontrol edilmiştir ve kolondan geçirilmesi işlemi GOFeZA materyali doymuşluğa ulaşana kadar yani artık hiç adsorpsiyon gerçekleşmeyinceye kadar devam etmiştir. Proses başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında kolon çıkış suyundan alınan numunelerde arsenik analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Sabit yataklı kolon reaktör sisteminin şematik görünümü.

Bu kapsamda kırılma noktası ve yatak hacmi sayısı (BV), GOFeZA materyalinin kullanıldığı kolondaki adsorpsiyon performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Kırılma noktası kolondan çıkış konsantrasyonunun, giriş konsantrasyonunun yaklaşık %90'ına eşit olduğu zaman aralığı olarak belirlenmiştir. Yatak hacmi sayısı ise aşağıda verilen oran kullanılarak hesaplanmıştır.

$$BV = \frac{\text{arıtılan çözelti hacmi}}{\text{adsorban yatağının hacmi}}$$

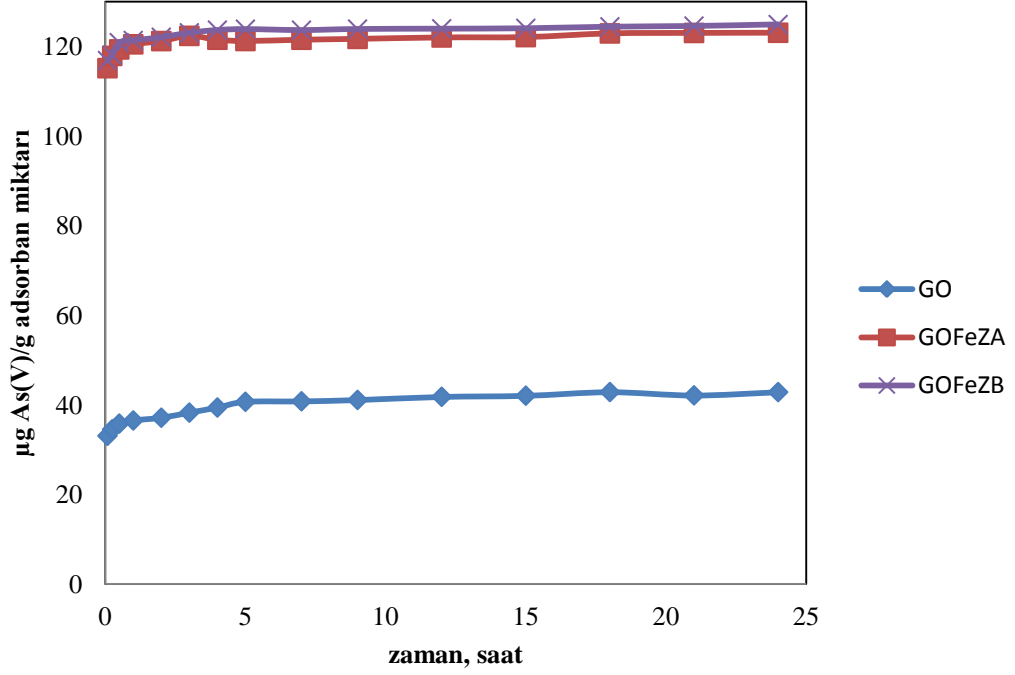
4. BULGULAR

Yapılan çalışmada GO, GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddelerinin sulardan arsenik giderimindeki etkisi kesikli ve sürekli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Temas süresinin etkisinin belirlenmesinden sonra pH, başlangıç arsenik konsantrasyonu ve adsorban madde miktarı gibi işletme parametrelerinin adsorpsiyon verimleri üzerindeki etkisi Box-Behnken deney tasarım metoduyla hesaplanarak değerlendirilmiştir.

4.1 Kesikli Adsorpsiyon

4.1.1 Temas Süresinin Etkisi

Kesikli adsorpsiyon deneyleriyle yapılan çalışmalarda; GO, GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri üzerine arsenik adsorpsiyonu; temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri sulardan arsenik adsorpsiyonunda oldukça etkilidir. Adsorpsiyonun ilk 5 dakikasında GOFeZA materyali 115,11 µg As(V)/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış, 3 saatlik temas süresinden sonra ise 122,32 µg As(V)/g değeri ile maksimum adsorplama kapasitesi gerçekleşmiştir. 3 saatlik temas süresinden sonra; GOFeZB materyalinin As(V) adsorpsiyon kapasitesi ise 123,02 µg As(V)/g olduğu görülmüştür. Ancak GO materyali, 3 saatlik temas süresinden sonra sadece 38,23 µg As(V)/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmiştir. Dolayısıyla GO materyali sulardan arsenik adsorpsiyonunda GOFeZA ve GOFeZB materyalleri kadar etkili değildir. Şekil 4.1’den anlaşılacağı gibi GO, GOFeZA ve GOFeZB üzerine As (V) adsorpsiyonu zamanla önemli ölçüde artmaktadır ve üç materyal için de 3 saatte doygunluğa ulaşmaktadır.



Şekil 4.1: GO, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri üzerine arsenik adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi.

4.1.2 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi Sonuçları

Arsenatın sulardan giderilmesi; GO, GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle çalışılmıştır. Önemli işletme parametrelerinin arsenik giderimi üzerindeki etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. GO, GOFeZA ve GOFeZB için Box-Behnken tasarım metodunda kullanılan deney noktaları ve bu noktalarda gerçekleştirilen deney sonuçları Tablo 4.1'de sunulmaktadır.

Tablo 4.1: GO, GOFeZA ve GOFeZB için Box-Behnken deney tasarım yönteminin sonuçları.

No	pH	Adsorban miktarı (g/L)	Başlangıç As(V) konsantrasyonu (ppb)	Verim (%)		
				GO	GOFeZA	GOFeZB
1	6,50	0,20	1000,00	43,18	84,26	69,49
2	6,50	1,40	10,00	30,00	87,76	95,18
3	6,50	0,20	10,00	17,30	84,62	84,67
4	9,00	0,80	1000,00	41,12	84,26	91,76
5	4,00	0,80	10,00	29,14	56,65	95,18
6	6,50	0,80	505,00	40,78	99,07	99,54
7	9,00	0,20	505,00	27,76	70,26	74,55
8	6,50	0,80	505,00	43,86	98,77	98,60
9	4,00	0,80	1000,00	53,12	56,24	88,52
10	9,00	0,80	10,00	6,91	79,31	95,23
11	6,50	0,80	505,00	47,75	98,63	96,67
12	6,50	0,80	505,00	45,99	91,14	99,49
13	4,00	1,40	505,00	56,05	61,69	95,23
14	6,50	1,40	1000,00	46,91	98,64	99,76
15	4,00	0,20	505,00	34,70	50,76	69,14
16	9,00	1,40	505,00	39,64	93,75	99,90
17	6,50	0,80	505,00	40,29	99,48	99,33

Elde edilen deneysel veriler, yanıt fonksiyonu katsayılarının saptanması için kullanılmıştır. Yanıt fonksiyonunun katsayıları deneysel arsenik giderim verimleri kullanılarak elde edilmiş ve Tablo 4.2'de sunulmuştur. Katsayıların belirlenmesinde gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki farkın kareler toplamının minimum olmasına dikkat edilmiştir.

Tablo 4.2: Kuadratik model için tahmin edilen katsayılar.

Katsayılar	Değerler		
	GO	GOfEZA	GOfEZB
b_0	5,97389	-102,50928	41,62698
b_1	3,55036	52,81883	9,41016
b_2	29,79912	11,54289	54,76673
b_3	0,051808	0,00691622	-0,015551
b_{12}	-1,57833	2,09333	-0,12333
b_{13}	0,00206667	0,00108283	0,000644444
b_{23}	-0,00755051	0,00946128	0,016633
b_{11}	-0,47772	-3,84064	-0,68988
b_{22}	-3,36319	-11,94167	-26,97014
b_{33}	-0,000033367	-0,0000175451	-0,00000710846

Tahmin edilen yüzde As(V) giderme değerlerinin belirlenmesi için elde edilen katsayılar yanıt fonksiyonunda kullanılmıştır. Tablo 4.3'te, model fonksiyonu ile tahmin edilen değerler ve deneysel çalışmalarda elde edilen değerler olan gözlemlenen arsenik giderim verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 4.3: Tahmin edilen ve gözlemlenen As(V) giderim yüzdeleri.

No	As(V) giderim verimi (%)					
	GO ($R^2= 0,9520$)		GOFeZA ($R^2= 0,9802$)		GOFeZB ($R^2= 0,9855$)	
	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin Edilen	Gözlemlenen	Tahmin Edilen	Gözlemlenen
1	43,01	43,18	81,40	84,26	68,22	69,49
2	30,18	30,00	90,62	87,76	96,45	95,18
3	13,28	17,30	83,26	84,62	83,28	84,67
4	40,56	41,12	85,12	84,26	92,55	91,76
5	29,71	29,14	55,79	56,65	94,39	95,18
6	43,73	40,78	97,42	99,07	98,73	99,54
7	28,50	27,76	72,26	70,26	75,03	74,55
8	43,73	43,86	97,42	98,77	98,73	98,60
9	49,84	53,12	56,88	56,24	87,61	88,52
10	10,20	6,91	78,67	79,31	96,14	95,23
11	43,73	47,75	97,42	98,63	98,73	96,67
12	43,73	45,99	97,42	91,14	98,73	99,49
13	55,31	56,05	59,69	61,69	94,75	95,23
14	50,94	46,91	100,01	98,64	101,15	99,76
15	38,16	34,70	52,98	50,76	71,32	69,14
16	36,18	39,64	91,53	93,75	97,72	99,90
17	43,73	40,29	97,42	99,48	98,73	99,33

As (V) giderme verimlerinin, GO için 6,91 - 56,05 arasında, GOfeZA için 50,76 - 99,48 arasında ve GOfeZB için 69,14 - 99,90 değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Tahmin edilen ve gözlemlenen değerleri ilişkilendiren korelasyon katsayıları (R^2) GO, GOfeZA ve GOfeZB için sırasıyla; 0,9520, 0,9802 ve 0,9855 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.3'te de görüldüğü gibi, gözlemlenen ve tahmin edilen As (V) giderme verimleri birbirlerine oldukça yakın olarak bulunmuştur. Regresyon katsayısı değerlerinin bire yakın olması, elde edilen modelin tahmin etmede uygun olduğunu göstermektedir.

Yanıt fonksiyonunun istatistiksel önemi F-testi ile kontrol edilmiştir. Elde edilen ikinci dereceden yanıt yüzeyi modelleri için varyans analizi (ANOVA); GO, GOfeZA ve GOfeZB için sırasıyla Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da özetlenmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi; model tarafından tahmin edilen veriler ile deneysel çalışmalarda elde edilen veriler oldukça iyi bir uyum göstermiştir.

Tablo 4.4: GO ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	2410,93	9	267,88	15,43	0,0008	Anlamlı
A-pH	414,43	1	414,43	23,87	0,0018	
B-m	308,26	1	308,26	17,75	0,0040	
C-C	1274,62	1	1274,62	73,41	< 0,0001	
AB	22,42	1	22,42	1,29	0,2932	
AC	26,16	1	26,16	1,51	0,2593	
BC	20,12	1	20,12	1,16	0,3175	
A ²	37,54	1	37,54	2,16	0,1849	
B ²	6,17	1	6,17	0,36	0,5698	
C ²	281,44	1	281,44	16,21	0,0050	
Kalıntı	121,54	7	17,36			
Uyum Eksikliği	79,72	3	26,57	2,54	0,1946	Anlamlı
Hata	41,82	4	10,43			
Toplam	2532,47	16				

$R^2 = 0,9520$; Düzeltilmiş $R^2 = 0,8903$; Yeterli Kesinlik = 14,117 (>4)

Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilen ikinci dereceden yanıt yüzeyi modellerinin ANOVA sonuçlarına göre, model ile tahmin edilen ve deneysel şekilde gözlemlenerek elde edilen sonuçlar oldukça uyumludur. Model F değerleri ve oldukça düşük p değerleri (GO için 0,0008, GOfeZA ve GOfeZB için 0,0001)

modellerin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği için hesaplanan p değerleri de uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu göstermektedir (GO için 0,1946, GOfeZA için 0,4524 ve GOfeZB için 0,0886).

Tablo 4.4'te gösterildiği gibi GO için ikinci dereceden modelden elde edilen regresyon değeri 0,9520 düzeyinde anlamlıdır. Düzeltilmiş R^2 değeri olan 0,8903, arsenik giderimi için yaklaşık %89'luk toplam varyasyonun bağımsız değişkenlere dayandırıldığını ve toplam varyasyonun yaklaşık %11'inin model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. "Yeterli Kesinlik" ifadesi, sinyal/gürültü oranını ifade etmekte olup 4'ten büyük bir oran oluşması beklenmektedir. Buradaki 14,117 yeterli kesinlik değeri modelin uygunluğunu göstermektedir.

GOfeZA için Tablo 4.5'te gösterildiği gibi ikinci dereceden model için elde edilen regresyon değeri 0,9802 düzeyinde anlamlıdır. Düzeltilmiş R^2 değeri olan 0,9547 arsenik giderimi için yaklaşık %95'lik toplam varyasyonun bağımsız değişkenlere dayandırıldığını ve toplam varyasyonun yaklaşık %5'inin model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. Buradaki 17,102 yeterli kesinlik değeri de modelin uygunluğunu göstermektedir.

Tablo 4.5: GOfeZA ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	4453,11	9	494,79	38,50	< 0,0001	Anlamlı
A-pH	1306,63	1	1306,63	101,67	< 0,0001	
B-m	337,22	1	337,22	26,24	0,0014	
C-C	28,35	1	28,35	2,21	0,1811	
AB	39,44	1	39,44	3,07	0,1233	
AC	7,18	1	7,18	0,56	0,4791	
BC	31,58	1	31,58	2,46	0,1609	
A ²	2426,07	1	2426,07	188,78	< 0,0001	
B ²	77,82	1	77,82	6,06	0,0434	
C ²	77,82	1	77,82	6,06	0,0434	
Kalıntı	89,96	7	12,85			
Uyum Eksikliği	40,27	3	13,42	1,08	0,4524	Anlamlı
Hata	49,69	4	12,42			
Toplam	4543,07	16				

$R^2 = 0,9802$; Düzeltilmiş $R^2 = 0,9547$; Yeterli Kesinlik = 17,102 (>4)

Benzer şekilde GOFeZB için Tablo 4.6'da gösterildiği gibi ikinci dereceden model için elde edilen regresyon değeri 0,9855 düzeyinde anlamlıdır. Düzeltilmiş R^2 değeri olan 0,9669 arsenik giderimi için yaklaşık %96'lık toplam varyasyonun bağımsız değişkenlere dayandırıldığını ve toplam varyasyonun yaklaşık %4'ünün model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. Buradaki 22,346 yeterli kesinlik değeri ise modelin uygunluğunu göstermektedir.

Tablo 4.6: GOFeZB ile arsenik adsorpsiyonundaki ANOVA sonuçları.

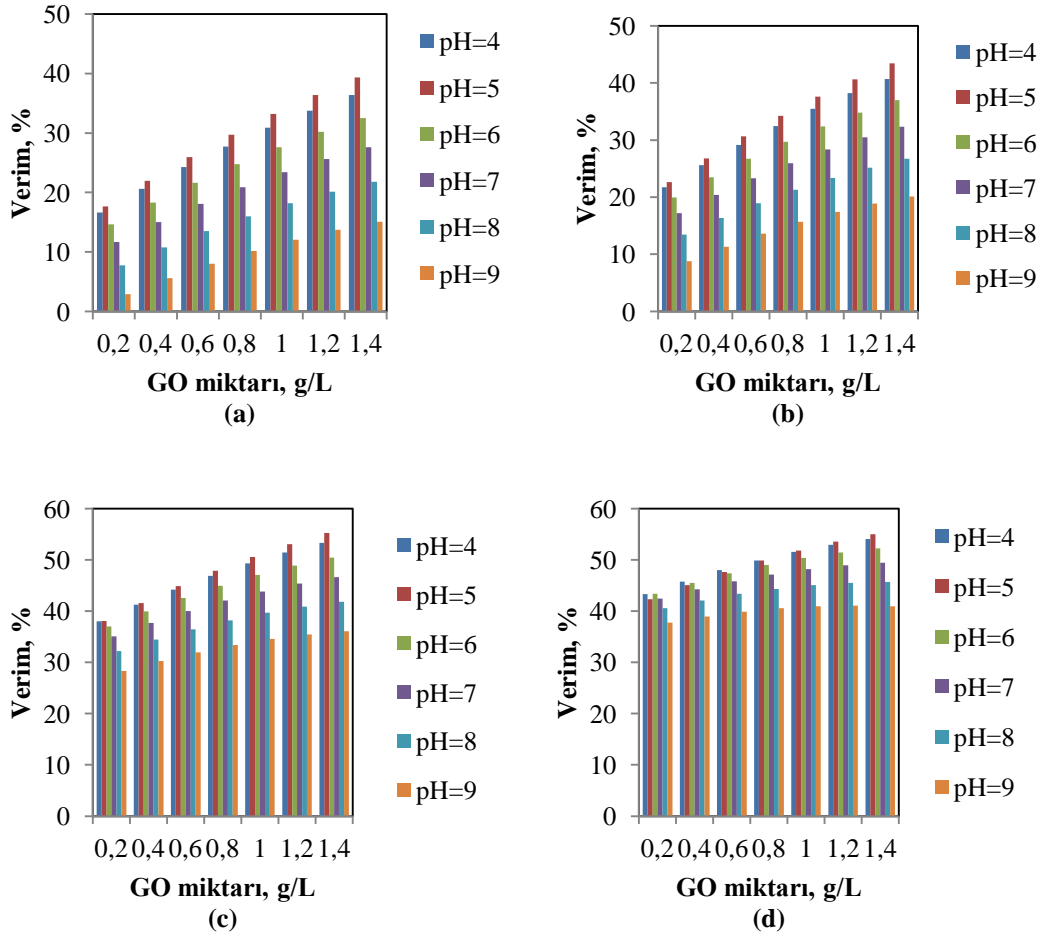
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	1761,46	9	195,72	53,00	< 0,0001	Anlamlı
A-pH	22,34	1	22,34	6,05	0,0435	
B-m	1063,07	1	1063,07	287,88	< 0,0001	
C-C	53,72	1	53,72	14,55	0,0066	
AB	0,14	1	0,14	0,037	0,8528	
AC	2,54	1	2,54	0,69	0,4339	
BC	97,61	1	97,61	26,43	0,0013	
A ²	78,28	1	78,28	21,20	0,0025	
B ²	396,92	1	396,92	107,49	< 0,0001	
C ²	12,77	1	12,77	3,46	0,1052	
Kalıntı	25,85	7	3,69			
Uyum Eksikliği	20,00	3	6,67	4,55	0,0886	Anlamlı
Hata	5,85	4	1,46			
Toplam	1787,31	16				

$R^2 = 0,9855$; Düzeltilmiş $R^2 = 0,9669$; Yeterli Kesinlik = 22,346 (>4)

4.1.3 pH Değişiminin Arsenik Giderim Verimine Etkisi

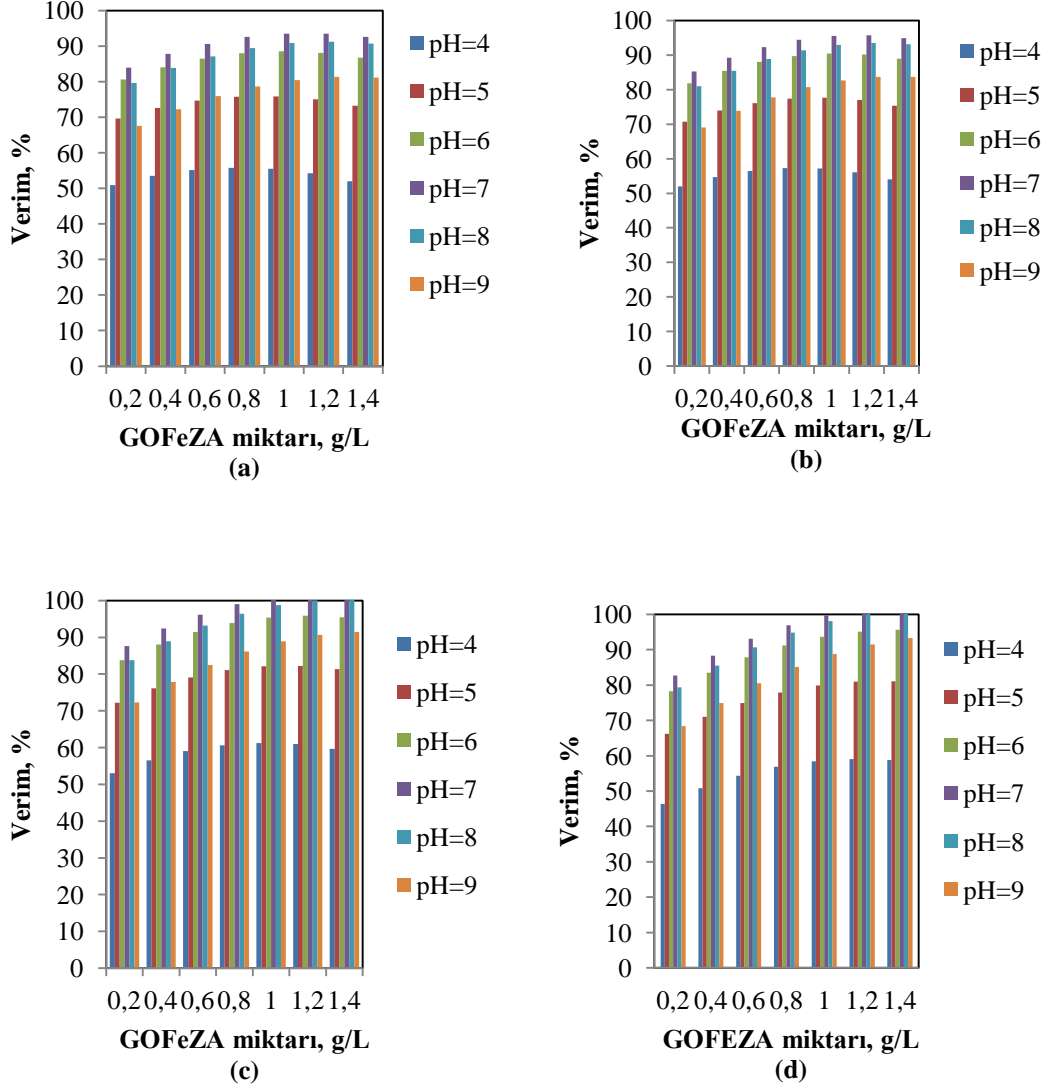
Arsenik giderme verimi üzerine pH değişiminin etkisini belirlemek amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Şekil 4.2(a-d), 10, 100, 500 ve 1000 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde kullanılan GO miktarı ile arsenik giderme veriminin değişimini göstermektedir. Çalışılan 4 farklı başlangıç arsenik konsantrasyonunda da, kullanılan GO miktarı ile arsenik gideriminin asidik koşullarda daha etkili olduğu görülmüş ve maksimum arsenik giderme veriminin gerçekleştiği pH değeri 5 olarak bulunmuştur.

Şekil 1.1’de gösterildiği gibi pH değerinin 6,9’dan daha düşük olduğu durumlarda baskın olan As(V) türü negatif yüklüdür ($H_2AsO_4^-$). Asidik pH koşullarında GO yüzeyi pozitif yükleneceğinden dolayı, negatif yüklü arsenat türünü elektrostatik olarak çekme kuvveti daha çok olduğundan, asidik koşullarda daha iyi verim elde edilmiştir.



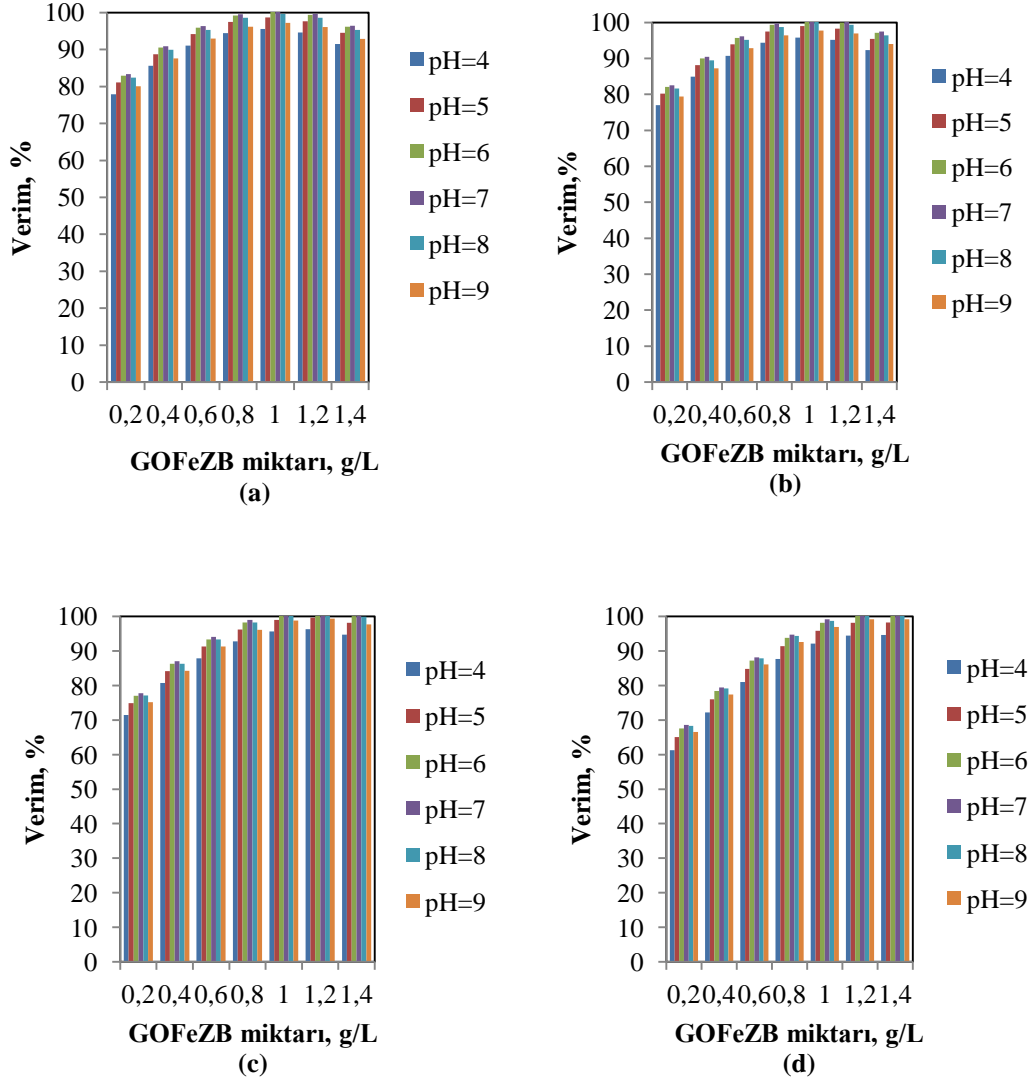
Şekil 4.2: Farklı pH’da GO ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.

GOFeZA bileşimi için, 10, 100, 500 ve 1000 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonlarında, arsenik giderimi 6 - 8 pH aralığında daha verimli bir şekilde gerçekleşmiş ve maksimum arsenik giderme verimi pH 7’de elde edilmiştir. Daha asidik ve daha alkali pH değerlerinde arsenik giderme verimi azalmıştır.



Şekil 4.3: Farklı pH'da GOFeZA ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.

Son olarak GOFeZB bileşimi için de GOFeZA bileşimi ile benzer şekilde, çalışılan 4 farklı başlangıç arsenik konsantrasyonunda, arsenik giderme veriminin pH değeri 7'ye kadar artış gösterdiği daha sonra azalmaya başladığı gözlenmiştir. Maksimum arsenik giderme verimi pH 7'de elde edilmiştir.



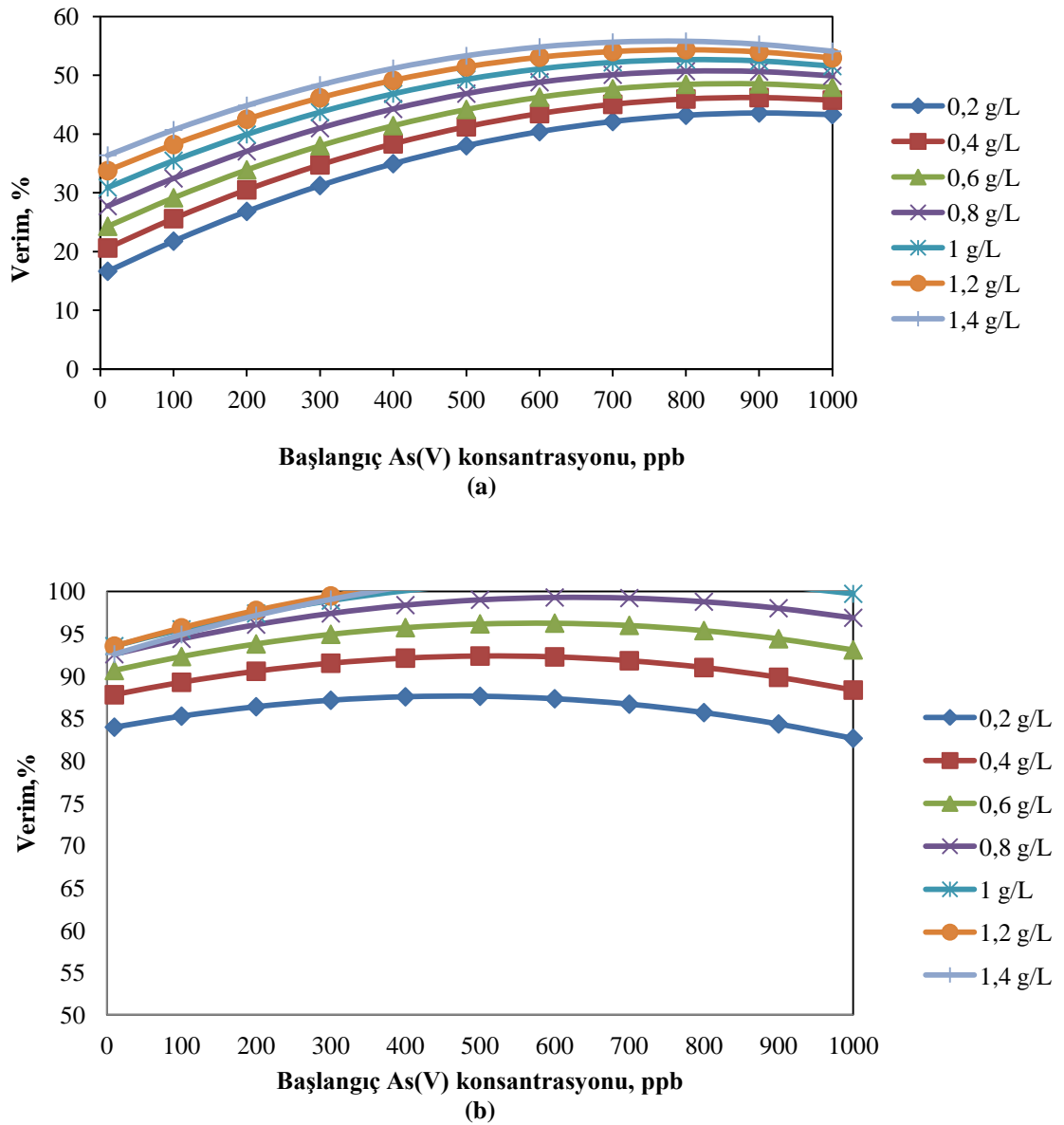
Şekil4.4: Farklı pH'da GOFeZB ile As(V) gideriminin etkisi; a) 10 ppb, b) 100 ppb, c) 500 ppb, d) 1000 ppb.

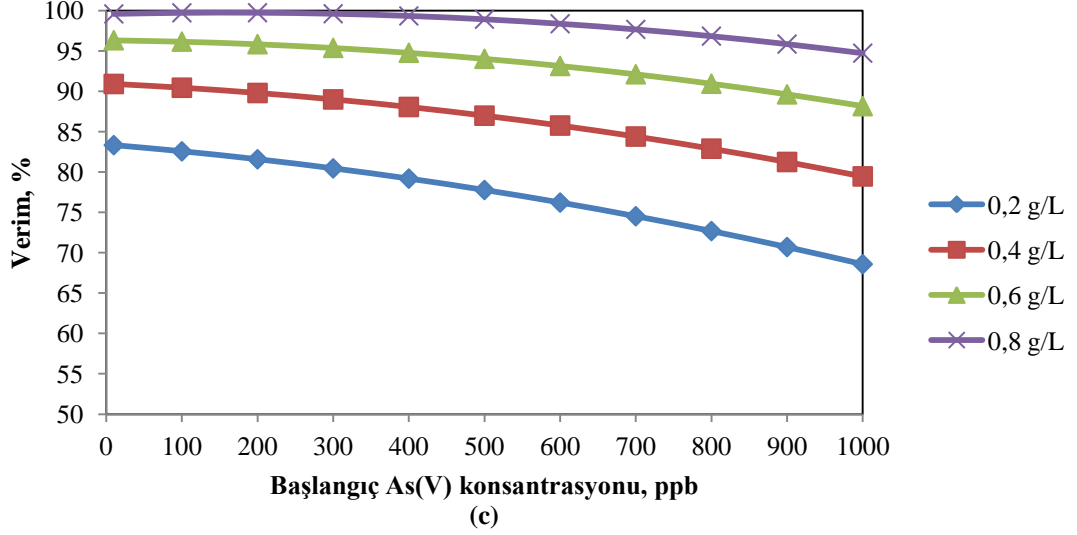
pH değerinin 6 - 9 aralığında olması durumunda Şekil 1.1'de görüldüğü gibi baskın arsenat türleri (-1) ve (-2) değerlidir. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin yüzeyleri ise hem pH şartlarında hem de zeolitin (+3) yüklü demirle bağlı olmasından dolayı negatif yüklü arsenat türlerinin nötral pH değerlerinde daha yüksek bir verimle sudan uzaklaştırmaktadır.

pH değerinin arsenik giderme verimliliğinde belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te de görüldüğü gibi çalışılan 4 farklı arsenik konsantrasyonunda da; optimum pH değeri GO için 5, GOFeZA ve GOFeZB için ise 7 olarak belirlenmiştir.

4.1.4 Adsorban Madde Miktarı ve Başlangıç As(V) Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi sonuçlarına göre maksimum arsenik giderim verimini sağlayan optimum pH değeri GO için 5, GOFeZA ve GOFeZB için ise 7 olarak bulunmuştur. Şekil 4.5(a-c)'te optimum pH değerlerinde farklı başlangıç As(V) konsantrasyonları ve farklı GO, GOFeZA ve GOFeZB miktarlarının arsenik giderme verimine etkisi gösterilmiştir.





Şekil 4.5: Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonları ile adsorban madde miktarlarının As(V) giderme verimi üzerine etkisi; a) GO (pH=5), b) GOFeZA (pH=7), c) GOFeZB (pH=7).

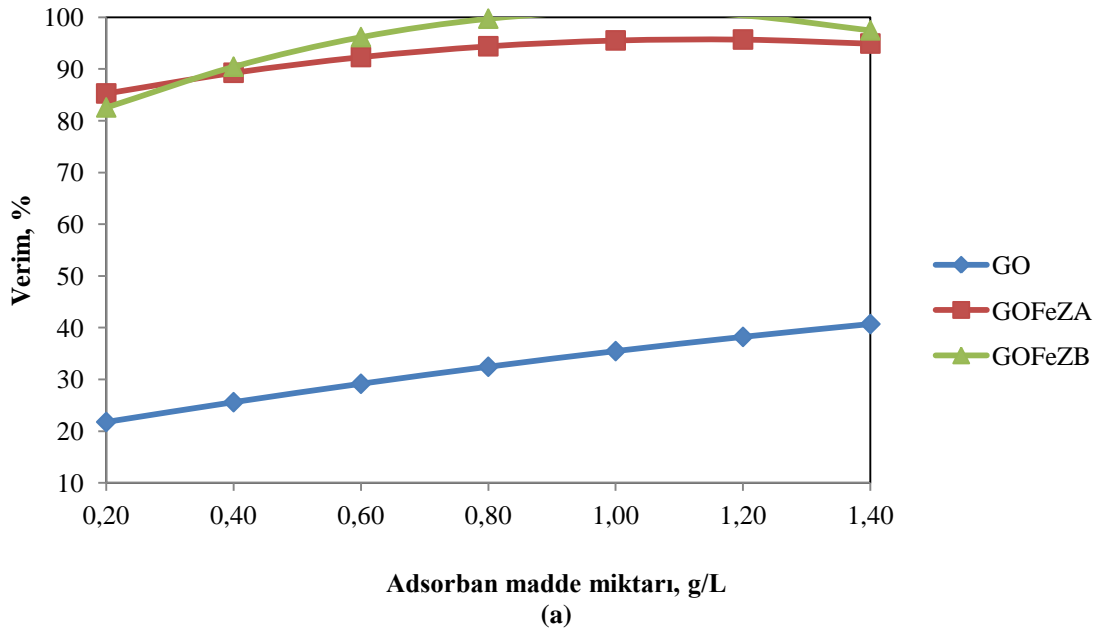
Adsorban madde miktarı, arsenik giderme seviyesinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Bu çalışmada, adsorban madde ilavesindeki artışın, arsenik gideriminde de önemli bir artışa yol açtığı tespit edilmiştir. Adsorban madde dozu arttıkça, arsenik adsorpsiyonu için daha büyük bir yüzey alanı oluşmakta ve sulu çözelti içerisinde daha düşük bir arsenik konsantrasyonu kalmasına neden olmaktadır (Wickramasinghe ve diğ. 2004). Ancak GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddelerinin belirli bir dozun üzerinde kullanılması, arseniğin adsorpsiyon ile gideriminde önemli bir artış sağlamamıştır. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin 0,80 g/L'den yüksek miktarları arsenik giderim veriminde önemli bir değişime neden olmamıştır. GO için ise maksimum adsorban madde miktarında maksimum verim elde edilmiştir.

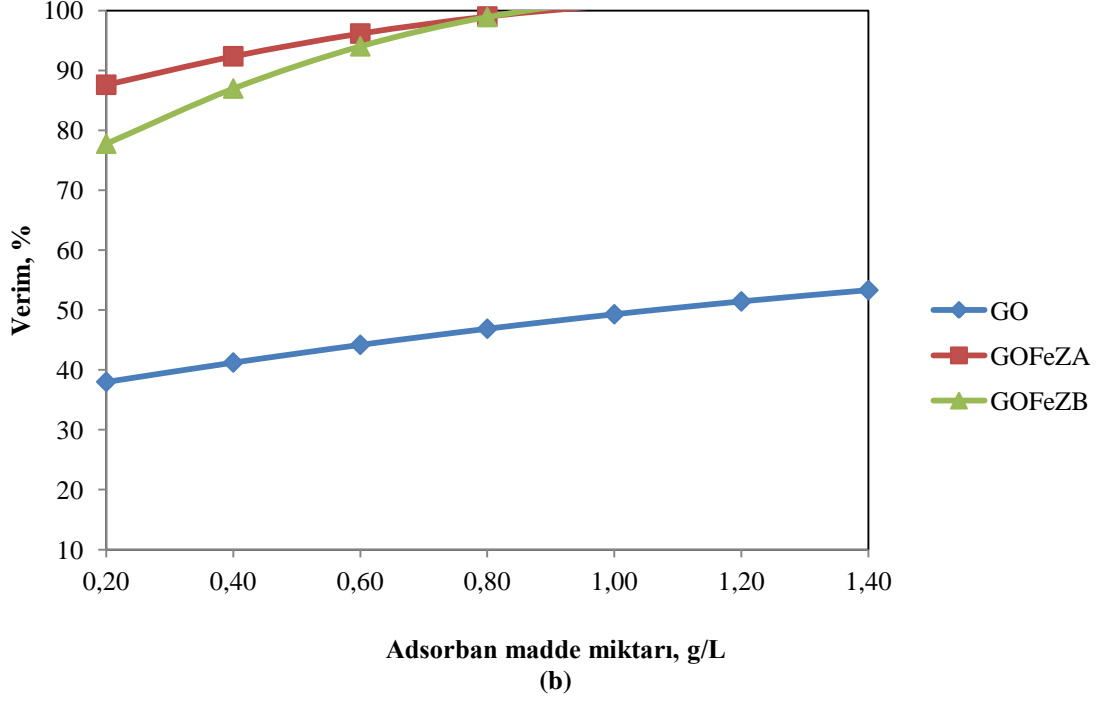
10, 100, 500 ve 1000 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonları için, optimum pH ve optimum adsorban madde miktarında elde edilen en yüksek arsenik giderme verimleri Tablo 4.7'de gösterilmiştir. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin GO materyaline göre sulardan As(V) gideriminde çok daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca düşük başlangıç arsenik konsantrasyonlarında GOFeZB materyali ile daha yüksek verim elde edilebilmiştir.

Tablo 4.7: Optimum pH ve adsorban madde miktarlarında elde edilen maksimum As(V) giderme verimleri.

Adsorban Madde	Optimum pH	Başlangıç As(V) Konsantrasyonu, ppb							
		10		100		500		1000	
		Miktar g/L	Verim %	Miktar g/L	Verim %	Miktar g/L	Verim %	Miktar g/L	Verim %
GO	5	1,34	35,64	1,40	40,68	1,40	53,30	1,40	54,06
GOFeZA	7	1,08	93,64	1,14	95,73	0,85	99,60	1,08	100,00
GOFeZB	7	0,85	100,00	0,99	100,00	1,6	100,00	1,29	100,00

İçme sularından arseniğin uzaklaştırılmasında en etkili ve ekonomik adsorban madde tipinin belirlenmesi için, farklı adsorban maddeler için elde edilen verim sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.6(a-b)'da 100 ppb ve 500 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonlarında ve adsorban maddeler için belirlenen optimum pH değerinde; adsorban madde miktarı ile arsenik giderme veriminin değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü üzere GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin arsenik giderme verimi GO materyaline göre oldukça yüksektir. Bu nedenle adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları sadece GOFeZA ve GOFeZB materyalleri için gerçekleştirilmiştir.





Şekil 4.6: Farklı adsorban madde miktarlarının optimum pH ve başlangıç arsenik konsantrasyonunun arsenik giderim verimlerinin karşılaştırılması; a) 100 ppb, b) 500 ppb.

4.1.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen kirletici madde miktarı ile kullanılan adsorban madde miktarı arasında sabit bir sıcaklıkta belirlenen ilişkiyi ifade etmektedir. GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Freundlich denklemi, birçok adsorpsiyon verisini doğru bir şekilde tanımlayan ampirik bir denklemdir. Denklemün üstel ve doğrusal formu aşağıda verilmiştir.

Üstel formu

$$\frac{X}{M} = K_f C_e^{1/n}$$

Doğrusal formu

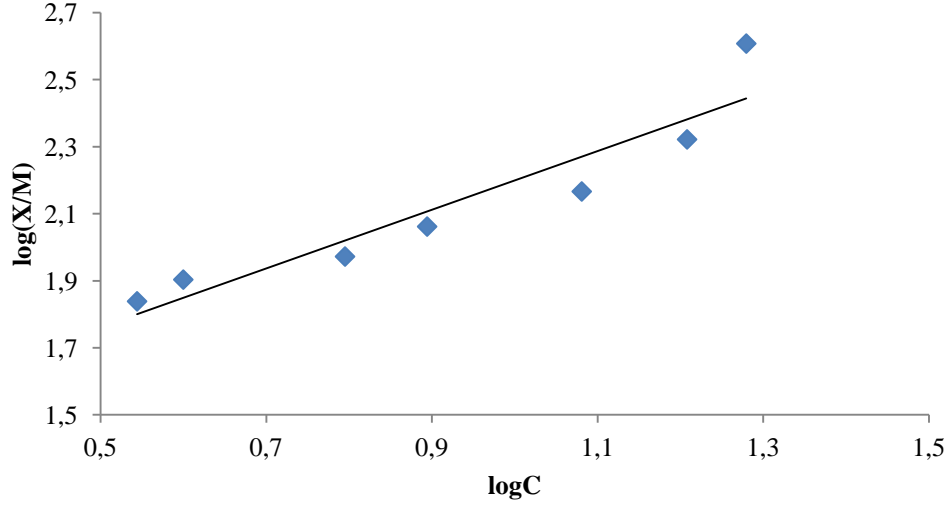
$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + 1/n \times \log C_e$$

Burada X/M , g adsorban madde miktarı başına adsorbe edilen μg arsenik miktarını, K_f Freundlich sabitini, $1/n$ adsorpsiyon gücünü gösteren sabiti ve C_e ise giderim sonrası ölçülen arsenik konsantrasyonunu göstermektedir. K_f sabiti, esas olarak adsorban maddenin adsorbe ettiği arsenik kapasitesi ile ilgilidir. Daha büyük K_f değerleri, daha büyük adsorpsiyon kapasiteleri anlamına gelir. $1/n$ sabiti, adsorpsiyon kuvvetinin bir fonksiyonudur. $1/n$ 'nin daha büyük değerleri, X/M değerinde C_e 'deki küçük değişiklikler büyük değişiklikleri ortaya çıkardığından, adsorpsiyon bağıının zayıf olduğu anlamına gelmektedir.

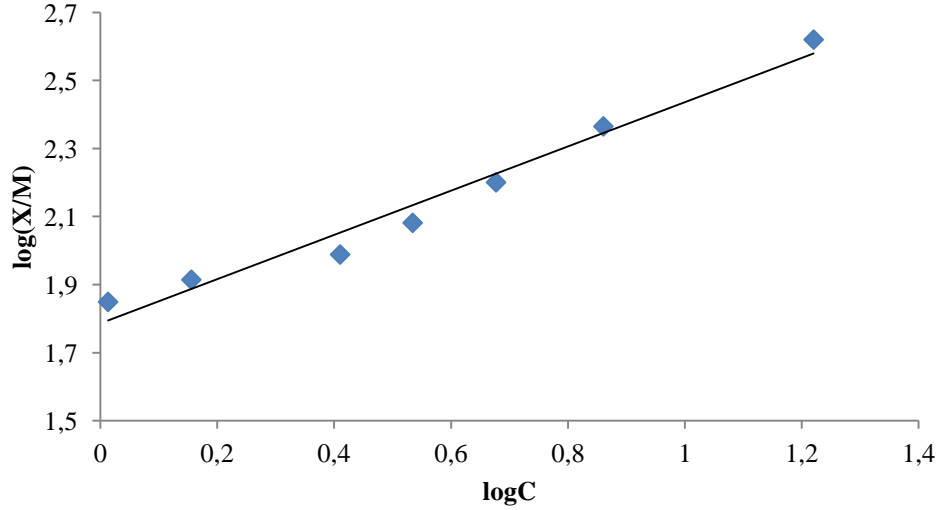
Tablo 4.8'de özetlenen sonuçlar, GOFeZB için K_f sabitinin GOFeZA'dan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu nedenle GOFeZB daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. GOFeZB üzerine As(V) adsorpsiyonu en yüksek $1/n$ sabitine sahiptir, bu da As(V) iyonu ile adsorban madde arasındaki adsorpsiyon bağıının güçlü olduğu anlamına gelir. Freundlich izotermi için R^2 değeri, GOFeZA ve GOFeZB için sırasıyla 0,8846 ve 0,9704 olarak bulunmuştur ve bu da mükemmel bir gözlem veri uyumu olduğunu göstermektedir. GOFeZB üzerine As(V) adsorpsiyonu Freundlich izotermine uygun olarak bulunmuştur. Şekil 4.7 ve 4.8'de sırasıyla GOFeZA ve GOFeZB için Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.8: GOFeZA ve GOFeZB materyallerinde arsenik adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir sabitleri.

Adsorban Madde	Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	K_f	$1/n$	R^2	Q_{max}	k	R^2
GOFeZA	21,06	0,8755	0,8846	476,19	0,047	0,9225
GOFeZB	61,17	0,6498	0,9704	294,11	0,279	0,8963



Şekil 4.7: GOFeZA için doğrusal formda Freundlich izotermi.



Şekil 4.8: GOFeZB için doğrusal formda Freundlich izotermi.

Langmuir izotermi; arsenik adsorpsiyonu için sınırlı bir alan olduğunu, monomoleküler bir tabakada arsenik adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun geri dönüşümlü olduğu ve dengenin sağlandığını göstermektedir. Langmuir izoterm denkleminin üstel ve doğrusal formu aşağıda verilmiştir.

Üstel form

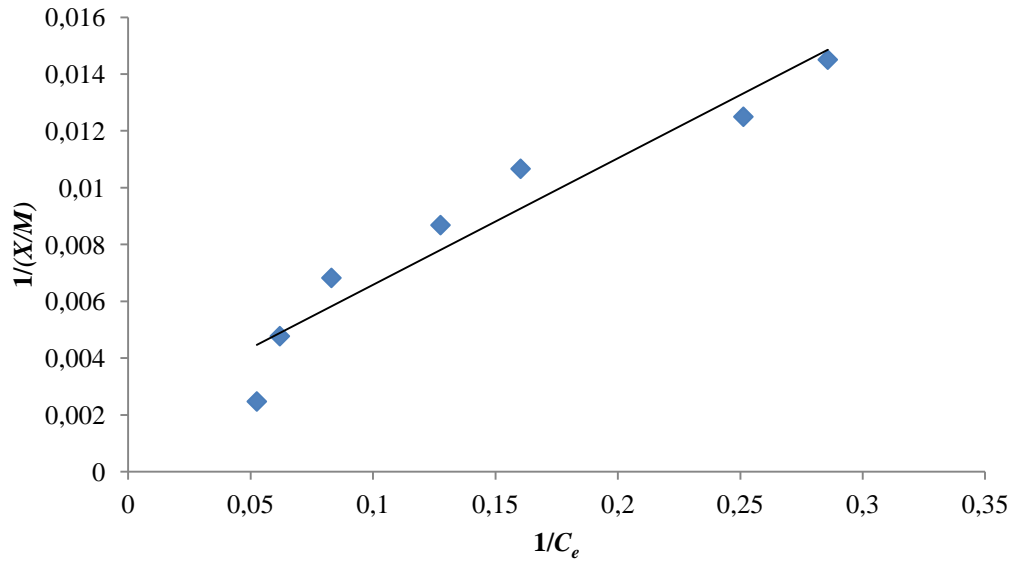
$$\frac{X}{M} = \frac{Q_{\max} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e}$$

Doğrusal form

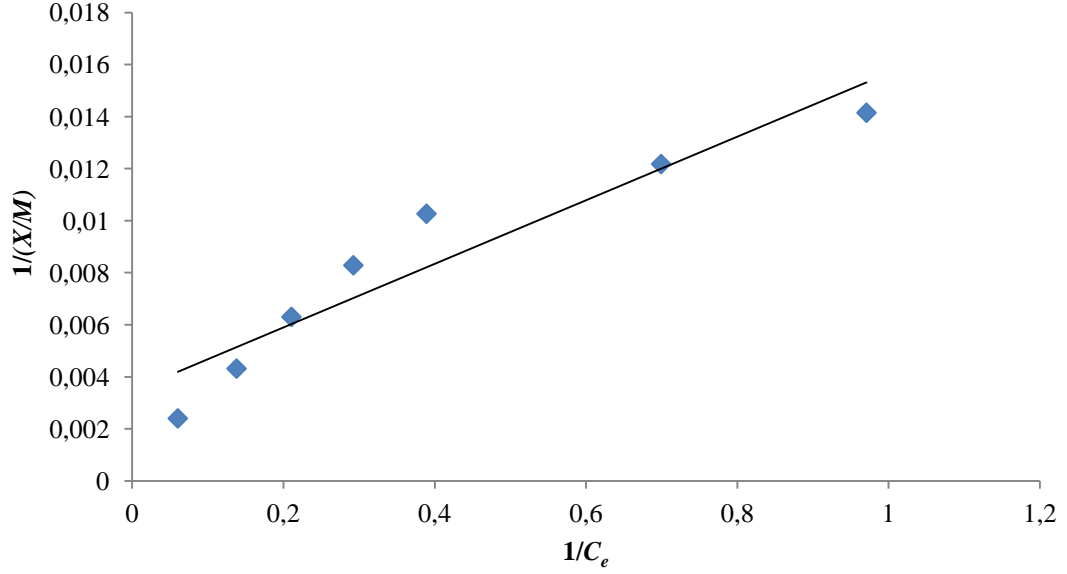
$$\frac{M}{X} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \times k} \times \frac{1}{C_e}$$

Burada, Q_{\max} Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini ve k ise Langmuir katsayısını ifade etmektedir.

Langmuir izotermi için R^2 değeri, GOFeZA ve GOFeZB için mükemmel bir veri gözlemlene uyumu göstermiş ve sırasıyla 0,9225 ve 0,8963 olarak bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.8'de özetlenmiş olup GOFeZA ve GOFeZB için $1/(X/M)$ ve $1/C_e$ 'nin doğrusal grafikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. GOFeZA üzerine As(V) adsorpsiyonu ile elde edilen daha yüksek R^2 değerinden dolayı Langmuir izotermine uygundur.



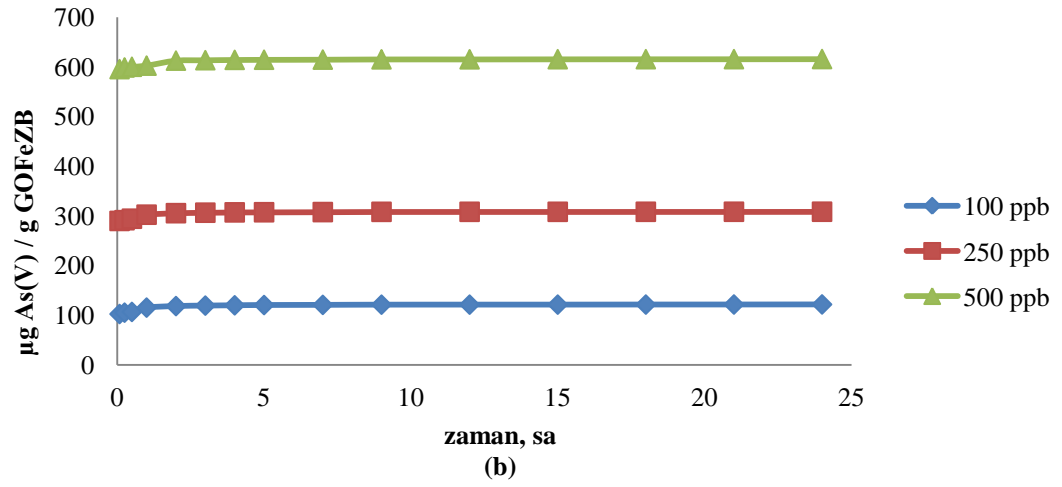
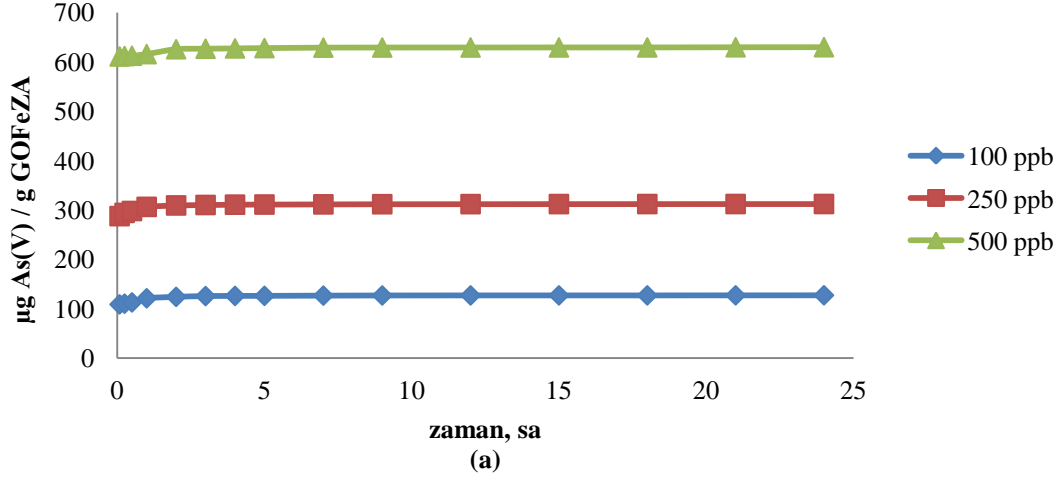
Şekil 4.9: GOFeZA için doğrusal formda Langmuir izotermi.



Şekil 4.10: GOFeZB için doğrusal formda Langmuir izotermi.

4.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Yapılan çalışmada, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri ile arsenik adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için iki önemli kinetik model kullanılmıştır. Arseniğin maksimum adsorpsiyonu için kinetiğin bilinmesi ve dengeleme süresinin belirlenmesi için, GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin arsenik adsorpsiyonları, başlangıç arsenik konsantrasyonunun ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11(a-b)'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi ilk aşamada adsorplanma oranı hızlı gerçekleşmiştir. GOFeZA ve GOFeZB için 180 dakika sonrasında adsorpsiyonun sabit hale gelerek denge zamanına ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.11: Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarında adsorpsiyon süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi; a) GOFeZA, b) GOFeZB.

Başlangıç arsenik konsantrasyonunun denge süresi üzerindeki etkisi, 100 ppb, 250 ppb ve 500 ppb olacak şekilde üç farklı başlangıç arsenik konsantrasyonunda incelenmiştir. Başlangıç arsenik konsantrasyonunun artışıyla birlikte denge anında adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermektedir. Bu durum başlangıç konsantrasyonunun, kullanılan adsorban madde üzerine arsenik adsorpsiyonunda önemli olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon veriminin tanımlanmasında önemli bir özelliktir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için farklı derecelerdeki karmaşıklıkta modeller belirlenmiştir (Bhatti ve diğ. 2009). Kesikli adsorpsiyon proseslerinin tasarımı için adsorpsiyon hızının bilinmesi gerekmektedir. Tam ölçekli sistemlerin optimum çalışma parametrelerinin

belirlenmesi için ise kirletici maddenin su içerisinde uzaklaştırılmasındaki kinetiğinin bilinmesi önemlidir (Tuzen ve diğ. 2009). Arseniğin GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin üzerindeki adsorpsiyon oranını ve kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır.

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik için aşağıdaki denklem kullanılmaktadır (Ho ve McKay 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2$$

Burada; q_e ve q_t sırasıyla, dengede ve t zamanda adsorplanan arsenik miktarlarını, t zamanı (dak) ve K_1 ise hız sabitini (dak^{-1}) göstermektedir. $t = t$ ve $qt = q_e$ sınır koşullarında her iki tarafın integralinin alınması durumunda aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

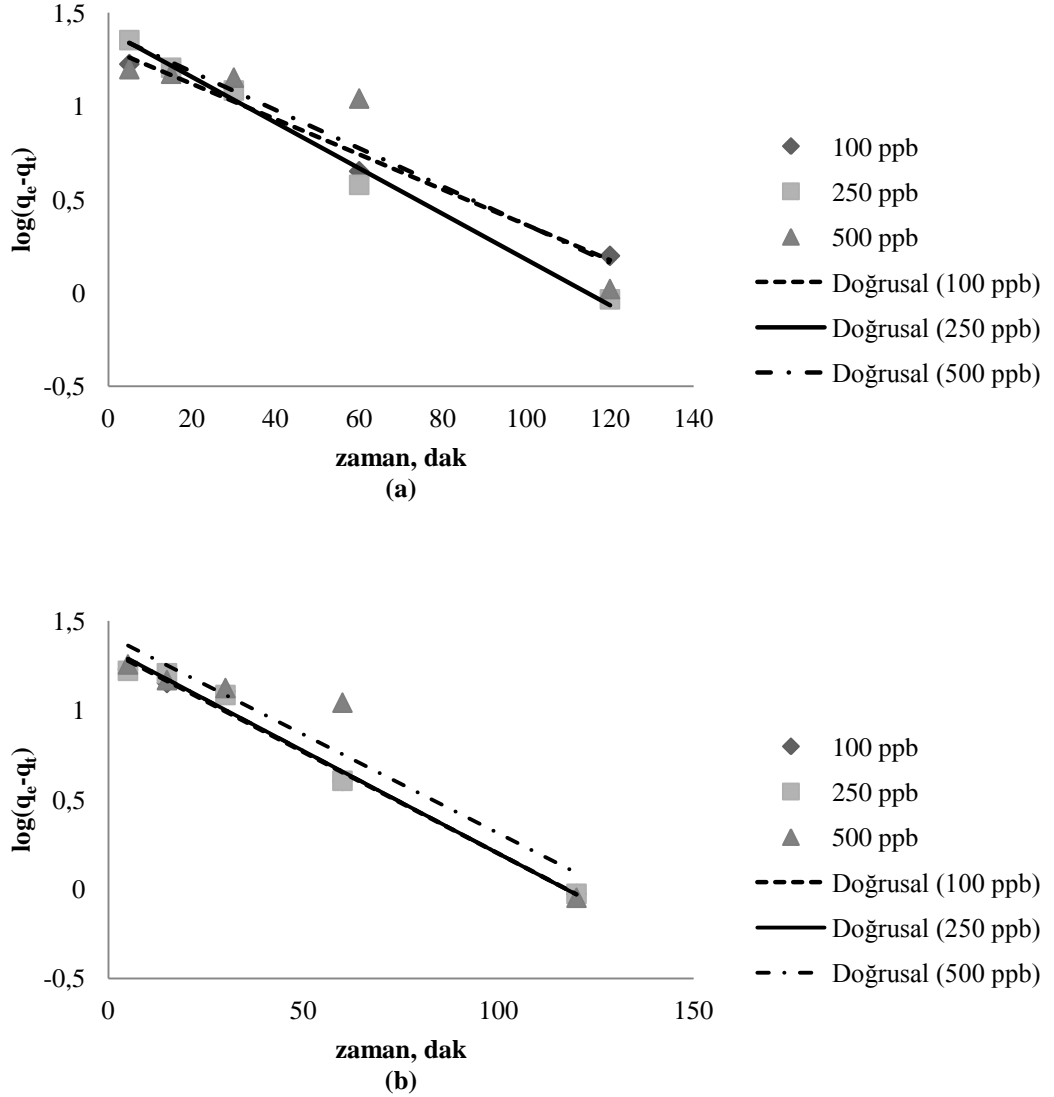
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

Çeşitli başlangıç arsenik konsantrasyonları için, yalancı birinci dereceden hız sabiti (K_1) ve dengede adsorbe edilen hesaplanmış arsenik miktarı (q_e (hesaplanan)) korelasyon katsayıları ile Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: GOFeZA ve GOFeZB üzerine arseniğin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik parametreleri.

C (ppb)	q_e (den) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli		
		K_1 (dak^{-1})	q_e (hes) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
GOFeZA				
100	125,605	0,0318	20,300	0,9781
250	310,106	0,0421	25,050	0,9910
500	626,655	0,0415	24,451	0,8835
GOFeZB				
100	119,025	0,0357	21,612	0,9846
250	306,128	0,0411	22,126	0,9865
500	613,268	0,0431	26,056	0,8955

İncelenen başlangıç konsantrasyonları için, hız sabiti (K_1) ve teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_e(hes)$), t 'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ doğrusunun sırasıyla eğimi ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak hesaplanmış ve GOFeZA ve GOFeZB için grafikler Şekil 4.12(a-b)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Arsenik adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model a)GOFeZA, b)GOFeZB.

Çalışılan tüm konsantrasyonlarda birinci dereceden kinetik model için R^2 değerleri oldukça düşük bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetik model için deneysel olarak bulunan $q_e(den)$ değerleri hesaplanan teorik $q_e(hes)$ değerleri ile Tablo 4.9'da görüldüğü gibi çok fazla uyumlu değildir. Bu sonuçlar, yalancı birinci dereceden kinetik modelin GOFeZA ve GOFeZB materyalleri ile arsenik adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada yeterli olmadığını göstermektedir. Tablo

4.9'da görüldüğü gibi başlangıç arsenik konsantrasyonunun değişmesi ile hız sabiti değerlerinde önemli bir değişim oluşmamıştır. Bu modelin korelasyon katsayıları değerleri iyi bir uyum sağlamadığını gösterse de, denge zamanında adsorbe edilen arsenik miktarı hesaplanan $q_e(hes)$, GOFeZA için 250 ve 500 ppb başlangıç arsenik konsantrasyon değerinde ve GOFeZB için ise 500 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonunda maksimum seviyede olduğu görülmüştür.

En çok kullanılan diğer bir kinetik model olan, yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki denklemle tanımlanmaktadır (Ho ve McKay 1999):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

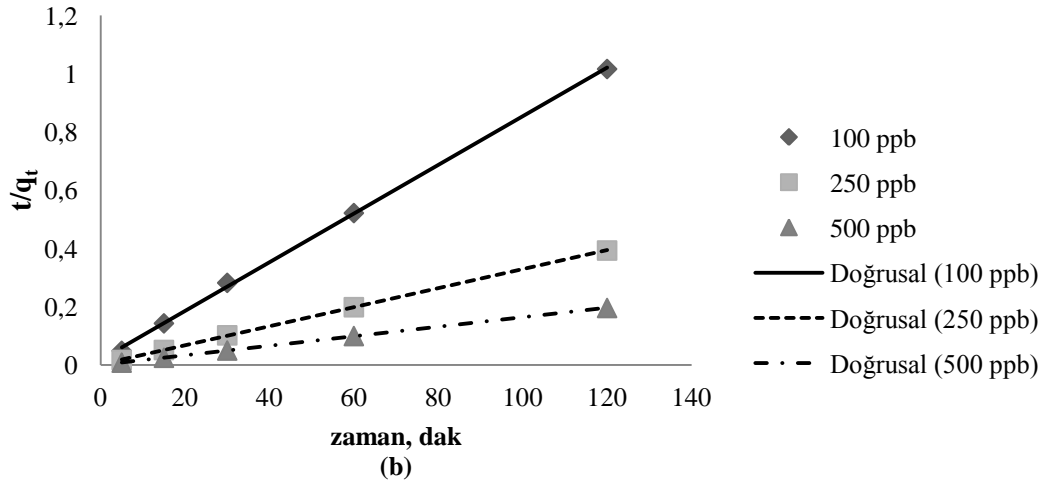
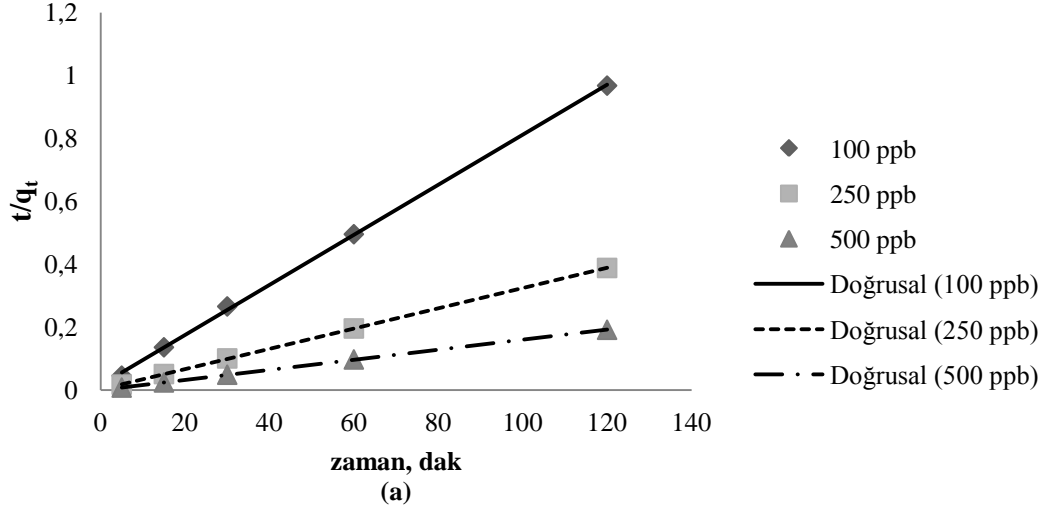
Denklemin doğrusal formu:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Burada, q_e ve q_t aynı anlama sahiptir, K_2 yalancı ikinci dereceden kinetik için hız sabitidir. GOFeZA ve GOFeZB için t 'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.13(a-b)'de gösterilmiştir. $q_e(hes)$ ve K_2 değerleri sırasıyla doğrunun eğim ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak belirlenmiş ve Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10: GOFeZA ve GOFeZB üzerine arseniğin adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri.

C (ppb)	q_e (den) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		
		K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (hes) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
GOFeZA				
100	125,605	0,0040	125,00	0,9996
250	310,106	0,0038	312,50	0,9999
500	626,655	0,0032	625,00	0,9999
GOFeZB				
100	119,025	0,0037	120,48	0,9995
250	306,128	0,0042	303,03	0,9999
500	613,268	0,0032	625,00	0,9999



Şekil 4.13: Arsenik adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model a)GOFeZA, b)GOFeZB.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model denkleminde R^2 değerleri GOFeZA için 0,9996-0,9999 aralığında GOFeZB için ise 0,9995-0,9999 aralığında belirlenmiştir. Modelde teorik $q_e(hes)$ değerleri ile deneysel $q_e(den)$ değerleri birbirleriyle oldukça benzerdir. Tablo 4.9 ve 4.10'daki gösterildiği gibi, R^2 değerleri yalancı birinci dereceden kinetik model ile belirlenen değerlerden daha yüksektir. Dolayısıyla, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, GOFeZA ve GOFeZB ile arsenik adsorpsiyonu için oldukça iyi korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır. $q_e(hes)$ değerlerine göre, GOFeZA sulu çözeltilerden en yüksek miktarda arseniği adsorbe etmektedir. Yalancı ikinci dereceden model için hız sabitini gösteren K_2 değerinin ise, GOFeZA için 100 ppb ve GOFeZB için 250 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonunda en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.

4.1.7 Elde Edilen Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Tablo 4.11’de GO ve zeolit materyallerinin farklı modifikasyonları ile elde edilen adsorban maddelerinin karşılaştırılması verilmiştir. Yapılan çalışmalarda optimum pH değerlerinin nötr seviyede, denge zamanlarının 30 dak - 18 saat arasında olduğu ve adsorpsiyon kapasitelerinin ise 0,029 - 124,69 mg/g arasında değiştiği görülmektedir. Yapılan tez çalışması ile elde edilen sonuçlarda, GO, GOfEZA ve GOfEzB materyallerinin arsenik giderimindeki diğer çalışmalarla rekabet edebileceğini göstermektedir.

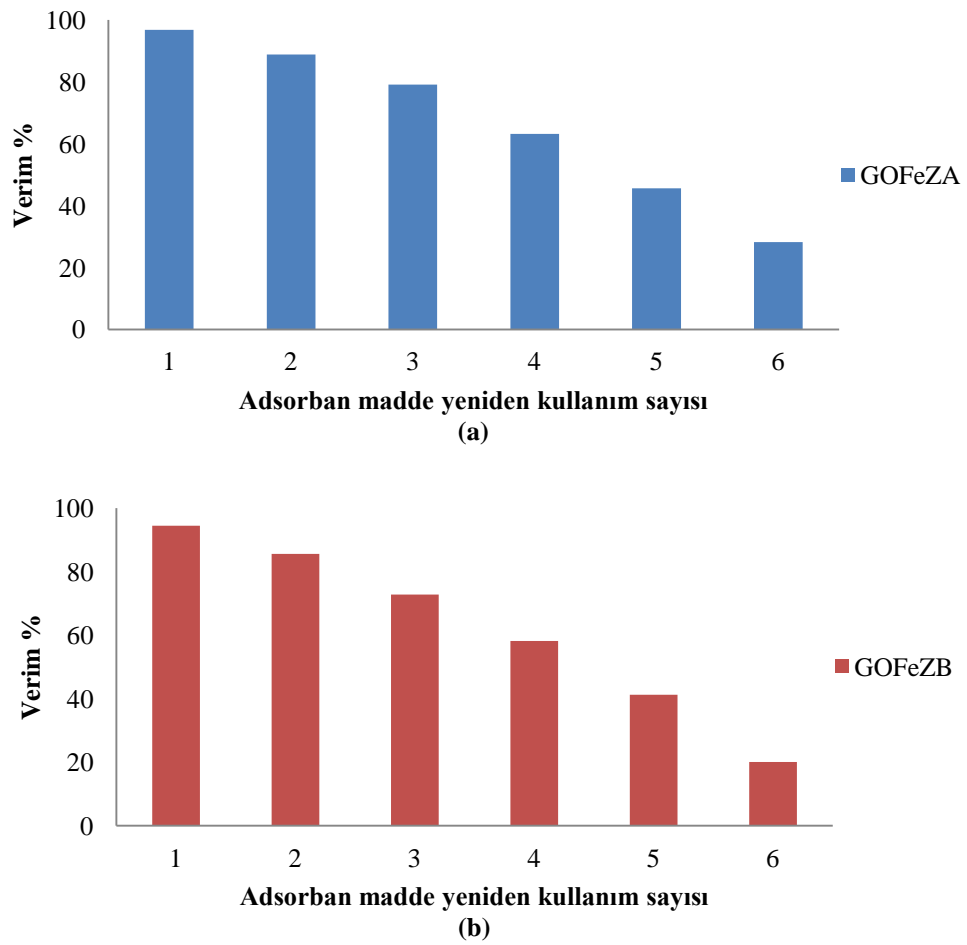
Tablo4.11: Farklı adsorban türlerinin arsenik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Adsorban Madde	pH	Denge Zamanı	Başlangıç As Kons.	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
CMGO (chitosan-manyetik - GO birleşimi)	7,3	240 dak	10 mg/L	45 mg/g	Sherlala ve diğ. (2019)
GO-CuFe ₂ O ₄ materyali	7	180 dak	10 mg/L	124,69 mg/g	Wu ve diğ. (2018)
ZRGO materyali (zeolit ile RGO birleşimi)	8	30 dak	0,1 mg/L	0,049 mg/g	Soni ve Shukla 2019
Klinoptilolit ile Fe modifikasyonu	2 - 6	18 saat	10000 mg/L	0,031 ± 0,007 mg/g	Velazquez-Peña ve diğ. (2019)
GO	5	180 dak	0,1 mg/L	0,040 mg/g	Tez çalışması
GOfEZA	7	180 dak	0,1 mg/L	0,125 mg/g	Tez çalışması
GOfEzB	7	180 dak	0,1 mg/L	0,119 mg/g	Tez çalışması

4.1.8 Adsorban Maddelerin Rejenerasyonu

Adsorpsiyon prosesinde, adsorban maddelerin desorpsiyon sonrasında tekrar kullanılması su arıtımında önemli bir süreçtir. GOfEZA ve GOfEzB materyalleri pH

7 değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, her arsenik adsorpsiyon deneyi sonrasında, GOFeZA ve GOFeZB materyalleri 0,1 M NaOH kullanılarak rejenere edilmiş ve tekrar aynı arsenik içeriğine sahip sudan arsenik adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Şekil 4.14(a-b)'de rejenere edilmiş GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin tekrar kullanım sayısı ile arsenik giderme verimliliğindeki değişim gösterilmektedir. Elde edilen arsenik giderme verimleri ilk desorpsiyon sonrasında GOFeZA için % 96,78 ve GOFeZB için % 94,42, 6 kez kullanım ile son desorpsiyon sonrasında ise GOFeZA için % 28,17 ve GOFeZB için % 20,05 olmuştur.



Şekil 4.14: Rejenere edilmiş materyallerin tekrar kullanım sayısı ile arsenik giderme verimliliğindeki değişim a)GOFeZA, b)GOFeZB.

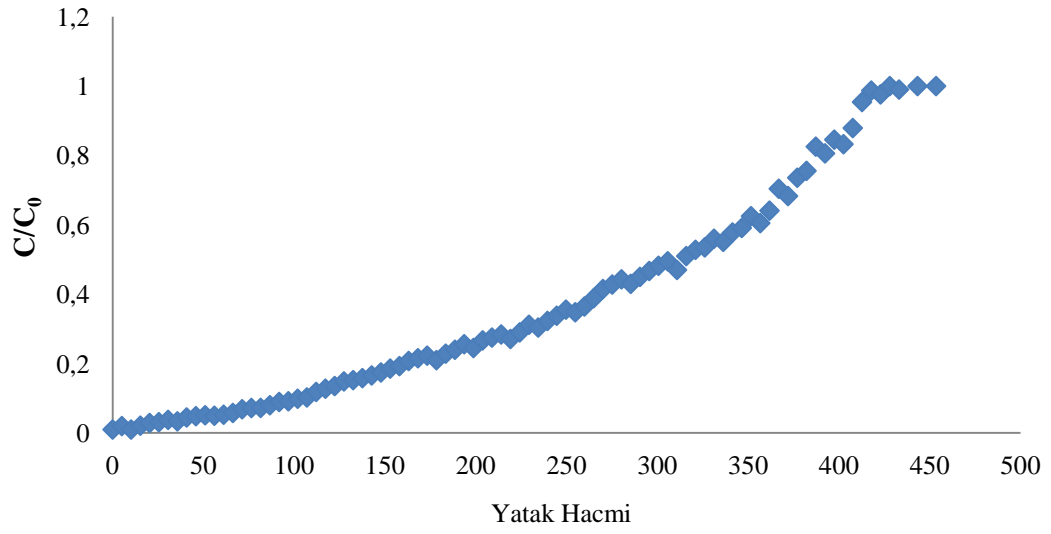
4.2 Sürekli Adsorpsiyon

4.2.1 Akış Hızının Etkisi

Sürekli adsorpsiyon deneylerinde adsorban madde olarak, kesikli adsorpsiyon deneylerinde en yüksek verimi sağlayan GOFeZA materyali kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarına dayanılarak, suyun pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır. Akış hızının sistemdeki etkisini bulmak için, akış hızı 1,5 - 2,0 mL/dak arasında değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Akış hızları, belirli bir süre için kolondan çıkış suyunun toplanması ve toplanan hacmin ölçülmesi ile kontrol edilmiştir. Belirlenen optimum işletme koşullarında akış hızının giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon veriminin daha düşük akış hızında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum daha düşük akış hızında, adsorban maddenin su ile temasının daha fazla olduğu ve dolayısıyla adsorban maddeye verimli bir şekilde tutunması için daha fazla zaman aldığı gerçeğiyle açıklanabilir. Burada arsenik gideriminin, akış oranındaki artışla azaldığı görülmüştür. Elde edilen verilerden optimum akış hızı 1,7 mL/dak olarak bulunmuştur.

4.2.2 Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi

GOFeZA'nın sürekli adsorpsiyondaki verimi arsenik çözeltilisinin sabit yataklı kolon reaktörden geçmesiyle incelenmiştir. Sabit yataklı kolon reaktörde GOFeZA ile muamele edilen yatak hacmi sayısına karşı C/C_0 değeri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. GOFeZA ile kolon doyumluğa ulaşmadan önce yaklaşık 460 yatak hacmi arseniğin gideriminin sağlanabildiği görülmüştür.



Şekil 4.15: Sabit yataklı kolon reaktörde GOFeZA ile arsenik giderimi.

Sürekli adsorpsiyon ile arsenik giderimi yapılan çalışmalar incelendiğinde, Wu ve diğ. (2018) tarafından 1000 ppb içeren arsenik çözeltisi ile yapılan çalışmada GO-CuFe₂O₄ materyali adsorban olarak kullanıldığında 100 yatak hacminde arsenik giderimi sağlandığı bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Arseniğin içme suyundan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması, GO, GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddeleri kullanılarak kesikli ve sürekli adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Klinoptilolit iyon değiştirme özelliğini geliştirmek amacıyla 0,1 M NaCl ve 0,1 M FeCl₃ ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Hummer yöntemiyle sentezlenen GO'nin adsorpsiyon özelliğini arttırmak için, modifiye edilmiş klinoptilolit ile ultrasonik işleme tabi tutularak yeni kompozit materyaller elde edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile gerçekleştirilen, adsorban madde olarak GO, GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin kullanıldığı sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyonunda; adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Arsenik giderim verimi, temas süresinin artmasıyla artmış ve GO, GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin maksimum arsenik giderimine ulaşması için gerekli denge süresinin 3 saat olduğu bulunmuştur.

Yapılan kesikli deneylerde pH, adsorban madde miktarı ve başlangıç arsenik konsantrasyonlarının arsenik giderim verimi üzerine etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminden faydalanarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda GO için optimum pH değeri 5, GOFeZA ve GOFeZB için ise optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Belirlenen pH değerlerinde optimum adsorban madde miktarı GO için 1 g/L, GOFeZA ve GOFeZB için 0,8 g/L olarak bulunmuştur. Bu noktalarda 100 ppb başlangıç arsenik konsantrasyonundaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri GO, GOFeZA ve GOFeZB için sırasıyla 40,68 µg/g, 125,605 µg/g, 119,05 µg/g'dır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu GOFeZA ve GOFeZB ile içme suyunda izin verilen maksimum kirletici seviyesinin altına düşürülebilmektedir. GOFeZB arsenik gideriminde oldukça etkili olmasına rağmen, sürekli adsorpsiyon deneylerinde, elde edilmesinde daha az kimyasal madde kullanımı dolayısıyla daha düşük maliyeti olan GOFeZA kullanılmıştır.

GOFeZA ve GOFeZB materyallerinin adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. GOFeZA materyalinin Freundlich izotermine ve GOFeZB materyalinin Langmuir izotermine uyumlu olduğu görülmüştür. GOFeZA ve GOFeZB materyalleri ile çalışılan tüm konsantrasyonlarda elde edilen birinci dereceden kinetik model için R^2 değerleri düşük bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden model için hesaplanan teorik $q_e(hes)$ değerleri, deneysel değerler $q_e(den)$ ile iyi bir uyum göstermemesi, yalancı birinci dereceden modelin arsenik adsorpsiyonunu tanımlamada yeterli olmadığını göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden model için R^2 değerleri GOFeZA için 0,9996 - 0,9999 aralığında GOFeZB için ise 0,9995 - 0,9999 aralığında belirlenmiştir ve teorik $q_e(hes)$ değerleri deneysel $q_e(den)$ değerleri birbirleriyle uyumlu bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, yalancı birinci dereceden modelin aksine, GOFeZA ve GOFeZB ile arsenik adsorpsiyonu için iyi bir korelasyon sağladığı sonucuna varılmıştır.

GOFeZA ve GOFeZB adsorban maddelerinin adsorpsiyondan sonra tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmalarıyla araştırılmıştır. GOFeZA ve GOFeZB materyalleri pH 7 değerinde iyi bir adsorpsiyon performansı gösterdiği için, desorpsiyon deneyleri bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen arsenik giderme verimleri ilk desorpsiyon sonrasında GOFeZA için % 96,78 ve GOFeZB için % 94,42, 6 kez kullanım ile son desorpsiyon sonrasında ise GOFeZA için % 28,17 ve GOFeZB için % 20,05 olmuştur.

Sürekli adsorpsiyon deneylerinde adsorban madde olarak, kesikli adsorpsiyon deneylerinde en yüksek verimi sağlayan GOFeZA materyali kullanılmıştır. Akış hızının sistemdeki etkisini bulmak için, akış hızı 1,5 – 2,0 mL/dak arasında değiştirilerek sürekli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Burada arsenik gideriminin, akış oranındaki artışla azaldığı görülmüştür. Elde edilen verilerden optimum akış hızı 1,7 mL/dak olarak bulunmuştur. GOFeZA ile kolon doygunluğa ulaşmadan önce 460 yatak hacmi arsenik içeren su artırılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Aboubaraka, A.E., Aboelfetoh, E.F. ve Ebeid, E.Z.M., “Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water”, *Chemosphere*, 181, 738-746, (2017).

Agharkar M., Kochrekar, S., Hidouri, S. ve Azeez, M.A., “Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: A review”, *Materials Research Bulletin*, 59, 323-328, (2014).

Ahmed, M.F., “An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India”, BUET-UNU International Workshop Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water Dhaka, Bangladesh, 2001.

Akın, İ., “Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2010).

Aksoy N., Şimşek C., ve Gunduz O., “Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balçova, Turkey”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 13-28, (2009).

Altaş, L., Işık, M., ve Kavurmacı, M., “Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey”, *Journal of Environmental Management*, 92, 2182-2192, (2011).

Arbuzov, A.A., Tarasov, B.P. ve Muradyan, V.E., “Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide”, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Sumy State Unive, Sumy, Ukraine, (2012).

Bayram, Ö., İğman, E. ve Şimşek, Ö., “CVD ve PECVD Tekniği Kullanılarak Bakır Folyolar Üzerinde Grafen Nanoyapıların Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu”, *ÖHÜ Müh. Bilim. Derg.*, 8(2), 1126-1134, (2019).

Bedeloğlu, A. ve Taş, M., “Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 544-554, (2016).

Bettelheim, F.A., Brown, W.H., Campell, M.K., Farrel, S.O. ve Torres, O.J., *Introduction to General, Organic and Biochemistry*, 11 ed., Cengage Learning, (2016).

Bhatti, H. N., Khalid, R., ve Hanif, M. A., “Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge”, *Chemical Engineering Journal*, 148, 434-443, (2009).

Bilici Başkan, M., “Arsenic Removal From Drinking Water”, Ph.D Thesis, *Dokuz Eylül University*, İzmir, (2009).

Bilici Başkan, M. ve Pala, A., “İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme”, *PAÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 69-79, (2009).

Bilici Başkan, M. ve Pala, A., “Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology”, *Journal of Hazardous materials*, 166 (2-3), 796-801, (2009^a).

Bilici Başkan, M. ve Pala, A., “A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate”, *Desalination*, 254, 42-48, (2010).

Bilici Başkan, M. ve Pala, A., “Removal of Arsenic From Drinking Water Using Modified Natural Zeolite”, *Desalination*, 281(1), 396-403, (2011).

Brookins, D.G., *Eh-pH Diagrams For Geochemistry*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, (1988).

Camacho, L.M., Parra, R.R. ve Deng, S., “Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration”, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 286-293, (2011).

Chakraborti, D., Rahman, M. M., Das, B.,Murrill, M., Dey, S., Mukherjee, S. C., Dhar, R. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K., Roy, S., Sorif, S., Selim, M., Rahman, M., Quamruzzaman, Q., “Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: A 14-year study report”, *Water Research*, 44, 5789-5802, (2010).

Chen, D., Feng, H. ve Li, J., “Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications”, *Chemical Reviews*, 112 (11), 6027-6053, (2012^a).

Chen, L., Hu, P., Zhang, L., Huang, S., Luo, L. ve Huang, C., “Toxicity of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes against human cells and zebrafish”, *Science China-Chemistry*, 55 (10), 2209-2216, (2012^b).

Cortés-Arriagada, D. ve Toro-Labbé, A., “A theoretical investigation of the removal of methylated arsenic pollutants with silicon doped graphene”, *RSC Advances*, 6, 28500-28511, (2016).

Cote, L.J., Kim, J., Zhang, Z., Sun, C. ve Huang, J.X., “Tunable assembly of graphene oxide surfactant sheets: wrinkles, overlaps and impacts on thin film properties”, *Soft Matter*, 24, 6096–6101, (2010).

Çakmakçı, M., Başpınar, A.B., Balaban, Ü., Uyak, V., Koyuncu, İ., Kınacı, C., “İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri”, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları’08 Sempozyumu, İstanbul, (2008).

Çolak, M., Gemici, Ü., Tarcan, G., “The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey”, 149, 127-143, (2003).

Çöl, M. ve Çöl, C., “Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcık”, *Turkey Area*, 10, 461-465, (2004).

Doğan, M., Doğan, A. U., “Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey”, *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 119-129, (2007).

Doğan, M., Doğan, A.U., Celebi, C., Baris, Y.I., “Geogenic arsenic and survey of skin lesions in the Emet Region of Kutahya, Turkey”, *Indoor Built Env.*, 14(6), 533-536, (2005).

DSÖ, Guidelines for drinking-water Quality, Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization), Genova, (1993).

EEC, The Council Of The European Economic Community, 67/548, (1967).

EPA, Arsenic in Drinking Water Rule Economic Analysis, EPA 815-R-00-026, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 257p, <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/upload/arsenicdwrea.pdf>, (2000^a).

EPA, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, EPA 815-R-00-028, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 284p, http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/treatments_and_costs.pdf, (2000^b).

EPA, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule (66 FR 6976), U.S. Environmental

Protection Agency, USA, 174p, http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_app_b.pdf, (2001).

EPA, Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, EPA/542/R-02/004, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, 132p, <http://epa.gov/nrmrl/wswrd/dw/arsenic/research.html>, (2002^a).

EPA, Implementation Guidance for the Arsenic Rule, U.S. EPA, USA, 83p, http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_mainguide_9-13.pdf, (2002^b).

Eun, J.Y., Jedeok, K., Eiji, H., Haoshen, Z., Tetsuichi, K. ve Itaru, H., “Large reversible li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries”, *Nano letters*, 8 (8), 2277-2282, (2008).

Erdol, S. ve Ceylan, S., “Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması”, *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 16, 119–127, (1997).

Fu, D., He, Z., Su, S., Xu, B., Liu, Y. ve Zhao, Y., “Fabrication of α -FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 105-114, (2017).

Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., “High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey).”, *App. Geochemistry*, 23, 2462-2476, (2008).

Gizli, N. ve Demircioğlu, M., “Suda Arsenik: Kimyası ve Uzaklaştırılması”, TMMOB 1. İzmir Kent Sempozyumu, 259-267, (2009).

Guillen-Burrieza E., Ruiz-Aguirre, A., Zaragoza, G. ve Arafat, H.A., “Membrane fouling and cleaning in long term plant- scale membrane distillation operations”, *Journal of Membrane Science*, 468, 360–372, (2014).

Guo, L., Ye, P., Wang, J., Fu, F. Ve Wu, Z., “Three-dimensional Fe₃O₄-graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal”, *Journal of Hazardous Materials*, 298, 28-35, (2015).

Hanifah, M.F.R., Jaafar, J., Aziz, M., Ismail, A.F., Rahman, M.A. ve Othman, M.H.D., “Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers’ method and its physicochemical properties”, *Jurnal Teknologi*, 74 (1), 189-192, (2015).

Ho, Y. S., ve McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes” *Process Biochemistry*, 34, 451-465, (1999).

Hoque, M. A., McArthur, J. M., Sikdar, P. K., “The palaeosol model of arsenic pollution of groundwater tested along a 32 km traverse across West Bengal, India”, *Science of the Total Environment*, 431, 157-165, (2012).

İçkecan, D., “Grafen Sentezi Fizik Akademisi [online]”, (29Eylül2015), <https://fizikakademisi.com/2015/09/29/grafen-sentezi/>, (2015).

Joshi, R. K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V. ve Nishina, Y., “Graphene oxide: the new membrane material”, *Applied Materials Today*, 1(1), 1–12, (2015).

Karakoç, V., “Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerle Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2013).

Kelepertsis, A., Alexakis, D., Skordas, K., “Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of eastern thessaly in greece and its possible effects on human health”, *Environmental Geology*, 50, 76-84, (2006).

Korte, N.E. ve Fernando, Q., “A review of arsenic (III) in groundwater”, *Crit. Rev. Environ. Control*, 21, 1–39, (1991).

Kramer, M.F. ve Heath, M.D., “Aluminium in allergen-specific subcutaneous immunotherapy- A German perspective”, *Vaccine*, 32 (33), 4140-4148, (2014).

Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H. ve Lee, J.H., “A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root”, *Carbon*, 50 (3), 914-921, (2012).

Li, D., Mueller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., ve Wallace, G.G., “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets”, *Nature Nanotechnology*, 3, 101-105, (2008).

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L., Ruoff, R.S., “Large-Area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils”, *Science*, 324(5932), 1312-1314, (2009).

Liu, G., Han, K., Ye, H., Zhu, C., Gao, Y., Liu, Y. ve Zhou, Y., “Graphene oxide/triethanolamine modified titanate nanowires as photocatalytic

membrane for water treatment”, *Chemical Engineering Journal*, 320, 74–80, (2017).

Liu, L., Liu, S., Zhang, Q., Li, C., Bao, C., Liu, X. ve Xiao, P., “Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide”, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (2), 209-216, (2013).

Luo, X., Wang, C., Wang, L., Deng, F., Luo, S., Tu, X. ve Au, C., “Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water”, *Chemical Engineering Journal*, 220, 98-106, (2013).

Lü, M. J., Li, J., Yang, X. Y., Zhang, C. A., Yang, J., Hu, H. ve Wang, X., “Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection”, *Chin. Sci. Bull.*, 58, 2698-2710, doi: 10.1007/s11434-013-5887-y, (2013).

Machida, M., Mochimaru, T. ve Tatsumoto, H., “Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution”, *Carbon*, 44(13) (2006) 2681.

Maji, S., Ghosh, A., Gupta, K., Ghosh, A., Ghorai, U., Santra, A., Sasikumar, P. ve Ghosh, U.C., “Efficiency evaluation of arsenic(III) adsorption of novel graphene oxide@iron-aluminium oxide composite for the contaminated water purification”, *Separation and Purification Technology*, 197, 388-400, (2018).

Mandal, B. K. ve Suzuki, K. T., “Arsenic round the world: a review”, *Talanta*, 58, 201–235, (2002).

McAllister, M.J., Li, J.L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D.L., Car, R. ve Prud'homme, R.K., “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite”, *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396-4396, (2007).

Meng, H., Zheng, S. ve Mi, B., “Organic fouling of graphene oxide membranes and its implications for membrane fouling control in engineered osmosis”, *Environmental Science Technology*. 50, 685–693, (2016).

Metin, Ö., Faeho, S., Alp, C., Can, H., Mankin, M.N., Gültekin, M.S., Chi, M. ve Sun, S., “Ni/Pd core/Shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki Miyaura cross-coupling reaction”, *Nano Research*, 6, 10-18, (2013).

Mohan, D. ve Pittman, Jr. C. U., "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review", *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53, (2007).

Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments* (3rd ed.), NY: John Wiley & Sons., (1991).

Novasello, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Gregorievan, I.V. ve Firsov, A.A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306 (5696), 666-669, (2004).

Nupearachchi, C.N. Mahatantila, K. ve Vithanage, M., "Application of Graphene for Decontamination of Water; Implications for Sorptive Removal", *Groundwater for Sustainable Developmen*, 5, 206-215, (2017).

Park, S. ve Ruoff, R.S., "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology* 4, 271-224, (2009).

Perreault, F., Faria, A. F., ve Elimelech, M., "Environmental applications of graphene-based nanomaterials", *Chemical Society Reviews*, 44, 5861-5896, (2015).

Popovic, A, Djordjevic, D. ve Polic, P., "Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes", *Environ. Int.*, 26, 251, (2001).

Prosun, B., Mukherjee, A. B., Gunnar, J. ve Nordqvist, S., "Metal contamination at a wood preservation site: characterization and experimental studies on remediation", *Sci. Total Environ.*, 290, 165, (2002).

Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M. ve Wang, X., "Carbon Nanotubes as Adsorbents in Environmental Pollution Management: A Review", *Chemical Engineering Journal*, 170, 395-410, 2011.

Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A. ve Aksay, I.A., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide.", *The Journal of Physical Chemistry B.*, 110 (17) 8535-8539, (2006).

Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M. ve Asghar, A., "A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption", *Chemosphere*, 193, 1004-1017, (2018).

Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M. ve Buthiyappan, A., “Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite”, *Journal of Environmental Management*, 246, 547-556, (2019).

Sherif, O. M., Leela, S. P., Minh, Q. H. ve Samy, E. S., “Graphene-supported, iron-based nanoparticles for catalytic production of liquid hydrocarbons from synthesis gas: The role of the graphene support in comparison with carbon nanotubes”, *ACS catalysis*, 4 (2), 535-545, (2014).

Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., ve Wrzalik, R., “Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide”, *Dalton Trans.*, 42, 5682–5689, (2013).

Smedley, P. L. ve Kinniburgh, D.G., “A Review of The Source Behaviour and Distribution of Arsenic In Natural Waters”, *Applied Geochemistry*, 17, 517-568, (2002).

Solís-Fernández P., Rozada, R., Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Fernández-Merino, M.J., Guardia, L., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J.M.D., “Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide”, *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 532-537, (2012).

Soni, R. ve Shukla, D.P., “Data on Arsenic(III) removal using zeolite-reduced graphene oxide composite”, *Data in Brief*, 22, 871-877, (2019).

Su, H., Ye, Z. ve Hmidi, N., “High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 161-172, (2017)

Sun, X. F., Qin, J., Xia, P. F., Guo, B. B., Yang, C. M., Song, C. ve Wang, S. G., “Graphene oxide-silver nanoparticle membrane for biofouling control and water purification”, *Chemical Engineering Journal*, 281, 53–59, (2015).

Tekbaş Ö. F. ve Oğur R., “Halk Sağlığı: Arsenik, İçme Suları ve Sağlık”, *Memleket Mevzuat Dergisi, Yerel Yönetim Araştırma Yardım ve Eğitim Derneği (YAYED)*, Cilt:4 Sayı:42, 48-52, (2008).

TS 266, Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular, TSE, Ankara, (2005).

Tung, V.C., Allen, M.J.A., Yang, Y. ve Kaner, R.B., “High-throughput solution processing of large-scale graphene”, *Nature Nanotechnology Letters*, 329, 2008.

Tuzen, M., Sarı, A., Mendil, D., Uluozlu, O. D., Soylak, M., ve Dogan, M., “Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*”, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 566-572, (2009).

Türk, T. ve Alp, İ., “Borlu Sulardan Arsenik Uzaklaştırılmasında Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanımı”, *Çevre Koruma ve Araştırma Vakfı Ekoloji Dergisi*, 21, 84, 98-106, (2012).

Ünlü, M.İ., Bilen, M. ve Gürü, M., “Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması”, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 26 (4), 753-760, (2011).

Velazquez-Peña, G.C., Solache-Ríos, M., Olguin, M.T. ve Fall, C., “As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 133-141, (2019).

Wang, S. ve Mulligan, C.N., “Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution”, *Sci. Tot. Env.*, 366, 701-721, (2006).

Wang, S., Sun, H., Ang, H.M. ve Tade, M.O., “Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials”, *Chemical Engineering Journal*, 226,336-347, (2013).

Wickramasinghe, S.R., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z. ve Karim, M.N., “Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh”, *Desalination*, 169, 231-244, (2004).

Wu, L.K., Wu, H., Zhang, H.B., Cao, H.Z, Hou, G.Y., Tang, Y.P. ve Zheng, G.Q., “Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water”, *Chemical Engineering Journal*,334, 1808-1819, (2018).

Wu, Z.S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., ve Cheng, H.M., “Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation”, *ACS Nano*, 3 (2), 411-417, (2009).

Yang., S.T., Chang, Y., Wang, H., Liu, G., Chen, S., Wang, Y., Liu, Y. ve Cao, A., “Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 122-1271, (2010).

Yang, Z., Yan, H., Yang, H., Li, H., Li, A. ve Cheng, R., “Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water”, *Water Research*, 47 (9), 3037-3046, (2013).

Yılmaz O. ve Ekici K., “Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri”, YYÜ Veteriner Fakültesi Dergisi, 15 (1-2), 47-51, (2004).

Yolcubal, İ., “Arsenikle Kirlenmiş Yeraltısularının Temizlenmesinde Kullanılan Arıtma Teknolojileri”, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Ürgüp/ Nevşehir, (2009).

Yoon, Y., Zheng, M., Ahn, Y.T., Park, W. K., Yang, W.S. ve Kang, J.W., “Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal”, *Separation and Purification Technology*, 178, 40-48, (2017).

Yuan, W. ve Shi, G., “Graphene based gas sensors”, *Journal of Materials Chemistry A.*, 35, 10078- 10091, (2013).

Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. ve Wang, X., “Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management”, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (24), 10454–10462, (2011^a).

Zhao, G., Liu, L. ve Li, F., *Graphene Oxide: Physics and Applications*, Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, (2015).

Zhao, G., Ren, X., Gao, X., Tan, X., Li, J., Chen, C., Huang, Y., ve Wang, X., “Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets”, *Dalton Trans.*, 40, 10945–10952, (2011^b).

Zhu, G., Zheng, H., Chen, W., Fan, W., Zhang, P. ve Tshukudu, T., “Preparation of a composite coagulant: polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment”, *Desalination*, 285, 315-323, (2012).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seçil HADIMLIOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : BODRUM / 27.03.1994

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : secil_kv lcm@hotmail.com

İletişim Adresi : Yenişehir Mah. 24 Sokak Arkonut Sitesi 1K
No:5 Merkezefendi/DENİZLİ

Konferans listesi :

• Meltem Bilici Başkan, Seçil Kıvılcım, “Grafen ve Grafen Bazlı Maddelerin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaları”, 4th International Water Congress, 2017, İzmir.

• Meltem Bilici Başkan, Ayşegül Pala, Seçil Kıvılcım, “Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyonunda Grafen Oksit (GO) Kullanımı”, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management, 2018, Denizli.