

## Demir Oksit ile Hümik Asit Adsorpsiyonu

Suna Özden ÇELİK<sup>1</sup>, Nesli AYDIN<sup>2,3\*</sup> ve Gül KAYKIOĞLU<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Çevre Koruma Teknolojileri / Çorlu Meslek Yüksekokulu, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>Çevre Mühendisliği/ Mühendislik Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Türkiye

<sup>3</sup>Çevre Mühendisliği / Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Türkiye

\*naydin@nku.edu.tr

**Özet** – Bu çalışma ile, önemli bir doğal organik madde (DOM) fraksiyonu olan hümik asitin (HA), demir oksit kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle su ortamından giderimi ve adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar iyonik şiddet varlığında, 5 ila 100 mg/L aralığında HA içeren su örneklerinde ve 100 ve 500 mg/L demir oksit (DO) ile, pH 4-6 aralığında yürütülmüştür. Çalışma kapsamında pH, iyonik şiddet ile DO ve HA konsantrasyon değişimlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi belirlenmeye çalışılmıştır.

Elde edilen bulgulara göre, çözeltinin pH değerinin artmasına bağlı olarak DO ile HA adsorpsiyonu azalmıştır. Genellikle, HA gideriminde, DO konsantrasyonundaki artışın etkisi, iyonik şiddet oluşturmak için eklenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, ve Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün olumsuz etkilerini azaltma yönünde olmuştur. Temas süresi arttıkça adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi 120 dakika olarak gözlenmiştir. Adsorpsiyonunun HA ve DO dozuna güçlü şekilde bağlı olduğu ve Langmuir modeline uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q<sub>max</sub>) 222,2 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik değerlendirmede HA adsorpsiyon reaksiyonunun ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler** – Adsorpsiyon, Doğal Organik Madde, Hümik Asit, Demir Oksit

### I. GİRİŞ

İçme suyu kaynaklarında bulunan doğal organik madde (DOM), içme suyu arıtma tesislerinin verimi ve tasarımını önemli şekilde etkileyebilmektedir. İçerisinde DOM bulunan içme sularının dezenfeksiyonunda kanserojen yan ürünler oluşabilmekte, koagülant ve oksidan gibi kimyasal maddelere olan ihtiyacı artırmakta, filtre ömrünü kısaltmakta, suda renge sebep olmakta ve şebeke ağında bakterilerin tekrar çoğalmasına yol açabilmektedir [1].

Oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahip olması sebebiyle demir oksit türevleri adsorban ve koagülant olarak uygulanabilmektedir. Demir oksitlerin (DO), DOM adsorpsiyonunda uygulanması çok sayıda araştırmacı tarafından araştırılmıştır [2-8]. Fakat doğal organik maddelerin

C ve O içeriği, aromatik özelliği, fonksiyonel grupları, moleküler büyüklükleri, asidite vb. gibi özelliklerinin farklı olması sebebiyle, farklı hümik bileşenlerle gerçekleştirilen çalışmaları karşılaştırmak kolay olmamaktadır. Her bir hümik bileşen farklı polarite ve aromatik özelliğe sahip olduğundan bağlanma özellikleri de farklı olacaktır. Örneğin; yüksek oksijen içeriğine sahip hümik bileşenlerin, fonksiyonel grup konsantrasyonları da yüksek olacaktır.

Ghosh vd. (2009), pH 5'te kaolinit, montmorillonite ve goetite HA adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, alifatik fraksiyonun kaolinite ve montmorillonite yüzeyinde, karboksilik fraksiyonun ise goetite tutulduğunu belirlemişlerdir [9]. Benzer şekilde Kaiser vd. (2003), DOM'in goetit ve ferrihidrit üzerinde adsorbe olan fraksiyonunun aromatik ve karboksilik fraksiyonları olduğunu göstermiştir [10]. Genz vd. (2008),

yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonun ferrik hidroksitte daha fazla adsorbe olduğunu belirlemiştir [11]. Çalışmada goetitin alifatik fraksiyon ve karbonhidrattan ziyade karboksilik gruplara eğilimi olduğuna dikkat çekilmiştir. Baalousha vd. (2008), hematit ve akaegenit karışımı demir oksit nanopartikülleri (~7nm) ile hümik asit adsorpsiyonunu incelemiştir [12]. Demir oksit partiküllerinin pH'ın 2'den 6'ya ve hümik asit konsantrasyonunun 0'dan 25 mg/L'ye artırılması sonucu daha büyük yumaklar oluşturduğunu belirlemiştir. Bu yumakların yapısı ve yumaklaşma mekanizmasının pH ve HA konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. DO partiküllerinin point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>)'ı 9.1 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre HA mevcudiyetinin, pH<sub>pzc</sub>'ı düşürdüğü (pH 5.6) belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada Weng vd. (2006), pH 3-11 aralığında goetitte hümik ve fulvik asidin adsorpsiyonunu araştırmıştır [13]. Çalışmada goetitte hümik asit adsorpsiyonunun fulvik aside göre daha kuvvetli ve iyonik şiddete daha bağlı olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, en önemli doğal organik madde fraksiyonlarından biri olan HA'nın, DO ile adsorpsiyon yoluyla giderimi araştırılmıştır. Çalışmalar iyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak istenilen iyonik şiddetin elde edildiği su örneklerinde 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L HA içerecek şekilde ve 100 ve 500 mg/L DO eklenerek, pH 4, 5 ve 6'da yürütülmüştür. Böylece, sabit pH'ta adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve adsorpsiyona artan DO ve DOM konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Adsorban olarak kullanılan demir oksit, distile suya uygun miktarda Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O eklenmesi ve Fe(II) içeren çözeltinin pH 8.5'ta havalandırılması ile elde edilmiştir.

İyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri 1M olarak hazırlanmış stok çözeltilerden uygun miktarda alınarak deney çözeltilerine eklenmiş ve 0,01M konsantrasyonda çalışılmıştır. pH ayarı 0.1 N NaOH ve HCl ile yapılmıştır.

HA çözeltisi 1 g/L stok çözelti hazırlanarak 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L HA içerecek şekilde deney çözeltilerine uygun miktarda eklenmesi ile kullanılmıştır. Çalışmalar iyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile istenilen iyonik şiddetin sağlandığı sentetik su örneklerinde 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L HA konsantrasyonlarında ve 100 ve 500 mg/L DO ilave edilerek, pH 4, 5 ve 6'da yürütülmüştür. Adsorpsiyon çalışması sırasında numune alma sıklığı 0, 1, 10, 20, 30, 60 ve 120 dakikalarda olmuş ve her numune alışı sonrası pH ı 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile ayarlanmıştır. Toplanan numuneler 0.45 µm Millipore membran filtreden şırınga ile geçirilmiş, daha sonra kalan hümik asit miktarı 254 nm'de double beam UV-spektrofotometrede okunmuştur. DO'nun pH<sub>pzc</sub> değeri batch tekniği ile belirlenmiştir. Adsorban 50 ml 0,1 M NaCl çözeltisine eklenmiş ve başlangıç pH'ı 2-12 aralığına 0,1 M NaOH veya HCl eklenerek ayarlanmıştır. Daha sonra çözelti 150 rpm'de 48 saat karıştırılmış ve son pH ölçülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinin optimizasyonunu yapabilmek amacıyla denge eğrileri için uygun korelasyonu bulmak ve reaksiyon hızını belirlemek gerekmektedir. Bunun için Langmuir ve Freundlich izotermeleri ve birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır.

## III. BULGULAR

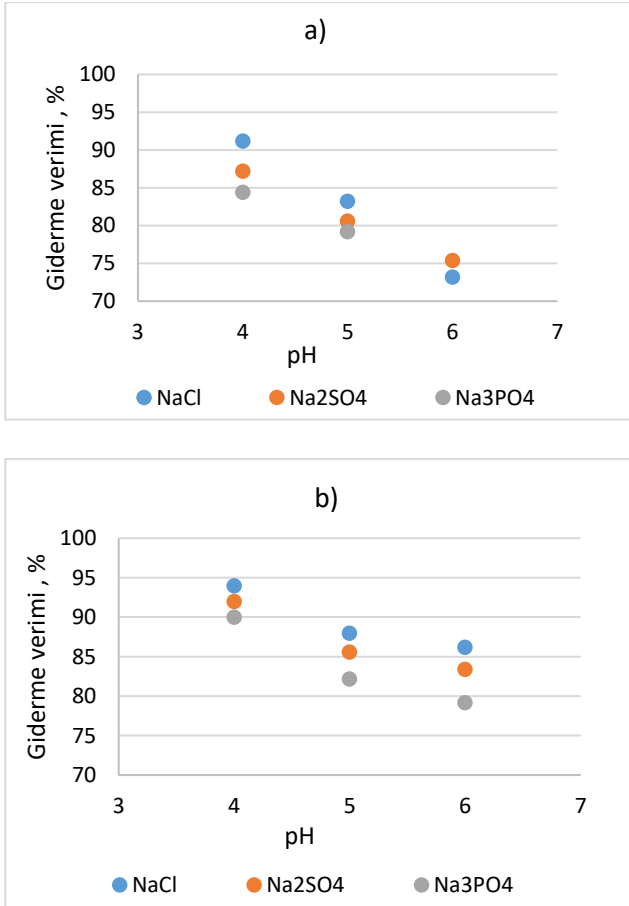
### A. Adsorbanın Karakterizasyonu

Demir oksitinin pH<sub>pzc</sub> değeri batch denge tekniği ile 9,3 olarak belirlenmiştir. Literatürde demir oksitler için point of zero charge değeri 5-9,5 arası değişmektedir. Çalışmanın yürütüldüğü pH aralığında (4-6) pozitif yüklü olması beklenen DO partiküllerinin, negatif yüklü HA moleküllerini üzerinde tutarak adsorpsiyon sağlaması amaçlanmıştır.

### B. İyonik Şiddetin Etkisi

Kesikli olarak, Co=5 mg/L (hümik asit) ve pH 4-6 aralığında yürütülen adsorpsiyon denemelerinde elde edilen verilere göre, DO konsantrasyonunun 100 mg/L'den 500 mg/L'ye çıkarılmasıyla giderim veriminin arttığı gözlenmektedir. Bunun yanında iyonik şiddet etkisinin de DO'nun 500 mg/L olduğu durumda ihmal edilebilir seviyelere indiği belirlenmiştir. Bunun sebebinin DO'e adsorbe

olmak için iyonik şiddeti oluşturan iyonlarla rekabet edecek HA'nın aynı miktarda olmasına rağmen DO miktarının adsorpsiyon için yeterli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fosfatın etkisi, sülfat ve NaCl'den daha fazla olmuştur. Bunun nedeni DO'ye bağlanmak için fosfat iyonlarının HA ile rekabet edebilecek kuvvetli kompleksleyici ligandlar olması olarak ifade edilebilmektedir [2, 8, 14].

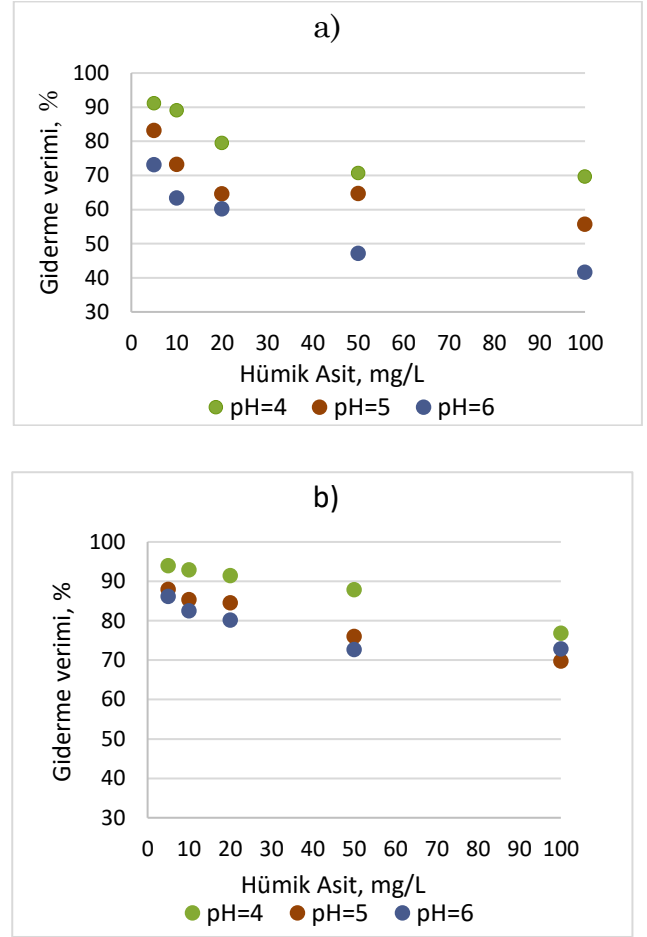


Şekil 1. Farklı pH değerlerinde iyonik şiddet etkisi a) 100 mg/L DO b) 500 mg/L DO (5 mg/L HA, t=120 dak)

Şekil 1a ve Şekil 1b'den görülebileceği gibi 100 ve 500 mg/L DO ile adsorpsiyon birbirine paralel olup, pH'taki artışa bağlı olarak giderme verimleri bir miktar düşme eğilimi göstermiştir. pH<sub>pzc</sub>'nin çok altındaki pH değerlerinde H<sup>+</sup> iyonlarının fazlalığı sebebiyle adsorban yüzeyi pozitif yüklüdür. Bu sebeple HA moleküllerinin adsorpsiyonu daha fazla olmuştur. pH<sub>pzc</sub> değerine yaklaştıkça ise adsorpsiyonda azalma meydana gelmiştir. Şekil 1a-b'den görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon pH 4'te gerçekleşmiştir HA'nın asidik bölgelerinin pKa'sı genellikle 3-4.5 arasındadır. Böylece eğer çözelti pH'ı bu pKa'dan büyükse,

fenolik ve karboksilik gruplar iyonize olur ve HA başlıca negatif yüklüdür. Sonuçta HA ve DO arasındaki elektrostatik etkileşimler artar. Bu sebeple en yüksek giderim pH 4'te gözlenmiştir.

### C. Başlangıç HA Konsantrasyonunun Etkisi



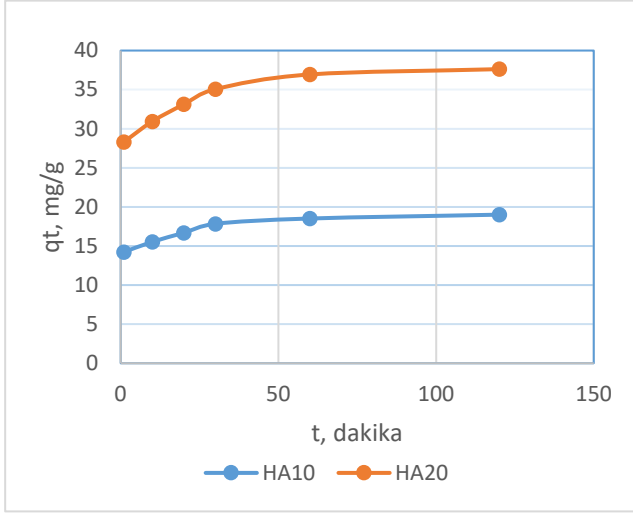
Şekil 2. Başlangıç HA konsantrasyonunun etkisi a) 100 mg/L DO, 0,01 M NaCl, t=120 dakika; b) 500 mg/L DO, 0,01 M NaCl, t=120 dakika

Başlangıç HA ait konsantrasyonunun etkisi 5, 10, 20, 50 ve 100 mg/L uygulanarak sabit pH ve DO konsantrasyonu için değerlendirilmiştir. Şekil 2'den görülebileceği gibi 500 mg/L DO, NaCl ve pH 4 olması durumunda artan hümik asit konsantrasyonuna bağlı olarak giderme verimlerinde düşme belirlenmiştir. 5 mg/L HA uygulanması durumunda %94 giderme verimi elde edilirken, 100 mg/L HA uygulanması durumunda giderme verimi yaklaşık %77 olmuştur. Başlangıç HA konsantrasyonunda artış olması ile birlikte,

DO'in yüzeyindeki adsorpsiyona uygun alanlar HA ile dolması sebebiyle giderme verimi azalmıştır.

#### D. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin artmasına bağlı olarak HA adsorpsiyonu artış göstermiştir.



Şekil 3. Temas süresinin etkisi (pH:4, 10 mg/L ve 20 mg/L HA, 500 mg/L DO, NaCl)

Şekil 3'ten görüldüğü üzere 120 dakika içerisinde denge durumuna ulaşmıştır. Bu nedenle temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

#### E. Adsorpsiyon İzotermeleri

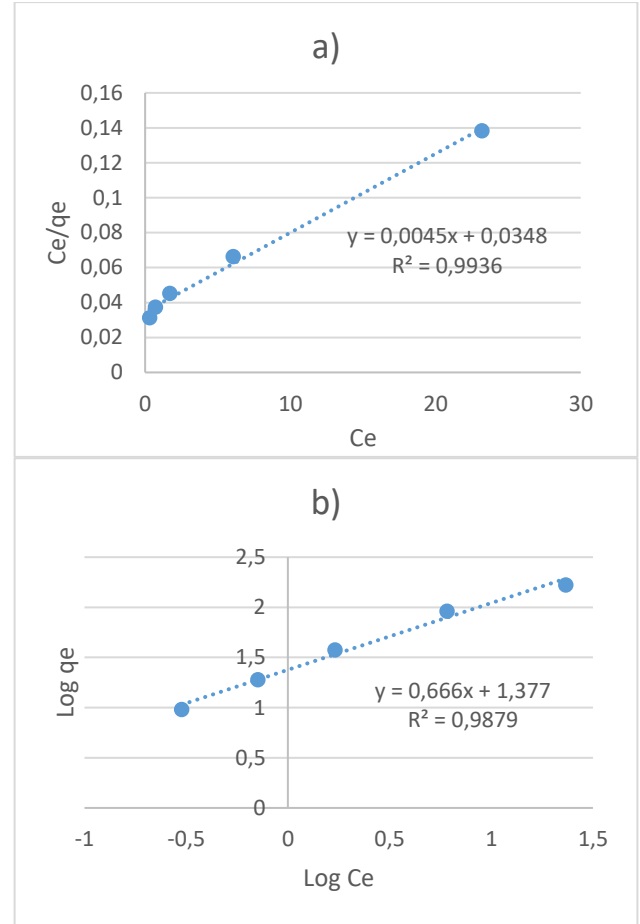
5 mg/L HA ve 500 mg/L DO olması durumunda pH=4'te elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Şekil 4a ve Şekil 4b'de izoterm eğrileri verilmektedir. Tablo 1'de izoterm modelleri için belirlenen regresyon katsayıları ( $R^2$ ) görülmektedir.  $R^2$  değerlerinden uygulanan adsorpsiyon şartları için Langmuir modelin daha uyumlu olduğu ifade edilebilmektedir. Langmuir modeli ile adsorpsiyonun tek tabakalı, sınırlı ve uniform olduğu söylenebilmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) 222,2 mg/g olarak belirlenmiştir.

#### F. Adsorpsiyon Kinetikleri

Birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanarak adsorpsiyonun hızı belirlenmiştir. Elde edilen kinetik parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.

Başlangıç HA konsantrasyonu 5 mg/L ve DO konsantrasyonu 500 mg/L olması durumunda kinetik değerlendirmesi sonucunda elde edilen  $R^2$  değerlerine göre ikinci derece kinetik modele uyum daha yüksek belirlenirken, reaksiyon hız katsayısı

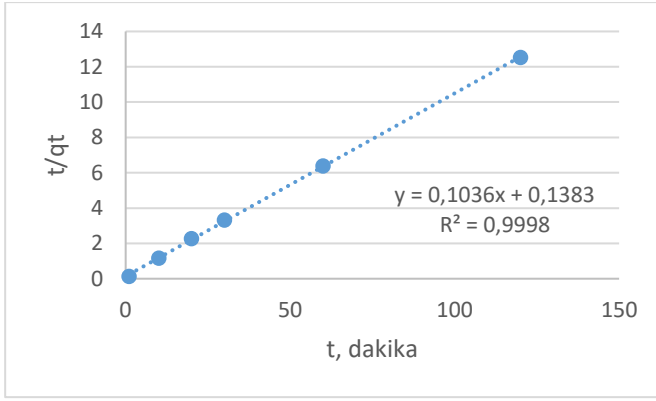
da daha yüksek bulunmuştur (Şekil 5). Denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ , hes), deneysel adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ , deney) ile uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4. Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm eğrileri (pH:4, 5 mg/L HA, 500 mg/L DO, t=120 dak)

Tablo 1. İzoterm katsayıları (pH:4, 5 mg/L HA, 500 mg/L DO, t=120 dak)

Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	KL	$R^2$
		222,2	0,12
Freundlich	Kf	1/n	$R^2$
	23,8	0,67	0,99



Şekil 5. İkinci Derece Kinetik Model (pH:4, 5 mg/L HA, 500 mg/L DO)

Tablo 2. Kinetik parametreler (pH:4, 5 mg/L HA, 500 mg/L DO)

I.Derece Kinetik	qe,deney , mg/g	qe, hes, mg/g	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>
	9,58	1,609	0,037	0,995
II.Derece Kinetik Model	qe,deney , mg/g	qe, hes, mg/g dak	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
	9,58	9,653	0,138	0,999

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, önemli bir DOM fraksiyonu olan HA'nın, DO kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle iyonik şiddetin etkisi ile su ortamından giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilmektedir.

- Çözeltinin pH değerinin artmasına bağlı olarak DO ile HA adsorpsiyonu azalmıştır.
- DO konsantrasyonunun artması ile, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün giderme verimine olan olumsuz etkisi azaltmıştır.
- Temas süresindeki artışa bağlı olarak adsorpsiyonun arttığı ve 120 dakika içerisinde dengeye ulaştığı gözlenmiştir.
- Elde edilen sonuçların Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi(q<sub>max</sub>) 222,2 mg/g olarak belirlenmiştir.
- HA adsorpsiyon reaksiyonunun ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğu bulunmuştur.

İçme sularının dezenfeksiyonu sırasında kanserojen madde oluşumuna sebebiyet vermesi dolayısıyla

insan sağlığı açısından dikkate alınması gereken HA'nın en verimli ve ekonomik şekilde su ortamlarından uzaklaştırılması önemlidir. Aktif karbona alternatif bir adsorban olarak kullanılan DO ile sulu çözeltilerden HA giderimi iyonik şiddet varlığında başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Çalışma verilerinin daha anlamlı ve değerlendirilebilir olması açısından hem HA hem de DO karakterizasyonunun ileri görüntüleme teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmesi ve giderme verimleri ile ilişkilendirilmesi planlanmaktadır.

#### TEŞEKKÜR

V. Bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (NKUBAP.00.17.AR.12.03) tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] M.Kitis, Probing Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product (DBP) Formation: Relation with Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) and Development of the DBP Reactivity Profile, Thesis (PHD), The Graduate School of Clemson University, Clemson, South Carolina, 2001.
- [2] B. H. Gu, J. Schmitt, Z. H. Chen, L. Y. Liang, J. F. Mccarthy, Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology* 28, 38-46. 1994.
- [3] B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, J.F. Mccarthy, Adsorption and desorption of different organicmatter fractions on iron oxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 pp. 219–229, 1995.
- [4] B. Gu, T.L. Mehlhorn, L. Liang, J.F. Mccarthy, Competitive adsorption, displacement, and transport of organicmatter on iron oxide: I. Competitive adsorption, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 pp. 1943–1950, 1996.
- [5] I. P. Teermann, M. R. Jekel, Adsorption of humic subastances onto β-FeOOH and its chemical regeneration. *Water Science and Technology*, 40, 199-206, 1999.
- [6] M. J. Avena, L. K. Koopal, Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces, *Environmental Science & Technology*, 33, 2739-2744, 1999.
- [7] B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Water Research*, 35, 2669-2676, 2001.
- [8] F. H. Chi, G. L. Amy, Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 380-391, 2004.
- [9] S. Ghosh, Z. Wang, S. Kang, P.C. Bhowmik, B.S. Xing, Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid

- by Kaolinite, Montmorillonite and Goethite, *Pedosphere*, 19 (1):21-30, 2009.
- [10] K. Kaiser, G. Guggenberger, The role of DOM sorption on mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31: 711–725, 2000.
- [11] A. Genz, B. Baumgarten, M. Goernitz, M. Jekel, NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies. *Water Res.* 42: 238–248, 2008.
- [12] M. Baalousha, A. Manciulea, S. Cumberland, K. Kendall, J. R. Lead, Aggregation and Surface Properties Of Iron Oxide Nanoparticles: Influence Of pH And Natural Organic Matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 9, pp. 1875–1882, 2008.
- [13] L. Weng, W. H. V. Riemsdijk, H. K. Koopal, T. Hiemstara, Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids, *Environ. Sci. Technol.* 40, 7494-7500, 2006.
- [14] T. S. Arnarson,; R. G., Keil, Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*, 71, 309-320, 2000.