

As (III)'ün As (V)'e Ultrasonik Oksidasyonu

Serkan Şahinkaya*, Erkan Kalıpcı, Miray Öztürk

Neveehir Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Özet

Arsenik, içme sularında karşılaşılabilen kanserojen ve toksik karakterli önemli bir kirleticidir. En sık karşılaşılan formları ise +3 (As (III)) ve +5 (As(V)) yüküldür. Günümüzde uygulanan arsenik giderim metotları elektriksel çekim kuvveti yüksek olan As (V)'i başarı ile arıtırken, As (III) giderim verimleri ise daha düşüktür. Bu nedenle bu çalışma kapsamında bir ön arıtma metodu olarak, As (III)'ün As (V)'e 20 kHz ultrasonik frekansta ultrasonik oksidasyonu çalışılmıştır. Deneyler sırasında yardımcı herhangi bir kimyasal madde ilave edilmemiştir. Çalışmada; ışınım süresi, çözelti pH'ı ve ultrasonik gücün, oksidasyon verimine etkisi incelenmiştir. Ultrasonik ışınım süresi ve güçteki artış ile çözeltiye uygulanan toplam ultrasonik enerji arttığı için, ultrasonik oksidasyon verimi de artmıştır. Çözelti pH'ındaki artış; artan OH⁻ iyonlarının OH[•] radikallerini süpürmesi sonucunda, verimin düşmesine neden olmuştur. Sonuç olarak optimum şartlar; ışınım süresi: 15 dk, çözelti pH'ı: 7 ve ultrasonik güç: 60 W olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, oksidasyon verimi % 28.7 olmuştur. Verimin bu kadar düşük olmasının nedeni, çalışmanın oksitleyici radikal üretiminin düşük olduğu 20 kHz frekansta yapılmış olmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, oksidasyon, ultrases

Ultrasonic Oxidation of As (III) to As (V)

Abstract

Arsenic is an important pollutant that might be found in drinking water having carcinogenic and toxic characteristics. The most common oxidation states of Arsenic are +3 (As (III)) and +5 (As(V)). While arsenic removal methods successfully applied at the present time efficiently removes As(V) which has high electrical attraction force, removal efficiency for As(III) is very low. For this reason, ultrasonic oxidation of As(III) to As(V) with 20 kHz ultrasonic frequency as a pretreatment method was performed within the scope of this study. During experiments, any chemical material was not added. In the study, the effects of radiation period, solution pH and ultrasonic power on the efficiency of oxidation were examined. Since total ultrasonic energy applied to the solution increases with the increase in ultrasonic radiation period and power, ultrasonic oxidation efficiency also increased. The increase in solution pH caused a decrease in the efficiency as a result of sweeping OH[•] radicals by increasing OH⁻ ions. Consequently, optimum conditions were determined as 15 minutes for radiation period, 7 for solution pH and 60 W for ultrasonic power. Under these conditions, oxidation efficiency was 28.7%. The reason for such a low efficiency was performing the experiment at 20 kHz which is low for oxidizing radical production.

Keywords: Arsenic, oxidation, ultrasound

* e-mail: serkansahinkaya@nevsehir.edu.tr

1. Giriş

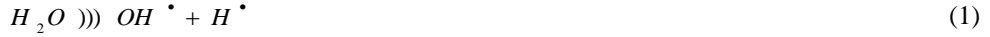
Arsenik, bilinen en toksik ve kanserojen maddelerden birisidir. Arseniğe uzun süreli maruz kalınması sonucunda; cilt, karaciğer, akciğer, böbrek, mesane ve kolon kanseri gibi çeşitli pigmentasyon değişiklikleri, cildin kalınlaşması (hiperkeratoz) ve damar sistemi rahatsızlıkları gibi çeşitli hastalıkların ortaya çıktığı bilinmektedir [1]. Bu nedenle arseniğin içme sularında artan konsantrasyonu, son yıllarda insan ve çevre sağlığı açısından tüm Dünya’da dikkat çeken ciddi bir sorun haline gelmiştir. Arseniğin insan sağlığına olan toksik etkilerinden dolayı, ülkemizde içme sularında arseniğin maksimum kabul edilebilir sınır değeri 10 µg/L’ye çekilmiştir. Yeraltı sularına arseniğin doğal girişimi, jeotermal kaynaklarda kayaçlardan suya çözünerek geçiş şeklinde olurken [2]; madencilik faaliyetleri, ilaç ve kimya sanayi, fosil yakıt kullanımı, gübre ve tarımsal ilaçların kullanımı gibi antropojenik kaynaklardan da arsenik girişimi olabilmektedir [3].

Arsenik çevrede değişken bir yapıya sahiptir ve kolayca oksidasyon basamağını ve kimyasal formunu değiştirebilmektedir. Arseniğin formuna göre davranışları, rengi, reaktifliği ve toksisitesi değişmektedir. Arsenik -3, 0, +3 ve +5 yüklü olmak üzere başlıca 4 farklı oksidasyon basamağında çevremizde bulunmaktadır [4]. Arseniğin yükü ve kimyasal formu, öncelikle redoks potansiyeline ve ortam pH’ına bağlı olarak değişmektedir. İçme sularında arseniğin en sık bulunduğu haller arsenat [As(V)] ve arsenit [As(III)]’tir [5]. Arsenat; oksijenli yüzeysel sulara bulunurken, arsenit çoğunlukla anaerobik yeraltı sularında bulunmaktadır [6]. Arsenitin hücreler tarafından emilimi daha fazla olduğu için, arsenata kıyasla 60 kat daha toksiktir [7].

Sulardan arseniğin giderimi için kullanılan başlıca metotlar; aktif alümin ile adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon-çökeltme, iyon değişimi, kireçle yumuşatma, ters osmoz, hava ile oksidasyon ve kimyasal oksidasyondur [1]. Bu metotlar arsenit giderimi için geliştirilmiştir. Çünkü arsenit, arsenata kıyasla daha kolay giderilmektedir. Bunun nedeni; pH 2.2’den yüksek olduğunda, negatif yüklü As (V)’in pozitif yüklü metal hidroksitleri elektrostatik olarak çekmesinden kaynaklanmaktadır [8]. As (III) ise pH 9’a kadar yüksüz olduğu için daha düşük verimle giderilmektedir [9]. Bu nedenle, arsenik giderim verimini arttırmak için As (III)’ün As (V)’e oksidasyonu ön arıtma süreci olarak kullanılmaktadır [10]. Bu amaçla hidrojen peroksit, potasyum permanganat ve sodyum hipoklorit ile klasik oksidasyon prosesleri ve ozonlama ve foto-oksidasyon gibi ileri oksidasyon prosesleri kullanılabilir [9].

Ultrasonik ışınım, en etkili ileri oksidasyon proseslerinden birisidir ve son yıllarda sulu çözeltilerden organik maddelerin oksidasyonu için yaygın olarak incelenmiştir. Bir sıvı; ultrasese maruz bırakıldığı zaman, ultrasonik ses dalgalarının sıvıyı sıkıştırması ve genleştirmesinden dolayı çok kısa ömürlü ve mikrobeyutlu kaviteasyon kabarcıkları oluşmaktadır. Oluşan kabarcıklar, ultrasonik basınç dalgalarının etkisiyle dengesiz bir boyuta ulaşıncaya kadar büyümekte ve sonunda hızla içlerine doğru çökmektedirler. Kaviteasyon çöküşü, kabarcık içinde aşırı yüksek sıcaklığın (5000 K) ve basıncın (1000 atm) oluşumuna neden olmaktadır [11]. Bu aşırı şartlar sonucunda, bilinen en kuvvetli ikinci oksidant olan OH⁻ radikalleri ortamda üretilmektedir (Eşitlik 1) [12]. Ancak üretilen oksitleyici radikallerin miktarı, ultrasonik frekans, güç ve uygulama süresine bağlı olarak değişmektedir. 20 – 100 kHz frekansları arasında hidromekanik kesme kuvvetleri baskınken, frekanstaki artışla oksitleyici radikal üretimi de kayda değer oranda artmaktadır [13]. Ayrıca, ultrasonik güç ve süredeki artış, sıvıya uygulanan toplam ultrasonik enerjiyi arttıracığı için oksitleyici radikal üretimini de arttırmaktadır. Bu nedenle,

yoğun enerji kullanan ultrasonik ışınım prosesinin gerçek ölçekte uygulanmasından önce süreç parametrelerinin optimize edilmesi gerekmektedir.



Ultrasonik ışınım sırasında hidrofilik bileşikler kavitasyon kabarcıklarının içinde pirolize uğrarken; As gibi suda çözünebilen (hidrofobik) maddeler su fazında veya su ile kavitasyon kabarcığı arasında OH[•] ile reaksiyona girerek okside olmaktadır [13]. Buna uygun olarak, As (III)'ün As (V)'e ultrasonik oksidasyonunun mekanizması Eşitlik (2)'de gösterilmiştir [14].



Bu çalışmanın amacı, herhangi bir kimyasal madde ilavesi olmaksızın, sadece ultrasonik ışınım ile +3 değerlikli arseniğin daha kolay giderilebilir formu olan +5 değerli hale oksidasyonunun araştırılması ve bir ön arıtma metodu olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesidir. Bu amaçla, 20 kHz'lik sabit ultrasonik frekansta ultrasonik ışınım süresinin, pH'ın ve ultrasonik gücün arsenik oksidasyonuna etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

As (III) kaynağı olarak sodyum meta arsenit (NaAsO₂) kullanılmıştır ve Merck (Almanya) firmasından satın alınmıştır. As (III) stok çözeltisi 100 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. 100 µg/L'lik çözeltiler, stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir. Tüm çözeltilerin hazırlanışında saf su kullanılmıştır.

2.2. Reaktör ve deneysel süreç

As (III) çözeltisinin ultrasonik ışınımı, Bandelin marka HD3200 (Almanya) model bir sonikatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, 20 kHz sabit ultrasonik frekansta çalışmaktadır ve maksimum ultrasonik gücü 200 W'tır. Sonikatör, titanyumdan imal edilmiş TT13 model (Bandelin, Almanya) ultrasonik prob ile kullanılmıştır. Deneyler sırasında, sıcaklık kontrol edilmemiştir. Kavitasyon sürecinin doğası gereği uygulanan ultrasonik güce ve ışınım süresine bağlı olarak çözelti sıcaklığı oda sıcaklığından 70°C'ye kadar yükselmiştir. Sonikasyon deneyleri için 100 mL'lik pyrex camdan imal edilmiş reaksiyon haznesi kullanılmıştır. Yeraltı sularında 100 mL hacminde 100 µg/L konsantrasyonundaki As (III) çözeltisi, pyrex camdan imal edilmiş reaksiyon haznesine döküldükten sonra, ultrasonik prob haznenin ortasından çözeltilere 2 cm daldırılmış ve ultrasonik oksidasyon süreci başlatılmıştır. Ultrasonik ışınım süresi dolduktan sonra, cihaz kapatılmıştır. pH 7'ye ayarlandıktan sonra, analiz safhasına geçilmiştir. Ultrasonik oksidasyon deneyleri ikişer kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması dikkate alınmıştır.

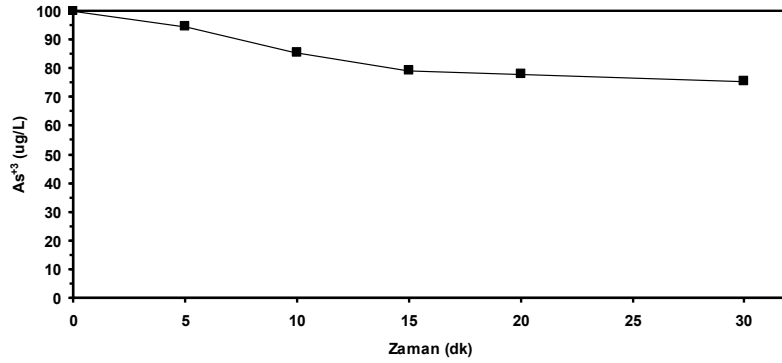
2.3. Analizler

Alınan numuneler 0.45 µm gözenek çaplı membran filtre kağıdından süzülmüştür. Sonra bu filtrattaki As (III) ile As (V)'i ayırmak için, numune anyonik bir reçineden (Supelclean LCSAXSPE-3mL) geçirilmiştir [14]. As (V) bu reçine içerisinde tutulurken, As (III) süzüntünün içerisinde kalmıştır. Süzüntüdeki As (III) konsantrasyonunu ölçmek için Simultaneous Inductive Coupled Plasma (ICP) - Optic Emission Spectrum (Optima 2100 DV Perkin Elmer) cihazı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ultrasonik ışınım süresinin etkisi

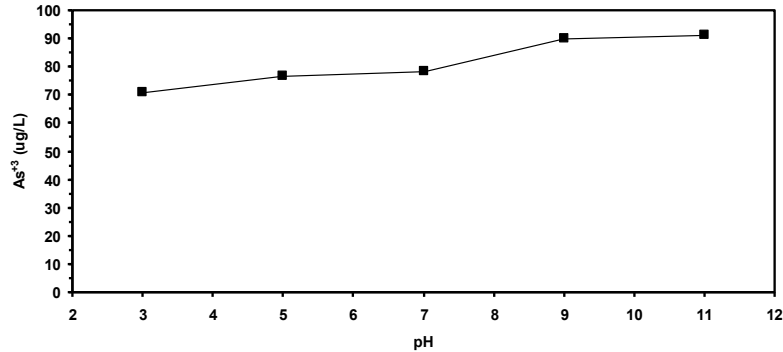
Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, ultrasonik ışınımın süresinin oksidasyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla deneyler, 30 dk'ya kadar değişen ışınım sürelerinde, sabit 20 kHz'lik ultrasonik frekansta ve 40 W'lık ultrasonik güçte pH'ı 7 olan 100 mL'lik 50 mg/L konsantrasyonundaki As (III) çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de gösterildiği gibi, ışınım süresinin uzaması, çözeltiliye uygulanan toplam ultrasonik enerjinin artmasına neden olarak Eşitlik 1'de gösterildiği gibi çözeltilide üretilen OH[•] radikalının miktarını attırmış ve sonuç itibari ile Eşitlik 2'ye uygun olarak oksitleyici radikallerin artan miktarı, As (III) oksidasyonunun da artmasına neden olmuştur. Ancak ilk 15 dk'dan sonra, ultrasonik oksidasyon veriminin düştüğü görülmüştür. Böylece 15 dk'lık sürenin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle sonraki deneylerde, 15 dk'lık ışınım süresi uygulanmıştır.



Şekil 1. Ultrasonik ışınım süresinin oksidasyona etkisi.

3.2. pH'ın etkisi

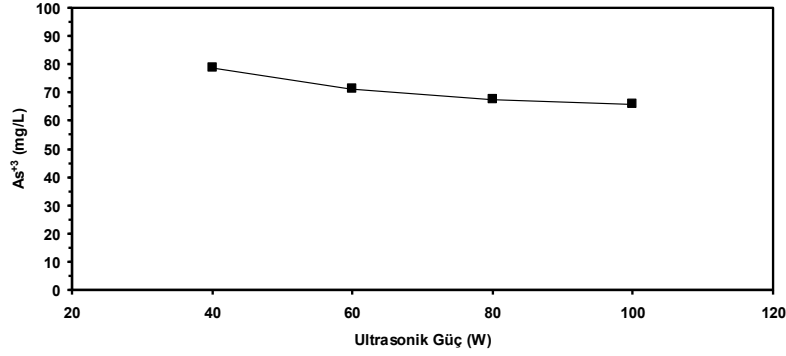
Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında, çözelti pH'ının etkisi pH 3 – 11 aralığında belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler 20 kHz ultrasonik frekans ve 40 W güçte, 15 dk'lık ışınım süresinde yapılmış olup, sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'den de anlaşılacağı üzere, asidik pH'ta daha yüksek verim elde edilmiştir ve pH'taki artışa bağlı olarak AS(III)'ün oksidasyon verimi de azalmıştır. Ancak pH 7'ye kadar bu azalış, ciddi seviyelerde olmamıştır. Alkali pH'larda verimin azalmasının nedeni, sonokimyasal yollarla üretilen OH[•] radikalının OH⁻ ile reaksiyona girerek etkisini yitirmesidir (Eşitlik 3) [15].



Şekil 2. Ultrasonik oksidasyon verimine pH'ın etkisi.

3.3. Ultrasonik gücün etkisi

DeneySEL çalışmanın son aşamasında ultrasonik gücün etkisi, 40 – 100 W aralığında incelenmiştir. Ultrasonik güçteki artışa Eşitlik 1'e uygun olarak OH[•] radikalının üretimini arttırdığı için, Şekil 3'te gösterildiği gibi ultrasonik As (III) oksidasyonu da artmıştır. Ancak bu artış 60 W'lık ultrasonik gücün üzerinde, ihmal edilebilir derecede olmuştur. 100 mL hacmindeki çözeltiye uygulanan bu aşırı güç, arıtma metodunun işletme maliyetinin önemli derecede artmasına neden olacağı için, 60 W'lık ultrasonik güç yeterli görülmüştür.



Şekil 3. Ultrasonik oksidasyon verimine ultrasonik gücün etkisi.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada As (III)'ün As (V)'e ultrasonik oksidasyonu, bir ön arıtma metodu olarak araştırılmıştır. Bu amaçla; ultrasonik ışınım süresinin, çözelti pH'ının ve ultrasonik gücün oksidasyon verimine etkileri araştırılmıştır. Ultrasonik güç ve ışınım süresindeki artış çözeltiye uygulanan ultrasonik enerjinin artmasına neden olduğu için, OH[•] radikalının üretimini arttırmış ve sonuçta oksidasyon verimi de yükselmiştir. Ancak çözelti pH'ının yükselmesi, OH⁻ iyonlarının radikal süpürücü etkisinden dolayı verimin düşmesine sebep olmuştur. Optimum şartlar, pH = 7, ultrasonik ışınım süresi = 15 dk ve ultrasonik güç = 60 W olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında, As (III)'ün As (V)'e oksidasyon verimi % 28.7 olmuştur. Ultrasonik oksidasyon veriminin sınırlı kalmasının nedeni, uygulanan 20 kHz frekansta OH[•] radikalının üretim veriminin düşük olmasıdır. Daha yüksek ultrasonik frekanslarda ve/veya hidrojen peroksit gibi oksitleyici kimyasalların ilavesi ile oksidasyon verimi artırılabilir.

5. Kaynaklar

- [1] Mohan D., Pittman C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1 – 53, 2007.
- [2] Niu C.H., Volesky B., Cleiman D., Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells, *Water Research* 41, 2473 – 2478, 2007.
- [3] <http://www.greenfacts.org/en/arsenic/1-3/arsenic-1.htm#2p0>.
- [4] Sharma V.K., Sohn M., Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International*, 35, 743 – 759, 2009.

- [5] Kundu S., Gupta A.K., Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290, 52 – 60, 2005.
- [6] Greenwood N.N., Earnshaw A., Chemistry of Elements, Pergamon Press, Oxford, (Chapter 13) 1984.
- [7] Kundu S., Kavalakatt S.S., Pal A., Ghosh A.K., Mandal M., Pal T., Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: Batch adsorption and column study, *Water Research*, 38, 3780 – 3790, 2004.
- [8] Johnston R., Heijnen H., Wurzel P., United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, Chapter 6: Safe water technology. World Health Organization, Genova, 2001.
- [9] Bilici Başkan M., Pala A., İçme sularında arsenik kirliliği: ülkemiz açısından bir değerlendirme, *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 69 – 79, 2009.
- [10] Fujimoto M., The removal of arsenic from drinking water by carbon adsorption. Master of Science Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan State University, 2001.
- [11] Wang X., Yao Z., Wang J., Guo W., Li G., Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 43 – 48, 2008.
- [12] Nakui H., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R., The effect of pH on sonochemical degradation of hydrazine, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 627 – 632, 2007.
- [13] Şahinkaya S. Ultrasonik ön işlemin anaerobik çamur çürütme reaktörünün verimliliğine etkisi, Selçuk Üniversitesi, 2011.
- [14] Neppolian B., Doronila A., Ashokkumar M., Sonochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent. *Water Research*, 44, 3687 – 3695, 2010.
- [15] Hamdaoui Q., Naffrechoux E., Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 981 – 987, 2008.