

Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As(III) Adsorpsiyonu

Tuğba TÜRK*, İbrahim ALP

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon-TÜRKİYE

*Corresponding author: tugbatürk@yahoo.com.tr

Özet

Bu çalışmada, adsorban olarak çift tabakalı hidroksit (ÇTH) olarak bilinen sentetik olarak hazırlanmış Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) ile sulu çözeltilerden arsenit (As(III)) giderimini incelenmiştir. Yapısı Fe^{+3} yer değiştirmesi ile oluşturulan ve $[Mg(II)_6Fe(III)_2(OH)_{16}]^{+2} [CO_3 \cdot yH_2O]^{-2}$ kimyasal formülü ile ifade edilen FeHT çökeltme metodu ile sentezlenmiştir. Elde edilen malzeme XRD (X-ışınları Difraktometresi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizleri ile karakterize edilmiştir. FeHT üzerine arsenit (As(III))'in adsorpsiyon mekanizmasının ortaya koyulması amacıyla çözelti pH'sı, başlangıç arsenit (As(III)) konsantrasyonu ve adsorban miktarının etkisi kesikli deneylerle incelenmiştir. Adsorpsiyon hızları incelendiğinde adsorpsiyon prosesi için yalancı ikinci derece kinetik en uygun model olduğu belirlenmiştir. Denge izoterm çalışmalarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise, FeHT ile arsenit (As(III)) adsorpsiyonu için en uyumlu modelin Langmuir modelinin olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltilerden arsenit (As(III)) giderimine ait deneysel sonuçlar, başlangıçta $300 \mu g/L$ konsantrasyonunda bulunan arsenitin $27 \mu g/L$ 'nin altına indirebildiği de göz önüne alındığında FeHT ile arsenitin etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, arsenit (As(III)), çift tabakalı hidroksit, hidrotalsit (HT), Mg-Fe-hidrotalsit (FeHT).

Adsorption of As(III) from Water Using Mg-Fe-Hydrotalcite (FeHT)

Abstract

This paper describes a study of the sorptive removal of arsenite (As(III)) from aqueous solutions by synthetically prepared Mg-Fe-based hydrotalcites (FeHT) as layered double hydroxide (LDH) adsorbents. The synthesis of Fe^{+3} -substituted hydrotalcites (FeHT) with the chemical formula $[Mg(II)_6Fe(III)_2(OH)_{16}]^{+2} [CO_3 \cdot yH_2O]^{-2}$ was achieved by a co-precipitation method. The reaction product were characterized by powder X-ray diffraction and SEM (Scanning electron microscope) analysis. The influences of solution pH, initial arsenite (As(III)) concentration, and adsorbent concentration were investigated by the batch experiments to provide an insight into adsorption mechanism of arsenite (As(III)) onto the Mg-Fe-based hydrotalcites (FeHT). The adsorption kinetics indicated that the adsorption process was best described by the second order kinetic model. The results obtained from the isotherm analysis indicated that the Langmuir isotherm model showed the best fit to the process. According to results of arsenite (As(III)) removal from aqueous solution, FeHT has arsenite removal efficiency; with the ability to reduce the concentration of arsenite in the aqueous solution from an initial value of $300 \mu g/L$ to $<27 \mu g/L$.

Keywords: Adsorption, arsenite (As(III)), layered double hydroxide (LDH), hydrotalcite (HT), Mg-Fe-based hydrotalcites (FeHT).

Türk T, Alp İ (2010) Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As(III) Adsorpsiyonu. Ekoloji 19, 74, 77-88.

GİRİŞ

Sağlık için üzerinde yaşadığımız toprak, içtiğimiz su ve soluduğumuz hava önemlidir. İnsanlar temiz su eksikliğinden ölmektedirler. Dünya nüfusunun üçte biri suyun getirdiği hastalıklardan acı çekmektedir. Yeraltı suyu dünyanın birçok yerinde içme suyunun ana kaynağını oluşturmaktadır. Yeraltı sularındaki en ciddi doğal kirleticilerden birisi ise arseniktir. Arsenik, kayalarda, toprakta, hava, su, bitki ve hayvanlarda doğal olarak oluşmaktadır.

Volkanik aktiviteler, erozyon ve orman yangınları gibi doğal aktivitelerle veya fosil yakıtların yanması, kağıt üretimi, çimento üretimi ve madencilik faaliyetleri gibi insan aktiviteleriyle arseniğin çevreye yayılması gerçekleşmektedir (Altundoğan ve ark. 2000).

Arsenik başlıca iki kararlı oksidasyon durumlarından oluşur: Arsenat (As(V)) ve Arsenit (As(III)). Arsenat (As(V)) genellikle oksidasyon şartları altında H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, ve

Geliş: 15.04.2009 / Kabul: 03.11.2009

AsO_4^{-3} formlarında bulunur. Arsenit ($As(III)$) formları ise H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{-3} , $HAsO_2^{-2}$ gibi indirgenmiş inorganik arsenik türleridir. Arsenit yeterince indirgenmiş şartlar altında baskın olarak bulunmaktadır (Payan 1999).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından arsenik kanserojen bir madde olarak kabul edilmiştir (Ng ve ark. 2003). Arseniğin toksikliği onun kimyasal formuna bağlı olarak değişmektedir. Arsenit ($As(III)$) arsenattan ($As(V)$) 60 kat daha toksiktir (Kundu ve Gupta 2006). Diyare ve kramp gibi spesifik olmayan gastrointestinal etkiler; anemi ve beyaz kan hücrelerinin sayısındaki azalma gibi hematolojik etkiler, polinöropati ve ensefalopati (beyin rahatsızlığı) gibi nörolojik etkiler, kardiyovasküler etkiler ve karaciğer büyümesi (hepatomegaly) gibi etkiler; haftalar veya aylar boyunca yüksek arsenik miktarına maruz kalındığında ortaya çıkabilmektedir (0,04 mg/kg/gün) (Goyer 2001).

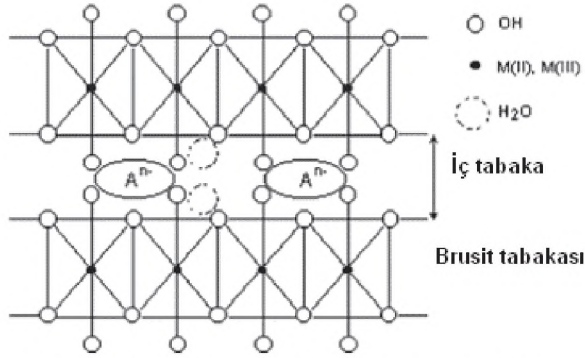
Doğal dengeyi bozan kirleticiler arasında yer alan arsenik, gerek doğada serbest halde bulunabilmesi ve gerekse canlı yapıda oluşturduğu değişik toksik etkileri nedeniyle insan sağlığı açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle içme sularındaki izin verilebilir As miktarı her ülkede düzenlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme ve kullanma sularında 10 $\mu g/L$ 'ye kadar arsenik bulunabileceğini, 50 $\mu g/L$ 'den daha yüksek miktarlarda arsenik içeren suların ise kesinlikle kullanılmaması gerektiğini bildirmiştir (Anonymous 2003 b). Ülkemizde de Sağlık Bakanlığı tarafından 2005 yılında çıkarılan yönetmelikle insani amaçlı kullanılacak sularda bulunabilecek arsenik miktarı 10 $\mu g/L$ olarak belirlenmiştir (Anonymous 2005). Bu yüzden içme sularında bulunan inorganik arsenik için uygun giderim metodları geliştirilmektedir.

Sulardan arsenik giderimi için çok farklı prosesler kullanılmaktadır. Çoğu çalışmada, çöktürme (Clara ve Magalhães 2002), koagülasyon (Wickramasinghe ve ark. 2004), kireçle çöktürme (Anonymous 2002), ters osmos (Chan ve Dudeney 2008), iyon değişimi (Korngold ve ark. 2001) ve adsorpsiyon (Mohan ve Pitman 2007) ile sulardan arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. Her bir teknolojinin avantaj ve dezavantajları vardır. Metal tuzları ile koagülasyon ve kireçle çöktürme geçmişte en yaygın kullanılan arsenik giderme teknolojileridir. Koagülasyon prosesleri çoğunlukla arsenik seviyelerini 10 $\mu g/L$ altına indirememekte

(Johnston ve Heijnen 2001), küçük sistemler için uygulanamamakta ve atık depolama problemleri oluşturmaktadır. Membran prosesleri ise diğer metotlardan daha pahalıdır (Manoharan 2002). Ters osmos ve nanofiltrasyon yöntemleri arsenik gidermede kullanılmakta fakat fazla enerjiye gereksinim duymakta ve $As(III)$ giderilmesi $As(V)$ 'e göre daha kötü gerçekleşmektedir. İyon değiştirme prosesleriyle yüksek arsenik giderimi elde edilmekte, fakat reçinelerin pahalı olması ve kullanılan prosesin performansının ortamda bulunan sülfat, florür, nitrat varlığından oldukça fazla etkilenmesi gibi olumsuzlukları bulunmaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, basitliği ve rejenerasyon potansiyeli ile en yaygın olarak kullanılan yöntemdir (Zhang ve ark. 2004). Eğer adsorban ucuz ve kullanımı kolaysa adsorpsiyon etkili bir teknolojidir. Kalay oksit (Manna ve Ghosh 2007), doğal demir minerali (Guo ve ark. 2007), sentetik götit (Lakshminathiraj ve ark. 2006), muskovit ve biyotit mika (Chakraborty ve ark. 2007), sıfır değerlikli demir (Bang ve ark. 2005) ve modifiye aktif karbon (Hong ve ark. 2008) gibi birbirinden çok farklı özelliklerdeki adsorbanlar arsenik giderimi için geliştirilmişlerdir. Arsenit ($As(III)$) daha toksik ve giderilmesi arsenata ($As(V)$) göre çok daha zor olduğundan çalışmalar genellikle arsenat ($As(V)$) giderimi üzerine gerçekleştirilmiştir (Chang ve ark. 2007).

Hidrotalsit, $[Mg_6Al_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$, doğal olarak oluşabilen bir kil olup, çift tabakalı hidroksittir (Şekil 1) (Kannan 2006). Magnezyum ve alüminyumun seyreltik sulu çözeltisinin birlikte çökmesiyle sentezlenebilmektedir (Goh ve ark. 2008). Yapısında bulunan iyonlar değiştirilerek modifiye edilebilmektedir. Örneğin mineralin yapısındaki Al^{+3} yerine Fe^{+3} iyonları ile sentez yapılırsa Sjögrenit $[Mg_6Fe_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$ minerali (FeHT) elde edilmektedir (Panda ve ark. 2008).

Hidrotalsit mineralleri yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip olduğundan kromat (CrO_4^{-2}) (Lazaridis ve Asouhidou 2003), borat ($B(OH)_4^-$) (Ferreira ve ark. 2006), selenit (SeO_3^{-2}) ve selanat (SeO_4^{-2}) (You ve ark. 2001) gibi pek çok anyonik kirleticinin sudan gideriminde kullanımı araştırılmıştır. Hidrotalsitler kullanılarak arsenit ($As(III)$) (Manju ve Anirudhan 2000, Gillman 2006) ve arsenat ($As(V)$) (Bhaumik ve ark. 2004, Yang ve ark. 2006) giderimi üzerine de çeşitli araştırmalar



Şekil 1. Çift tabakalı hidroksitlerin şematik gösterimi (Kannan 2006).

yapılmıştır (Goh ve ark. 2008).

Hidrotalsitin yapısında Al⁺³ yerine Fe⁺³ koyulmasıyla üretilen FeHT yapısının arsenit (As(III)) (Nishida ve ark. 2004) ve arsenat (As(V)) (Chang ve ark. 2007) gideriminde kullanımı üzerine ise kısıtlı sayıda da olsa bulunan çalışmalarda konunun adsorpsiyon karakteristikleri açısından detaylı olarak ortaya koyulmadığı görülmektedir (Nakahira ve ark. 2007). Yazarlar tarafından yapılan daha önceki çalışmada (Türk ve ark. 2009) FeHT ile arsenat (As(V)) gideriminin adsorpsiyon özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada sulardan arsenit (As(III)) giderimi için Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) kullanımında adsorpsiyon özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. Çalışmada FeHT sentezlendikten sonra elde edilen ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Arsenit (As(III)) adsorpsiyonunda pH'nın, başlangıç arsenit (As(III)) konsantrasyonu ve adsorban miktarının etkisi araştırılarak adsorpsiyon kinetikleri ve izotermi ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

FeHT Sentezi ve Karakterizasyonu

Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Çöktürme yöntemi Çift Tabakalı Hidroksitlerin sentezi için en basit ve en yaygın kullanılan sentez yöntemidir (Yang ve ark. 2005). Öncelikle malzeme Mg⁺²/Fe⁺³ oranı 2,46 olacak şekilde hazırlanmıştır. 18,3 g MgCl₂.H₂O ve 4,24 g FeCl₃.6H₂O karıştırılarak 200 mL suda çözülmüştür (Çözelti 1). Daha sonra 32 g NaOH ve 5,72 g Na₂CO₃.10H₂O karıştırılarak 4 L suda çözülmüştür (Çözelti 2). Çözelti 1 yavaş yavaş çözelti 2'ye ilave edilmiştir. Ortamın pH'sı NaOH ve HCl ile 11,5 değerine ayarlanmıştır. Süspansiyon karışımı 15 dakika 1200 dev/dak. hızda santrifüjlenmiş ve kau çökelek ayrılmıştır. Nemli kek 2 L beher içinde saf

su ile yıkandıktan sonra filtrelenmiş ve 80°C'de 20 saat kurutulularak FeHT elde edilmiştir. Sentez prosesi esnasında pH 11,5-12 arasında olması hidrotalsit üretimi için önemlidir. pH>12 olması durumunda Fe⁺³ iyonlarının çözünmesi gerçekleşmekte, pH<11,5 olduğunda ise çöktürme işlemi tamamlanamamaktadır (Wright 2002).

Numunenin X-ışınları difraksiyonu Rigaku DMMax-IIIC marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır (Nakahira ve ark. 2007). BET yüzey alanı Nova 4000E Quantachrome cihazı ve tane boyutu ise lazer granülometresi ile ölçülmüştür (Malvern Mastersizer SZ-3600). Taramalı elektron mikroskop çalışmaları JEOL/JSM-6335F mikroskopla incelenmiştir (Rivera ve ark. 2008).

As(III) Adsorpsiyonu

0,17343 g NaAsO₂, 100 mL saf suda çözülerek 1000 mg/L konsantrasyonlu arsenit (As(III)) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Test çözeltilerinin pH değerleri hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile ayarlanmış ve dijital pH metre ile (Thermo Orion 5 Star) ölçülmüştür.

Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıda (Wiggen Hauser SI-100T), 200 dev/dak. hızda ve oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir. Arsenit (As(III)) adsorpsiyonunda; başlangıç arsenit konsantrasyonu (100-2000 µg/L), temas süresi (15-180 dak.), adsorban miktarı (0,5-15 g/L) ve çözelti pH'sı (3-12) test edilmiştir. Analiz için alınan örnekler 4000 dev/dak. hızda 15 dak. santrifüjlenmiştir. Spektroskopik yöntemler içerisinde AAS ucuz ve pratik olması sebebiyle daha çok kullanılmaktadır (Hung ve ark. 2004). Arsenit konsantrasyonları hidrür sistemli atomik adsorpsiyon spektrometresinde (Perkin Elmer Analyst 400) analiz edilmiştir (Li ve Zhou. 2006).

BULGULAR

FeHT Karakterizasyonu

Sentezlenen FeHT'nin X-ışını difraktogramı Şekil 2'de gösterilmektedir. (003) ve (006) pikleri brisit tabakasının kümelenmesiyle ilgili olarak bazal yansımalarla aittir. Diğer pikler ise bazal olmayan yansımalarla ilgilidir. (003) ve (006) piklerinin keskinliği örneğin yüksek derecede kristalliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Nishida ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada çöktürme yöntemiyle sentezledikleri FeHT'nin XRD çalışmalarıyla elde ettikleri pikler bu çalışmada elde edilen piklerle uyum göstermektedir.

Bu çalışmada üretilen ve adsorpsiyon testlerinde kullanılan malzemenin ortalama tane boyutu ve spesifik yüzey alanı sırasıyla $233 \mu\text{m}$ ve $1,448 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Michalik ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada çöktürme metodu pH 11'de sentezledikleri Mg-Al hidrotalsit'in yüzey alanını $4 \text{ m}^2/\text{g}$ bulmuşlardır.

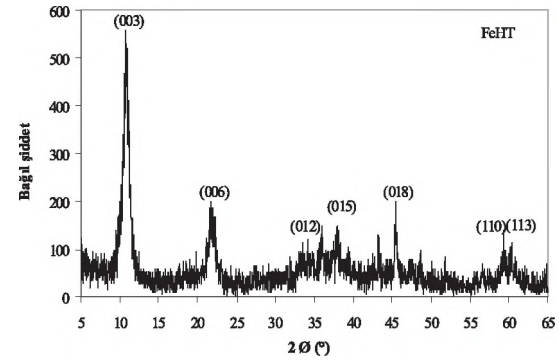
Yüksek bazik şartlar altında hazırlanan numunenin SEM görüntüleri Şekil 3'de görülmektedir. Bu metotla hazırlanan örnekler genellikle büyük parça boyutlu agregalar oluşturmakta ve bu tip morfoloji hemen hemen hiç porozite göstermemekte ve çok düşük yüzey alanına sahip olmaktadır (Pagano ve ark. 2003). Çift Tabakalı Hidroksitlerin arsenik adsorpsiyonunda tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı, tane boyutu azaldıkça artmaktadır. Fakat adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisizdir (Yang ve ark. 2006).

FeHT ile As(III) Adsorpsiyonu

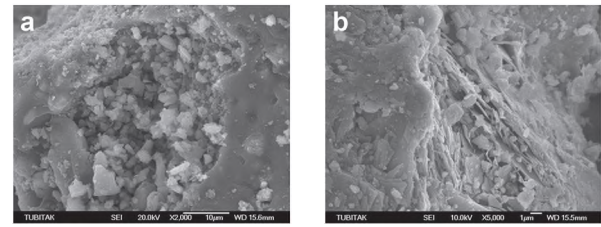
Arsenit, H_3AsO_3 (pH 0-9), H_2AsO_3^- (pH 10-12), HAsO_3^{2-} (pH 13), AsO_3^{3-} (pH 14) şeklinde 4 türe sahiptir (Ramakrishna 2006). FeHT ile arsenitin (As(III)) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, farklı pH değerlerinde $300 \mu\text{g}/\text{L}$ başlangıç arsenit konsantrasyonunda çalışılmıştır. İlerki çalışmalarda kullanılması düşünülen gerçek çözeltinin konsantrasyonu yaklaşık $300 \mu\text{g}/\text{L}$ civarında olduğundan (Çolak ve ark. 2003, Doğan ve Doğan 2007) adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın, adsorban miktarının ve temas süresinin etkilerini belirlemek amacıyla arsenit konsantrasyonu $300 \mu\text{g}/\text{L}$ olarak alınmıştır.

Şekil 4'de FeHT ile As(III) adsorpsiyonuna başlangıç pH değerlerinin etkisi görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde FeHT ile As(III) adsorpsiyonunun başlangıç pH'dan bağımsız olduğu görülmektedir. $300 \mu\text{g}/\text{L}$ başlangıç arsenit konsantrasyonunda pH 3'den 12'ye artığında As(III) konsantrasyonu $32,8 \mu\text{g}/\text{L}$ 'den $27,0 \mu\text{g}/\text{L}$ 'ye azalmaktadır. Farklı pH değerlerinde suya FeHT ilavesi tampon etkisi oluşturmaktadır. Bu tampon etkisi FeHT'nin amfoterik doğasıyla açıklanabilir. Diğer araştırmacılar da hidrotalsit gibi bileşiklerin amfoterik etkisini gözlemlemişlerdir (You ve ark. 2001 ve Ferreira ve ark. 2006). Elde edilen sonuçlardan maksimum adsorpsiyonun yaklaşık pH 9 değerinde olduğu gözlemlenmiştir.

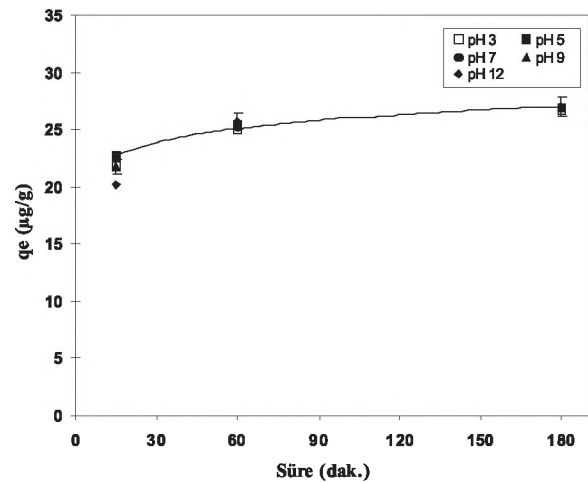
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorban miktarı artıkça çözeltide kalan As(III) konsantrasyonu azalmaktadır (Şekil 5). Adsorban miktarı



Şekil 2. FeHT'nin X-ışını difraktogramı.



Şekil 3. FeHT'nin a) X2000 b) X5000 büyütme, SEM görünümü



Şekil 4. FeHT ile As(III) giderimine pH'nın etkisi (T: 25°C, Co: $300 \mu\text{g}/\text{L}$, D: $10 \text{ g}/\text{L}$).

artıkça yükleme kapasitesi artmakta ve daha sonra değişme olmamaktadır (Yang ve ark. 2005). FeHT ile $300 \mu\text{g}/\text{L}$ olan başlangıç arsenit konsantrasyonu $27,0 \mu\text{g}/\text{L}$ 'ye düşürülmüştür. FeHT için optimum adsorban miktarı $10 \text{ g}/\text{L}$ olarak seçilmiştir.

Maksimum adsorpsiyon denge zamanını bulmak için farklı başlangıç konsantrasyonlardaki arseniğin FeHT üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon süresinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Farklı arsenit konsantrasyonlarındaki arsenit giderme etkinliği, $100-2000 \mu\text{g}/\text{L}$ arasındaki arsenit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel

çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6'da görülmektedir.

Adsorpsiyon izotermeleri

Denge çalışmaları, adsorbanın kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbanın yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tayini için gereklidir. Çünkü izotermeler adsorbanlarla adsorbatların nasıl etkileştikleri hakkında bilgi vermektedir (Goh ve ark. 2008).

Freundlich ve Langmuir izotermeleri, adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Martinson 2008).

$$\text{Langmuir eşitliği } q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich eşitliği } q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada q_e denge halinde birim adsorban başına adsorbe olmuş As miktarını ($\mu\text{g/g}$), Q tek tabaka kapasitesini, b Langmuir izoterm sabitini, C_e adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$), K_f Freundlich sabitini ($\mu\text{g/g}$) ve $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğu göstermektedir. Bu denklemlerin lineer formları aşağıdaki gibi yazılabilmektedir (Veli ve Akyüz 2007);

Langmuir formunun lineer formu;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} C_e \quad (3)$$

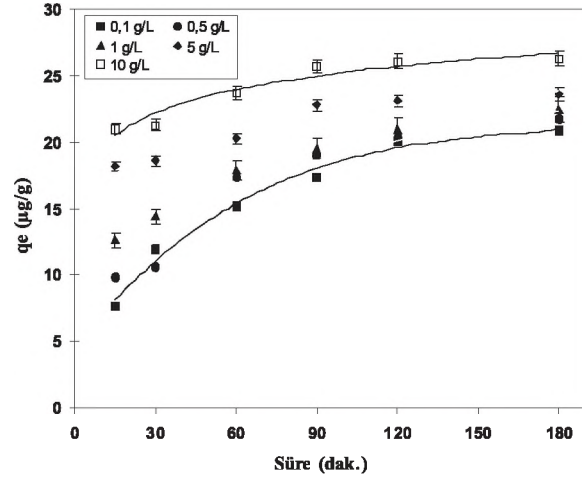
Freundlich formunun lineer formu;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

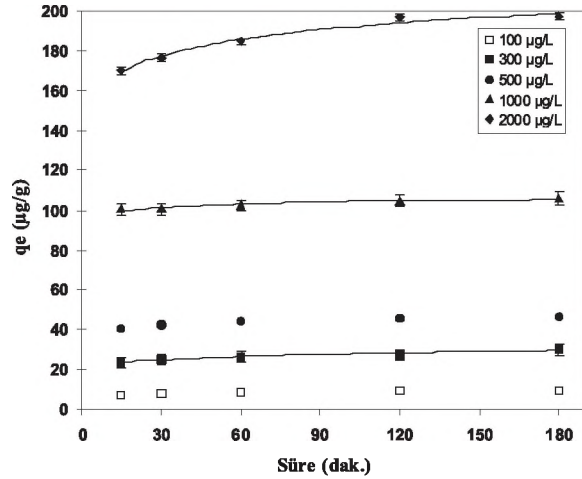
DeneySEL veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik 3 ve 4'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiş ve hangi modelin deneySEL verilerle daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Şekil 7'de FeHT üzerine arsenitin deneySEL denge verileri gösterilmektedir. İzoterm pozitif ve konsantrasyon eksenine göre içbükey (konkav) şeklinde olan izotermidir (Hinz 2001). Yani arsenitin denge konsantrasyonunun artmasıyla, tutunma miktarı artmaktadır.

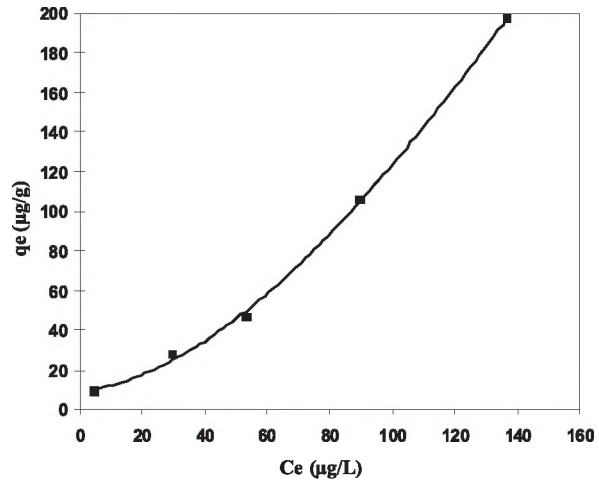
Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir



Şekil 5. FeHT ile As(III) gideriminde adsorban miktarının etkisi (T:25°C, Co:300 $\mu\text{g/L}$, pH: 9).



Şekil 6. FeHT ile As(III) gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi (pH 9, D: 10 g/L, T: 25°C).



Şekil 7. FeHT ile As(III) adsorpsiyonunda denge izotermi (T: 25°C, D: 10 g/L, pH 9).

izotermdir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorban yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin mümkün olmadığını farz etmektedir (Doğan ve ark. 2000). As(III) adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla b ve Q değerleri belirlenmiştir. Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi, b ise adsorpsiyonun bağlanma enerjisi ile ilgilidir (Beyhan 2003).

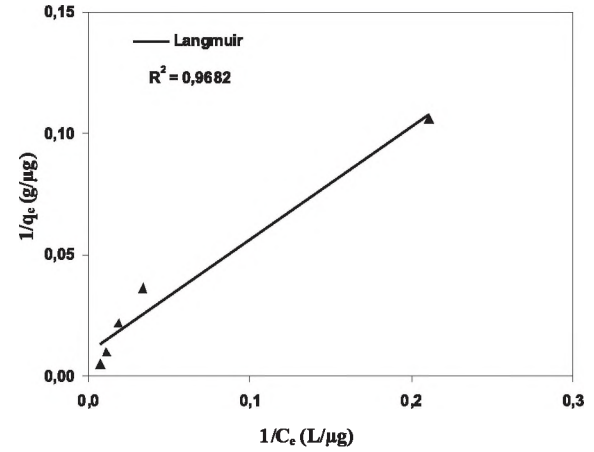
Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu görülmektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum göstermesi, adsorban yüzeyindeki aktif noktalarının homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul etmektedir (Tekin ve ark. 2006).

Freundlich izotermi deneysel bir eşitlik ve düşük konsantrasyonlar için daha iyi sonuçlar vermektedir (Kundu ve Gupta 2006). As(III) adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi Şekil 9'da gösterilmiştir ve doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla n ve K_f değerleri hesaplanmıştır. K_f kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi ve $1/n$ adsorpsiyon şiddetidir. $1/n$ üssünün büyüklüğü adsorpsiyonun geçerliliğinin bir göstergesidir. $n > 1$ değerinin elde edilmesi adsorpsiyonun geçerli olduğunu göstermektedir (Beyhan 2003).

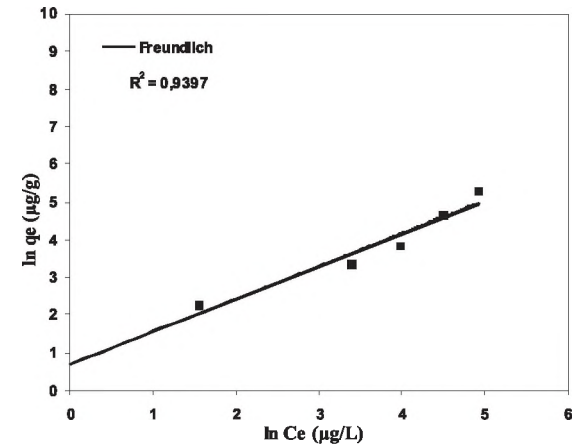
Deneysel verilerle korelasyon sabitleri (R^2) hesaplanmıştır ve değerler Tablo 1'de verilmiştir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayısının 0,9397 olması bu izotermin, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyuşmadığını göstermektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi, 180 dakikalık denge süresi sonunda adsorbanın K_f değerleri 1,96 ve n değeri 1,14 olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri FeHT'nin adsorpsiyon karakteristikleri ve mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır. Zamana bağlı arsenit adsorpsiyon verileri Şekil 10'da gösterilmiştir. Sonuçlar başlangıç adsorpsiyon hızının oldukça hızlı olduğunu göstermektedir. Genellikle çift tabakalı hidroksitlerle yapılan kinetik çalışmalarında başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaş bir şekilde dengeye ulaşıldığı görülmektedir (Shahrivari 2005). Shahrivari (2005), çift tabakalı hidroksitlerin arsenik adsorpsiyon



Şekil 8. FeHT üzerindeki arsenitin doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 9. FeHT üzerindeki arsenitin doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi.

Tablo 1. FeHT yüzeyine As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri FeHT (T: 25°C, pH: 9, D: 10 g/L).

Parametre	Değer	R^2
Langmuir izotermi		
Q ($\mu\text{g/g}$)	80,35	0,9682
b	0,02	
Freundlich izotermi		
K_f	1,96	0,9397
n	1,14	

kinetiği ile ilgili çalışma yapmıştır. Çalışmada, kalsine olmuş ve olmamış ÇTH ile arsenik adsorpsiyonu başlangıçta oldukça hızlı olmasına rağmen tamamen dengeye ulaşması 2-3 gün almıştır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için yalnızca birinci derece ve yalnızca ikinci derece hız denklemleri kullanılmıştır (Başbüyük ve Forster 2003);

Yalnızca birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

şeklinde ifade edilmektedir. q_t ve q_e sırasıyla t ve denge zamanında adsorplanan As(III) miktarı ve k_1 yalancı birinci dereceden hız sabitidir.

Eşitlik (5)'in $t=0$ $t=t$ ve $q_t=0$ $q_t=t$ sınırları için integrali alınırsa

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (6)$$

eşitlik (6) elde edilir. Eşitlik (6) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Burada t değerlerine karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiklerinin eğim ve kesim noktaları, birinci derece hız sabiti (k_1) ve denge adsorpsiyon yoğunluğunu (q_e) belirlemek için kullanılmıştır. Korelasyon sabitleriyle sonuçların karşılaştırılması Tablo 2'de gösterilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen yalancı birinci derece modeli için korelasyon katsayıları düşüktür. Ayrıca lineer grafiklerden hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak hesaplanan değerler arasında farklılık gözlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında FeHT üzerine As(III)'ün mekanizmasını tarif etmek için yalancı birinci derece kinetik modelin yeterli olmadığı düşünülmüştür.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği ise

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

olarak ifade edilmektedir. q_t ve q_e sırasıyla t ve denge zamanında adsorplanan As miktarı ve k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabitidir Eşitlik (8)'nin $t=0$ $t=t$ ve $q_t=0$ $q_t=t$ sınırları için integrali alındığında

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (9)$$

elde edilir ve denklem (9) lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenirse

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

şeklinde ifade edilir. t değerine karşı t/q_t grafiğindeki eğriler lineerdir ve bu eğrilerin eğimlerinden k_2 hız sabiti hesaplanabilir (Şekil 11). Hesaplanan kinetik modeller ve korelasyon katsayısı (R^2) ile ilgili parametreler Tablo 2'de gösterilmiştir. As(III)'ün kinetik adsorpsiyon verisi olarak yalancı ikinci derece kinetik model en uygun olarak belirlenmiştir.

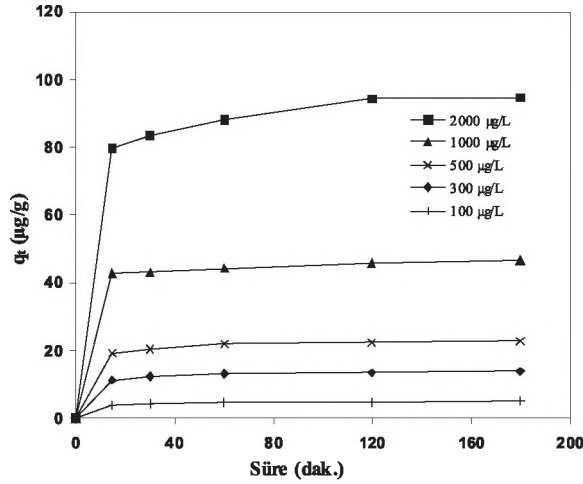
Yalancı ikinci derece kinetik eşitliği için korelasyon katsayıları tüm konsantrasyonlar için 0,999'dan daha büyük gözlenmiştir. Ayrıca hesaplanan q_e değerleri deneysel verilerle çok iyi uyum içerisindedir. FeHT ile arsenit (As(III)) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir.

TARTIŞMA

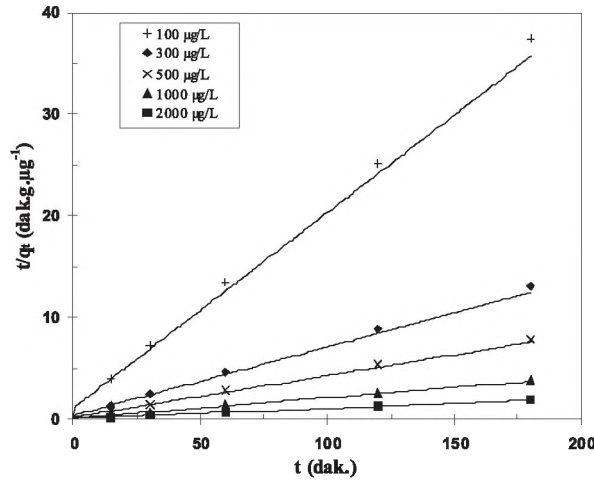
Bu çalışmada, $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{+3}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ kimyasal formülüne sahip Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT), çöktürme metodu ile sentezlenmiş ve suların arsenit gideriminde kullanım için adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Yeryüzünde bol bulunması ve ekonomik olarak sentezlenebilmesi çift tabakalı hidroksitlerin avantajlarından biridir. Çift tabakalı hidroksitlerin bir diğer avantajı, belirli oksianyonlar için konvensiyonel anyon değiştirme reçinelerinden daha yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip olmasıdır. Ayrıca tekrar kullanmak için çabuk bir şekilde tamamen rejenere edilebilmektedir (Yang ve ark. 2005)

Fe-Hidrotalsit sentezinde, Mg/Fe oranı genelde 2-3 yada 4 olacak şekilde ayarlanmaktadır. Bu çalışmada Mg/Fe oranı 2,46 olacak şekilde sentez yapılmıştır. Bu oran azaldıkça Fe içeriği artmaktadır. Demirin arseniğe karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı da arsenik giderim verimi artmaktadır. Çift tabakalı hidroksitlerin anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilmektedir (Ferreria ve ark. 2004). Nishida ve ark. (2004), çalışmalarında Fe-CO₃-HT ve Al-CO₃-HT sentezinde Mg/Fe ve Mg/Al oranının As(V) giderimine etkisini incelemişlerdir. 1 g/L Fe-CO₃-HT (Mg/Fe: 2) ile 60 dakikada %98,7 As(V) giderilebilirken, Fe-CO₃-HT (Mg/Fe: 4) ile %75,2 giderim sağlanmıştır. Al-CO₃-HT (Mg/Al: 4) ile %74,4 giderim sağlanabilmiştir. Bu sonuçlar Mg/Fe oranının giderim verimi üzerine etkisinin önemini göstermektedir.

Yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde FeHT'nin arsenit giderme etkinliğine sahip olduğu söylenebilir. Başlangıç arsenit konsantrasyonunu ~300 µg/L'den ~25 µg/L değerine kadar indirebilmiştir. Chang ve ark. (2007), Mg-Fe-NO₃-HT kullanarak 270 dakikada 588 µg/L arsenat konsantrasyonu 20,06 µg/L'ye indirmeyi başarmışlardır. Buradan As(V) gideriminin As(III) giderimi kadar verimli olmadığı görülmektedir. Türk ve ark. (2009), önceki yapıları çalışmada FeHT örnekleriyle As(V) giderimini çalışmışlardır. pH 9'da



Şekil 10. Farklı As(III) başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon değişimi (T: 25°C, pH: 9, D: 10 g/L).



Şekil 11. FeHT üzerine As(III) adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon kinetikleri.

Tablo 2. FeHT yüzeyine As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri (T: 25°C, pH: 9, D: 10 g/L).

Kinetik Model	Parametre	Başlangıç As(III) konsantrasyonları (µg/L)				
		100	300	500	1000	2000
Valansı-birinci derece	k_1 (min ⁻¹)	0,011	0,006	0,005	0,004	0,008
	q_e (µg g ⁻¹)	1,17	3,50	5,29	7,66	20,66
	R^2	0,9661	0,9837	0,9842	0,9935	0,9870
Valansı-ikinci derece	k_2 (g µg ⁻¹ min ⁻¹)	0,033	0,013	0,010	0,007	0,002
	q_e (µg g ⁻¹)	5,20	14,81	24,42	49,16	101,59
	R^2	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998

farklı adsorban miktarlarında 180 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça As(V) konsantrasyonu azalmaktadır. 10 g/L FeHT ile 300 µg/L olan başlangıç arsenat konsantrasyonu 7 µg/L'ye düşürülmüştür. Bu durum diğer adsorbanlarda gözlemlenen duruma benzer olarak FeHT'nin arsenat adsorpsiyonu için arsenite göre daha verimli olduğunu göstermektedir.

FeHT kullanılarak As(III) giderimi sonrasında ortamda kalan bu miktar (~25 µg/L) gerek WHO ve gerekse Sağlık Bakanlığı tarafından insani amaçlarla kullanılan sularda bulunması istenen en yüksek arsenik miktarına (<10 µg/L) indirilmesi için yeterli olmamaktadır (Anonymous 2003 b, Anonymous 2005). Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından çıkarılan suların kirliliğine göre sınıflandırılarak kullanım alanlarının belirlendiği yönetmelikte sular kalitesine göre 4 sınıfa ayrılmaktadır (Anonymous 2004). İlk üç sınıf için sularda içinde bulunmasına izin verilen arsenik içeriği sırası ile 20, 50 ve 100 µg/L olarak belirtilmiş olup 100 µg/L'den fazla arsenik içeren sular ise IV sınıf kalitedeki su olarak kabul edilmektedir. Deneylerimizde kullanılan su (300 µg/L As) arıtma yapılmadan hiçbir şekilde kullanılamayacak çok kirlenmiş su sınıfı (IV. sınıf) özelliği taşımaktadır (Anonymous 2004). Deneyler sonucunda bu su; yalnız dezenfeksiyon sonrasında içme suyu temini için kullanılabilir yüksek kaliteli su kalitesine (I. sınıf) yükselmiştir.

Çalışma sonuçları As(III) adsorpsiyonunun başlangıç pH'sından bağımsız olduğunu göstermektedir. Örneğin, 300 µg/L başlangıç arsenit miktarında pH 3'den 12'ye arttığında As(III) konsantrasyonu 32,8 µg/L'den 27,0 µg/L'ye azalmıştır. As(III) giderimine adsorban miktarının etkisi incelendiğinde, arsenit giderme etkinliğinin adsorban miktarıyla arttığı görülmekte ve arsenit adsorpsiyonu kısa zamanda gerçekleşmektedir.

Gilman (2006), 60 dakikada 1 g/L Al-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 432 µg/L olan As(III) çözeltisinden % 53,2 verimle arsenit gidermeyi başarmıştır. Aynı şartlarda adsorban olarak Al-Cl-HT kullandıklarında % 52,3 verimle As(III) giderilebilmiştir. Bu çalışmada 60 dakikada 1 g/L Fe-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden % 59,7 verimle arsenit giderilmiştir. 180 dakikada ise 10 g/L Fe-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden % 90,1 verimle arsenit giderimi sağlanmıştır. CO₃ anyonu içeren hidrotalsit ile Cl anyonu içeren hidrotalsiti karşılaştırdığımızda CO₃-HT kullanımı ile daha iyi sonuçlar elde edildiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Farklı temas sürelerinde bu üç adsorban incelendiğinde; 18 saatte 1 g/L adsorban miktarlarında Al-CO₃-HT ile başlangıç konsantrasyonu 432 µg/L olan As(III) çözeltisinden % 70,4 verimle arsenit giderimi sağlanırken, Al-Cl-HT ile % 62,5 arsenit

giderimi sağlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan Fe-CO₃-HT ile ise başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden arsenitin % 75'i giderilebilmektedir.

İzoterm analizinden elde edilen sonuçlardan FeHT üzerine As(III) adsorpsiyonuna en iyi Langmuir izoterminin uyum sağladığı belirlenmiştir. FeHT oksyanion adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan izoterm Langmuir > Freundlich şeklinde sıralanabilir (Goh ve ark. 2008).

Adsorpsiyon kinetikleri adsorpsiyon karakterizasyonu ve mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır. Deneysel ve hesaplanan qe arasındaki uyum dikkate alındığında, FeHT ile arsenit gideriminin yalancı ikinci derece kinetikle daha iyi tanımlandığı görülmüştür. Şekil 10'da, farklı As(III) konsantrasyonları için temas süresine bağlı olarak birim adsorban miktarı başına adsorplanan As(III) konsantrasyonunun, qe (µg/g) değişimi gösterilmiştir. Şekil 10'da görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi (qe) As(III) ile FeHT arasındaki sistemde arsenit konsantrasyonunun derişiminin 100, 300, 500 ve 1000 µg/L miktarında yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. 2000 µg/L As(III) konsantrasyonunda ise, 120 dakika sonunda dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri, qe, sırasıyla 3,82; 12,17; 20,56; 43,08; 94,06 µg/g olarak bulunmuştur.

Arsenik giderim yöntemlerinin maliyetleri; suyun kirlilik derecesi, arıtılacak suyun miktarı, ön oksidasyonun gerekli olup olmadığı, hedeflenen arsenik içeriği, giderim öncesinde ve sonrasında pH ayarlanmasının gerekli olup olmadığı, işlem sonrasında oluşacak atık malzemesinin hacmi gibi pek çok faktör tarafından etkilenmektedir (Anonymous 2000). Bu nedenle arsenik gideriminde kullanılan yöntemlerin maliyetlerine göre bir karşılaştırılma yapılması oldukça zordur. Ancak genel olarak bu çalışmamızda da uyguladığımız

adsorpsiyon yönteminde; ön oksidasyonun gerekmemesi, pH ayarlanmasına gerek olmaması, çok büyük hacimli atık ortaya çıkarmaması ve istenen arsenik içeriklerinde temiz su üretebilmesi açısından değerlendirildiğinde diğer yöntemlere göre daha ekonomik olacağı öngörülebilir (Anonymous 2003 a). Adsorbanların birbirleriyle göre karşılaştırıldıklarında önemli maliyet faktörlerinin başında adsorbanın yeniden kullanılabilme özelliği gelmektedir. Önceki yapılan çalışmalarda HT'in yeniden kullanılma özelliğinin oldukça iyi olduğu görülmüştür (Goh ve ark. 2008). Ancak yapısında farklılıklar bulunduran FeHT için henüz yapılmış detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan çalışmalarda HT'in çift tabakası arasında bulunan su, hidroksil grupları ve anyonların ısı işlem ile uzaklaştırılmasının adsorpsiyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır (Goh ve ark. 2008). Kovanda ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada 350-550°C'de kalsine ettikleri hidrotalsit ile arsenat giderimini çalışmışlar ve 450°C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Literatür incelendiğinde kalsinasyon ile yapının değişim özelliklerinin, çift tabaka arasında bulunan anyon ve hidroksil gruplarının uzaklaşma sıcaklıklarının FeHT için araştırılmadığı görülmektedir. HT için yapılan çalışmalarda daha iyi adsorpsiyon özelliklerine ulaşıldığı gözönüne alınarak FeHT için de kalsinasyon ve sonrasındaki adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenen 2007.112.008.3 no'lu proje kapsamında yapılmıştır. Yazarlar BET yüzey alanı, tane boyutu ve SEM analizlerinin yapılmasında gösterdikleri yardım için TÜBİTAK MAM analiz birimlerine teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- Altundoğan HS, Altundoğan S, Tümen F, Bildik M (2000) Arsenic removal from aqueous by adsorption on red mud. *Waste Management* 20, 761-767.
- Anonymous (2000) Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Environmental Protection Agency, EPA 815-R-00-028, Newyork.
- Anonymous (2002) Implementation guidance for the arsenic rule. Environmental Protection Agency, EPA 816-D-02-005, Newyork.
- Anonymous (2003 a) Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems. Environmental Protection Agency, EPA 816-R-03-014, Newyork.
- Anonymous (2003 b) Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations, 2nd editions, World Health Organization, Geneva.

- Anonymous (2004) Su kirliliği kontrolü yönetmeliği. 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonymous (2005) İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete. T.C. Sağlık Bakanlığı, Ankara.
- Bang S, Korfiatis GP, Meng X. (2005) Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 121, 61-67.
- Başbüyük M, Forster CF (2003) An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system. *Process Biochemistry* 38, 1311-1316.
- Beyhan M (2003) Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bhaumik A, Samanta S, Mal NK (2004) Efficient removal of arsenic from polluted ground water. *Journal of Applied Sciences* 4, 3, 467-471.
- Chakraborty S, Wolthers M, Chatterjee D, Charlet L (2007) Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science* 309, 392-401.
- Chan BKC, Dudeney AWL (2008) Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. *Minerals Engineering* 21, 272-278.
- Chang W, Jones H, Valsami JE, Garelick H (2007) Evaluation of the Arsenic(V) Removal From Water by Hydrotalcite-Like Compounds. In: Kang J (Ed), *Proceedings of the 7th UK Chinese Association of Resources and Environment (CARE) Annual General Meeting, 15 September 2007, Greenwich, 1-8.*
- Clara M, Magalhães F (2002) Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure and Applied Chemistry* 74, 1843-1850.
- Çolak M, Gemici Ü, Tarcan G (2003) The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey. *Water, Air, and Soil Pollution* 149, 127-143.
- Doğan M, Alkan M, Onganer Y (2000) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air and Soil Pollution* 120, 229-248.
- Doğan M, Doğan AÜ (2007) Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya region of the western Anatolia, Turkey. *Environmental Geochemistry and Health* 29, 119-129.
- Ferreira OP, Moraes SG, Duran N, Cornejo L, Alves OL (2006) Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere* 62, 80-88.
- Gillman GP (2006) A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of the Total Environment* 366, 926-931.
- Goh KH, Lim TT, Dong Z (2008) Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* 42, 1343-68.
- Goyer RA (2001) *Arsenic in Drinking Water*. National Academy Press, Washington.
- Guo H, Stüben D, Berner Z (2007) Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry* 22, 1039-1051.
- Hinz C (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99, 225-243.
- Hong HJ, Kim H, Baek K, Yang JW (2008) Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon. *Desalination* 223, 221-228.
- Hung DQ, Nekrassova O, Compton RG (2004). Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta* 64, 269-277.
- Johnston R, Heijnen H (2001) Safe water technology for arsenic removal. In: Feroze MF, Ali MA, Adeel Z (Ed), *International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water organized by Bangladesh University of Engineering and Technology and The United Nations University, 5-7 May 2001, Dhaka, Bangladesh, 1-22.*
- Kannan S (2006) Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms. *Catalysis Surveys from Asia* 10, 3-4, 117-137.
- Korngold E, Belayev N, Aronov L (2001) Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination* 141, 81-84.
- Kovanda F, Kovacsova E, Kolousek D (1999). Removal of Anions From Solution By Calcined Hydrotalcite and Regeneration of Used Sorbent In Repeated Calcination-Rehydration-Anion Exchange Processes, *Collect. Czech. Chem. Commun* 64, 1517-1528.
- Kundu S, Gupta AK (2006) Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). *Journal of Hazardous Materials* 142, 97-104.

- Lazaridis NK, Asouhidou DD (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875-2882.
- Lakshminathiraj P, Narasimhan BRV, Prabhakar S, Bhaskar Raju SG, (2006) Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 136, 281-287.
- Li SP, Zhou ZP (2006). Synthesis and characterization of the mixed Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Dispersion Science and Technology* 27, 1079-1084.
- Manju GN, Anirudhan TS (2000) Treatment of arsenic(III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite. *Indian Journal of Environmental Health* 42, 1, 1-8.
- Manna B, Ghosh UC (2007) Adsorption of arsenic from aqueous solution on synthetic hydrous stannic oxide. *Journal of Hazardous Materials* 144, 522-531.
- Manoharan V (2002) Investigation of a novel approach for arsenic removal from water using modified rhyolite. MSc. Thesis, Perriyar University, Tamilnadu, India.
- Martinson CA (2008) Evaluation of cupric oxide (CuO) nanoparticles in the removal of arsenic species from groundwater across a wide range of natural conditions, MSc. Thesis, University of Wyoming, Wyoming.
- Michalik A, Serwicka EM, Bahranowski K, Gawel A, Tokarz M, Nilsson J (2008) Mg,Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. *Applied Clay Science* 39, 86-97.
- Mohan D, Pittman CU (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.
- Nakahira A, Kubo T, Murase H (2007). Synthesis of LDH-Type clay substituted with Fe and Ni ion for arsenic removal and its application to magnetic separation. *IEEE Transactions on Magnetics* 43, 2442-2444.
- Ng J, Wang CJ, Shraim A (2003) A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52, 1353-1359.
- Nishida S, Takesoe S, Yamasaki Y, Nakahira A (2004) Attempt of Arsenic Removal in Wasted Water by Inorganic Materials. In: Nakahara M, Matubayasi N, Ueno M, Yasuoka K, Watanabe K (Ed), *Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam*, 29 August-3 September 2004, Kyoto, 387-390.
- Pagano C, Forano J, Besse P (2003) Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry* 13, 1988-1993.
- Panda HS, Srivastava R, Bahadur D (2008). Stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites: Effect of metal ion concentrations on morphology. *Materials Research Bulletin* 43, 1448-1455.
- Payan AV (1999) Arsenic and lead removal from water using tailored zeolites. MSc Thesis, University of Puerto Rico.
- Ramakrishna M (2006) Adsorption characteristics of iron oxide-coated sand for arsenic removal from water. MSc Thesis, University of Regina, Canada.
- Rivera JA, Fetter G, Banos L, Guzman J, Bosch P (2009). New hydroxyapatite-hydrotalcite composites I. Synthesis. *Journal of Porous Materials* 16, 401-408.
- Shahrivari Z (2005) Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxide (LDH). MSc. Thesis, University of Southern California.
- Tekin N, Kadıncı E, Demirbaş Ö, Alkan M, Kara A (2006) Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 472-479.
- Türk T, Alp I, Deveci H (2009) Adsorption of As(V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of Hazardous Materials* 171, 665-670.
- Veli S, Akyüz B (2007) Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149, 226-233.
- Wickramasinghe SR, Han B, Zimbron J, Shen Z, Karim MN (2004) Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 169, 231-244.
- Wright J (2002) Removal of organic colours from raw water using hydrotalcite. The University of Queensland, Department of Chemical Engineering, Brisbane, Australia, (http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/theses/2002/pdf/jai_wright_individual_inquiry.pdf).

Yang L, Dadwhal M, Shahrivari Z, Ostwal M, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT (2006) Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: effect of the particle size. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 4742-4751.

Yang L, Shahrivari Z, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT (2005) Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 6804-6815.

You Y, Vance GF, Zhao H (2001) Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 20, 13-25.

Zhang W, Singh P, Paling E, Delides S (2004) Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering* 17, 517-524.