

T.C.
AFYONKARAHİSAR SAĞLIK BİLİMLERİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Analitik Kimya Anabilim Dalı

MODİFİYE EDİLMİŞ KERMES MEŞESİ (*QUERCUS COCCIFERA* L.)
ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN As(V)
GİDERİMİ

Taner YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Doç. Dr. Bülent KIRKAN

Bu çalışma Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 24.LİS.004 proje numarası ile
desteklenmiştir.

2025-AFYONKARAHİSAR

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Yüksek Lisans Öğrencisi:

Taner YILMAZ

İmza:

Danışman:

Doç. Dr. Bülent KIRKAN

İmza:

KABUL VE ONAY

Doç. Dr. Bülent KIRKAN danışmanlığında Taner YILMAZ tarafından hazırlanan “Modifiye Edilmiş Kermes Meşesi (*Quercus coccifera* L.) Adsorbanların Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden As(V) Giderimi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında **yüksek lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

26/06/ 2025

JÜRİ

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Sabih ÖZER
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Üye: Prof. Dr. Cengiz SARIKÜRKÜ
Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi

Üye: Doç. Dr. Bülent KIRKAN
Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

/ /

Prof. Dr. Müjgan ÖZDEMİR ERDOĞAN
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Eğitim olanaklarımızı en üst seviyede oluşturan, kullanmamıza olanak sağlayan ve akademi yolculuğumda yanımda olan Anabilim Dalımızdaki tüm hocalarıma, özellikle Yüksek lisans tez projemin hazırlanması, yürütülmesi ve yazımının her aşamasında değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendirerek destek olan, yardımını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Bülent KIRKAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Koşulsuz sevgi ve destekleriyle her zaman ve her durumda yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Taner YILMAZ

Afyonkarahisar, Haziran 2025

**MODİFİYE EDİLMİŞ KERMES MEŞESİ (*QUERCUS COCCIFERA* L.)
ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN As(V)
GİDERİMİ**

Taner YILMAZ

**Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi**

Haziran 2025

Danışman: Doç. Dr. Bülent KIRKAN

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Arsenat (V) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi için ham ve modifiye edilmiş kermes meşesi biyokütlesinden elde edilen adsorbentlerin etkinliği incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak kermes meşesi biyokütlesi asit modifikasyonu (A-KMB) ve yüzeyine demir oksit kaplanması (DOKMB) sonrasında iki farklı katı adsorbent elde edilmiştir. Elde edilmiş olan katı adsorbentlerin yapıları FTIR, XRD, EDX ve BET yüzey alanı analizi yöntemleri ve yüzey morfolojilerindeki değişimler ise SEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir.

Çalışmada ikinci aşamada KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin As(V) iyonlarının giderim sürecinde etkili olan çözelti başlangıç pH'ı, çözelti başlangıç As(V) derişimi, temas süresi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla batch (kesikli) yöntem kullanılmış ve optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre sulu çözeltiden As(V) iyonlarının gideriminde incelenen üç adsorbent arasında en etkili adsorbentin DOKMB olduğu belirlenmiştir. DOKMB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi sırasıyla $1,84 \pm 0,02$ mg/g ve % $91,78 \pm 0,79$ olarak elde edilmiştir.

DOKMB katı adsorbenti kullanılarak As(V) iyonlarının sulu çözeltiden giderimi sürecinde ΔH , ΔG ve ΔS termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin endotermik karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilmiş olan deneysel adsorpsiyon verileri ile Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin uyumluluğu incelenmiştir. DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının gideriminin Langmuir izoterm modelinin diğer izotermelere göre daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.

DOKMB katı adsorbentinin düşük derişimli 25-200 $\mu\text{g/L}$ aralığında As(V) iyonu içeren çeşme suyundan hazırlanmış olan gerçek örneklerde etkili olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kermes meşesi biyokütlesinin modifikasyondan elde edilen düşük maliyetli bir malzeme olan DOKMB katı adsorbentinin sulu çözeltilerden As(V)'in adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde ve önderştirilmesinde umut verici alternatif bir malzeme olduğu önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenat (V), Giderim, Adsorpsiyon, Kermes Meşesi, *Quercus coccifera* L.

PREPARATION OF MODIFIED KERMES OAK (*QUERCUS COCCIFERA* L.) ADSORBENTS AND As(V) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Afyonkarahisar Health Sciences University Institute of Graduate Education
Department of Analytical Chemistry MSc Thesis

June 2025

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent KIRKAN

ABSTRACT

In this study, the effectiveness of adsorbents obtained from raw and modified kermes oak biomass for the removal of Arsenate (V) ions from aqueous solutions by adsorption method was investigated. In the study, firstly, two different solid adsorbents were obtained after acid modification (A-KMB) and iron oxide coating on the surface (DOKMB) of kermes oak biomass. The structures of the obtained solid adsorbents were characterized by FTIR, XRD, EDX and BET surface area analysis methods and the changes in their surface morphologies were characterized by SEM images.

In the second stage of the study, the effects of the initial solution pH, initial solution As(V) concentration, contact time, adsorbent dose and ambient temperature parameters, which are effective in the removal process of As(V) ions of KMB, A-KMB and DOKMB solid adsorbents, were investigated. For this purpose, the batch method was used and the optimum removal conditions were determined. According to the results obtained in the study, it was determined that DOKMB was the most effective adsorbent among the three adsorbents examined in the removal of As(V) ions from aqueous solution. The maximum adsorption capacity and removal efficiency for DOKMB were obtained as 1.84 ± 0.02 mg/g and $91.78 \pm 0.79\%$, respectively.

The thermodynamic parameters ΔH , ΔG and ΔS were calculated in the process of removal of As(V) ions from aqueous solution using DOKMB solid adsorbent. It was determined that the adsorption process had an endothermic character. The compatibility of the experimental adsorption data with the Langmuir, Freundlich and D-R isotherms was investigated. It was determined that the Langmuir isotherm model of the removal of As(V) ions with DOKMB adsorbent was more compatible than the other isotherms.

It was determined that DOKMB solid adsorbent was effective in real samples prepared from tap water containing low concentration As(V) ion in the range of 25-200 $\mu\text{g/L}$. In the study, it was suggested that DOKMB solid adsorbent, a low-cost material obtained from the modification of kermes oak biomass, is a promising alternative material in the removal and preconcentration of As(V) from aqueous solutions by adsorption method.

Keywords: Arsenate (V), Removal, Adsorption, Kermes Oak, *Quercus coccifera* L.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
KABUL VE ONAY SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Sudaki Arseniğin Kaynağı ve Kimyası	4
2.2. Biyosorbentler ve Giderim Amaçlı Kullanım Potansiyelleri	6
2.3. Biyosorbent Hazırlama Yöntemleri	7
2.3.1. Biyokütlenin Kimyasal Modifikasyonu	7
2.3.1.1. Alkali Uygulaması	7
2.3.1.2. Asit Uygulaması.....	9
2.3.1.3. Asit ve Alkali Uygulaması	10
2.3.2. Biyokütle Kompozitleri.....	11
2.4. Arsenik Giderim Yaklaşımları	18
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	19
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler	19
3.2. Deneysel Kısım	19
3.2.1. Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) Ön Hazırlığı.....	19
3.2.2. Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) Modifikasyon İşlemleri	20
3.2.3. Arsenat (V) Spektrofotometrik Tayini	21
3.2.4. Batch Yöntemi ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi	22
3.2.5. Batch Yöntemi ile Çeşme Suyu Ortamında As(V) Giderimi.....	23
4. BULGULAR	24
4.1. Adsorbent Malzemelerin Yapı Karakterizasyonları.....	24
4.1.1. FTIR Analizleri	24

4.1.2. XRD Analizleri	25
4.1.3. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	26
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizleri	26
4.2. Kesikli Yöntem ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi	28
4.2.1. pH Etkisi	28
4.2.2. Temas Süresi Etkisi.....	29
4.2.3. Başlangıç As(V) Derişimi Etkisi.....	30
4.2.4. Adsorbent Dozu Etkisi	31
4.2.5. Ortam Sıcaklığı Etkisi	33
4.3. Optimum As(V) Giderim Koşulları	34
4.4. DOKMB Adsorbentine As(V) Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi	36
4.5. DOKMB Adsorbenti ile As(V) Gideriminde Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması.....	38
4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	38
4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	39
4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	40
4.6. Çeşme Suyu Örneklerinde DOKMB Adsorbenti Üzerine As(V) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi	41
5. TARTIŞMA	43
5.1. Adsorbentlerin Yapısal Karakterizasyonu	43
5.2. Batch Yöntemi ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi	44
5.3. DOKMB Adsorbenti ile As(V) Gideriminde Termodinamik Özellikler ve Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.....	45
5.4. Çeşme Suyu Örneklerinde DOKMB Adsorbenti Üzerine As(V) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi	46
5.5. DOKMB Adsorbentinin As(V) Adsorpsiyonunun Literatür Karşılaştırması	46
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	48
7. KAYNAKLAR	52
EKLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ	66

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

BET	Brunauer, Emmett, Teller
DOKMB	Demir oksit kaplı Kermes Meşesi Biyokütlesi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
KMB	Kermes Meşesi Biyokütlesi
A-KMB	Asit Modifiyeli Kermes Meşesi Biyokütlesi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
K	Kelvin
kg	Kilogram
M	Molarite
mesh	Elekte bir inch karedeki gözenek sayısı
mg	Miligram
mL	Mililitre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işını Difraksiyonu Spektrometresi
°C	Santigrat derece
µg	Mikrogram
% R	% Geri kazanım

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1: KMB, A-KMB ve DOKMB ‘ün BET yüzey analizi sonuçları	26
Tablo 4.2: KMB, A-KMB ve DOKMB’ün EDX element analizi % dağılımı.....	27
Tablo 4.3: As(V) iyonlarının gideriminde parametre çalışma aralıkları ve optimum değerler.....	35
Tablo 4.4: Optimum koşullarda katı adsorbentlerin %Ads. ve Q_e değerleri.....	35
Tablo 4.5: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının giderimine ait termodinamik parametreler.....	37
Tablo 4.6: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının gideriminde Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait sabitlerin değerleri.....	41
Tablo 5.1: As(V) gideriminde kullanılan literatürden benzer adsorbentler için optimum pH ve adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max} , mg/g) karşılaştırılması	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Arsenik türlerinin pH'ın bir fonksiyonu olarak dağılımı	5
Şekil 3.1: Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) doğal ortam görüntüsü	20
Şekil 3.2: Ham KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentlerinin görünümü	21
Şekil 3.3: As(V) tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği	21
Şekil 4.1: KMB, A-KMB ve DOKMB'ün FTIR spektrumu	24
Şekil 4.2: KMB (a), A-KMB (b) ve DOKMB (c) adsorbentlerinin XRD spektrumları	25
Şekil 4.3: KMB (a), A-KMB (b) ve DOKMB (c) adsorbentlerinin SEM görüntüleri ...	27
Şekil 4.4: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde pH değişimi etkisi	29
Şekil 4.5: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) adsorpsiyonunda temas süresi etkisi	30
Şekil 4.6: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde başlangıç As(V) derişim etkisi	31
Şekil 4.7: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) iyonu gideriminde adsorbent dozu (g/L) etkisi	32
Şekil 4.8: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde ortam sıcaklığı etkisi	34
Şekil 4.9: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının gideriminde $[InK_c]$ vs $[1/T]$ grafiği	37
Şekil 4.10: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	39
Şekil 4.11: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği	40
Şekil 4.12: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği	41
Şekil 4.13: DOKMB adsorbenti ile çeşme suyu ortamından As(V) giderimi	42

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Arsenik (As), cinayet sebebi olması, baca isinde kanserojen madde olarak hareket etmesi ve yaygın olarak böcek ilacı olarak kullanıldıktan sonra çiftlik hayvanlarının hastalanmasına ve ölümüne neden olması gibi insanlıkla tarihi bir ilişkiye sahiptir. Arsenik çevrede her ortamda bulunur ve atmosferde, canlı organizmalarda, doğal sularda, topraklarda ve kayalarda bulunabilir (Majumder ve Banik, 2019). Her ortamda bulunması nedeniyle As, hem doğal hem de antropojenik faaliyetler yoluyla su ortamlarına salınır ve bu da onu dünya çapında yaygın bir çevre kirleticisi (Shakoor ve ark., 2018), dünyanın en kötü altı kirleticisinden biri yapar ve en tehlikeli maddelerin yer aldığı uluslararası ve ulusal listelerde ilk sıraya yerleştirir (Dani 2010). Kirletilmemiş yeraltı ve yüzey sularındaki As konsantrasyonu tipik olarak 1 ila 10 µg/L arasında değişirken, doğal sulardaki As konsantrasyonları için 0,5 ila 5000 µg/L arasında geniş bir aralık bildirilmiştir (Singh ve ark., 2015; Sadeghi ve ark., 2018). Günümüzde 70'ten fazla ülkede 200 milyondan fazla insan, içme suyunda izin verilen seviye olan 10 µg/L'den daha yüksek As konsantrasyonlarına maruz kalmaktadır (WHO 2011; Ghosal ve ark., 2018; Jha ve ark., 2019;) ve bu, insanlar için As maruziyetinin ana yoludur. Arsenik maruziyeti, siyah ayak hastalığı, kangren, karaciğer, böbrek ve dalak büyümesi ve yaygın ve benekli melanozis gibi çok sayıda sağlık sorununa neden olur (Podder ve Majumder, 2015; Huq ve ark., 2019).

Arsenik, çözelti pH'ı, redoks potansiyeli (Eh), mikrobiyal aktivite ve sorbent materyallerin varlığına bağlı olarak genellikle dört oksidasyon durumunda (-3, 0,+3 ve +5) bulunur (Mosaferi ve ark., 2014; Alam ve McPhedran, 2019). Üç değerlikli As(III), beş değerlikli As(V)'ten daha toksiktir (Sherlala ve ark., 2019), böylece oldukça toksik ve daha hareketli As(III)'ün daha az toksik ve daha az hareketli As(V)'e dönüştürülmesi ilgili bir As kontrol stratejisi olarak kabul edilir (Bahar ve ark., 2013). As giderimi için en yaygın teknolojiler, çözüldüğü çözünmeyen As taşıyan çökeltileri gidermek için bir ayırma tekniği ile desteklenen As bileşiklerinin çökeltilmesi/eş-çöktürülmesine dayanır. Ancak, etkili bir arıtma yönteminin seçimi, ilk As konsantrasyonu ve türleşmesi, hedef arıtma seviyeleri ve düzenleyici gereklilikler gibi çeşitli temel faktörlere bağlıdır. Kirletilmiş suların kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki yüksek değişkenlik nedeniyle,

verimli As giderimi için genellikle eş zamanlı veya ardışık olarak iki veya daha fazla arıtma teknolojisinin bir kombinasyonu gerekir. Örneğin, yaygın bir As arıtma prosedürü, çözünür As(III)'ün daha az çözünür As(V)'e dönüştürülmesi için bir oksidasyon sürecini, ardından sorpsiyon, çökelme, eş çökelme ve filtrasyondan birini (veya bir kombinasyonunu) içerir (Mon dal ve ark., 2006; Nicomel ve ark., 2016).

Arsenik ile kirlenmiş suların arıtımı için farklı teknolojilerin verimliliği, oksidasyon, elektrokimyasal arıtma, koagülasyon, filtrasyon, membran ayırma, ters ozmoz ve sorpsiyon gibi fizikokimyasal arıtma prosesleri kapsamında araştırmalar yapılmıştır (Singh ve ark., 2015; Saavedra ve ark., 2018). Son zamanlarda, bu süreç daha geleneksel teknolojiler araştırmacılar tarafından ayrıntılı olarak incelenmektedir (Jadhav ve ark., 2015; Singh ve ark., 2015; Nicomel ve ark., 2016;; Mohanty 2017). Bu teknolojilere bir alternatif, son on yılda daha fazla ilgi görmeye başlayan arsenik arıtımında sorpsiyonun kullanılmasıdır (Mohan ve Pittman, 2007; Habuda-Stanic ve Nujic, 2015; Singh ve ark., 2015). Sorpsiyonun diğer teknolojilere göre avantajları arasında daha düşük işletme maliyetleri, atık ürünlerin daha kolay ve güvenli işlenmesi, kompakt ve basit arıtma tesisleri ve arıtma süreçlerinde kimyasal kullanımının sınırlandırılmasının sosyal kabul edilebilirliği yer alabilmektedir (Gallegos-Garcia ve ark., 2012; Habuda-Stanic ve Nujic 2015; Liu ve ark., 2015). Modifiye edilmiş aktif karbon, metal oksitler, jeller, reçineler ve biyokütleler gibi birçok sorbent, Mohan ve Pittman (2007) tarafından ticari olarak temin edilebilen karbonlar ve diğer sorbentler için incelendiği üzere arsenik giderimi için kullanılmıştır (Zhang ve ark., 2013; Siddiqui ve Chaudhry, 2017). Ancak, bu sorbentlerin çoğu nispeten yüksek maliyetlidir, bu nedenle biyosorpsiyon yoluyla sulu ortamdan arsenik giderimi için kolaylıkla temin edilebilen atık biyokütlelerinin kullanılması giderek artan bir ilgi görmektedir (Haque ve ark., 2007; De ve ark., 2019). Biyosorpsiyon, çeşitli tarımsal atık ürünleri gibi biyokütle malzemeleri tarafından sulardan metaller/metaloidler de dahil olmak üzere kirleticilerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Biyosorpsiyon, biyokütle özelliklerine bağlı olarak çeşitli fiziksel bağlanma (yani, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri) ve kimyasal bağlanma (yani, iyonik ve kovalent bağlar) tiplerinin meydana gelebildiği bir fizikokimyasal işlemdir (Crini ve ark., 2018). Genel olarak, optimize edilmiş biyosorpsiyon avantajları şunlardır (Nguyen ve ark., 2013; Bulgariu ve Bulgariu, 2018): düşük metal/metaloid

konsantrasyonları için yüksek verimlilik; kolay işlem süreçleri; yüksek seçicilik, kapasite ve afinite; ek besin gereksinimi olmaması; metal/metaloid geri kazanım olasılığı; serbestçe temin edilebilen biyokütleler; ve çok çeşitli deneysel koşullarda uygulanabilirlik. İşlenmemiş biyokütlelerin dezavantajları şunlardır: düşük sorpsiyon kapasitesi; zayıf çözünürlük ve kararlılık; arıtılmış sularda renklenme sorunları; çözünebilir organik bileşiklerin salınması nedeniyle arıtılmış suda artan BOD, COD ve TOC; ve bunların kırılğan doğası ve şişmesi, bunları geleneksel proses ekipmanlarında kullanım için uygunsuz hale getirir (Wan Ngh ve Hanafiah, 2008; Raj ve ark., 2013; Mo ve ark., 2018). Açıkça, ticari ve endüstriyel ölçeklerde kullanım için değerlendirilmeleri için arıtılmamış biyokütlelerin bu dezavantajların üstesinden gelmek için modifikasyona ihtiyaçları vardır. Son yirmi yılda, çeşitli çalışmalar biyokütlelerin arsenik arıtımında kullanıma odaklanmıştır. Bunlar asit veya alkali çözeltiler kullanılarak biyokütlenin kimyasal arıtımı, aktive edici maddelerin biriktirilmesiyle biyokütle kompozitlerinin geliştirilmesi ve biyokömürlerin hazırlanmasıdır.

Bu tez çalışmasında, ham ve modifiye edilmiş kermes meşesi biyokütlesi kullanılarak sulu çözelti ortamında mevcut olan As(V) iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yönteminin kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Toksik etkisi nedeniyle içme sularında insan sağlığını tehdit etme potansiyeli bulunan arsenik için belirlenmiş olan 10 µg/L yönetmelik sınır değerinin altına indirilebilmesi için yeni ve maliyeti düşük yöntemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında ilk olarak kermes meşesi biyokütlesi farklı yöntemler ile modifiye edilmiş ve elde edilen malzemelerin yapıları farklı yöntemler ile karakterize edilmiştir. Elde edilmiş adsorbent malzemelerin adsorpsiyon kapasitesine etki eden parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinin mekanizması incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

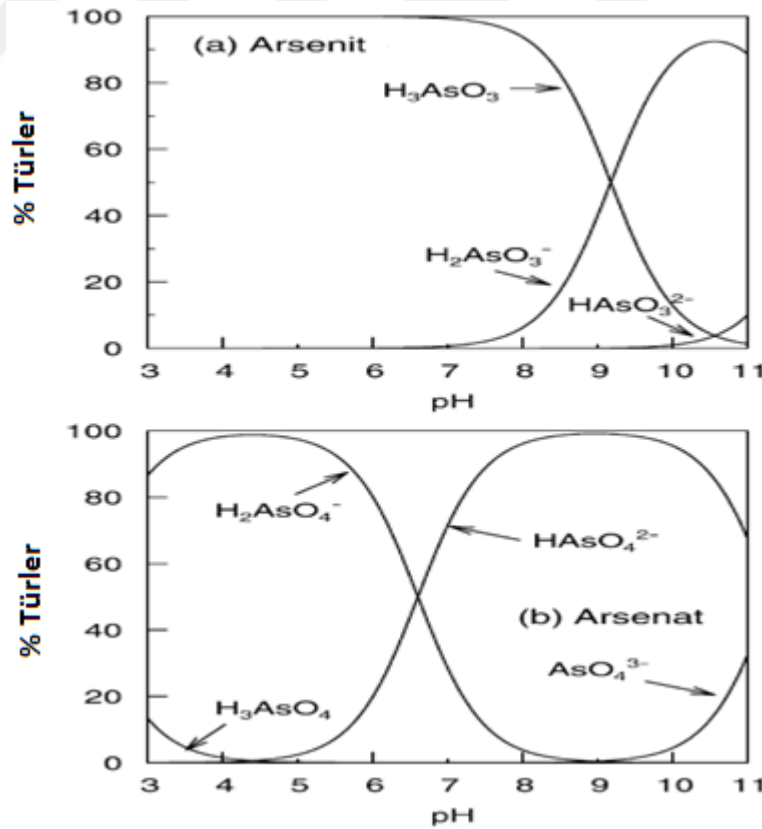
2.1. Sudaki Arseniğin Kaynağı ve Kimyası

Redoks koşulları ve suyun pH'ı çoğunlukla sudaki arseniğin kimyasını belirler ve bu da daha sonra bağlanma mekanizmasını belirler. Çevrede, arsenik çoğunlukla dört oksidasyon durumunda bulunur, yani -3, 0, +3, +5; ancak bunlar arasında, suda daha yaygın olan iki oksidasyon durumu vardır; arsenit oksianyonu (+3 oksidasyon durumu) ve arsenatlar (+5 oksidasyon durumu) sırasıyla As(III) ve As(V) olarak adlandırılır (Liu ve ark., 2019). Arsenik, suda üç değerlikli arsenit (As(III)) (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}) ve beş değerlikli arsenatlar (As(V)) (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) olarak bulunur (Erickson ve ark., 2019). As(V), 3–6 pH aralığında H_2AsO_4^- ve 8–10,5 aralığında HAsO_4^{2-} olarak bulunurken, pH 6–8 her iki türün de bir arada bulunduğu aralıktır (Xue ve ark., 2019). pH 2'nin altında ve 12'nin üstünde baskın türler sırasıyla H_3AsO_4 ve AsO_4^{3-} 'dir. As(III) çoğunlukla 2–9 pH aralığında H_3AsO_3 gibi yüksüz türler olarak bulunur. Ancak, pH > 9'da As(III) negatif yüklü, H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} türleri halinde bulunur (Saha ve ark., 2016). Arsenat ve arsenitin su içindeki dağılımı pH'a bağlı olarak sırasıyla Şekil 2.1'de verilmiştir (Ayup ve ark., 2021).

Arsenik doğada kayalarda, minerallerde, suda, toprakta ve biyotada bulunur ve havadaki partikül maddeye bağlı halde bulunabilmektedir. Minerallerde arsenat, arsenit, sülfidler ve oksitler formunda ve ayrıca elementel formda bulunur (Zhou ve ark., 2021). Yaygın arsenik mineralleri kobaltit (CoAsS), nikolit (NiAs), realgar (AsS), arsenopirit (FeAsS), arsenolit (As_2O_3), orpiment (As_2S_3), tennantit ($(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), hematolit ($(\text{Mn}, \text{Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$) ve skorodittir ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Zhou ve ark., 2021). Bu mineraller çoğunlukla ağır metal minerallerinin bulunduğu alanlarda bulunur. Arsenopirit, yüksek sıcaklık koşulları altında yer kabuğunda bulunan en yaygın arsenik mineral formudur. Arsenik kalkofil bir element olduğundan, kükürt ile bağ oluşturmayı ve realgar (As_4S_4), orpiment (As_2S_3), arsenopirit (FeAsS) ve enargit (Cu_3AsS_4) gibi sülfür mineralleri oluşturmayı tercih eder (Zhao ve ark., 2020). Birçok Fe oksit ve fosfat minerali yüksek konsantrasyonlarda arsenik içerir. Oksit mineralleri, fosfat mineralleriyle karşılaştırıldığında nispeten yüksek konsantrasyonda arsenik içerir. Magmatik, metamorfik ve tortul kayalar da arsenik kaynağıdır. Magmatik kayalar, metamorfik ve

tortul kayaçlarla karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonda arsenik içerir. Magmatik kayaçlar $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ konsantrasyona sahipken, metamorfik ve tortul kayaçlar sırasıyla 5 mg kg^{-1} veya daha az ve $5-10 \text{ mg kg}^{-1}$ veya biraz daha fazla konsantrasyona sahiptir (Coyte ve Vengosh, 2020).

Arseniğin su sistemlerindeki oluşumu, hareketliliği, dağılımı ve formu, redoks reaksiyonları, pH koşulları, mikrobiyal aktivite, su kimyası ve diğer iyonik türlerin varlığı gibi çeşitli kimyasal faktörlere bağlıdır (Pincus ve ark., 2021). Arsenik, inorganik ve organik olarak iki farklı formda bulunmaktadır (Zeng ve ark., 2020a). Organik formda çoğunlukla monometil arsenik asit, dimetil arsenik asit ve arsen şekeri olarak bulunur. Organik arsenik daha az toksiktir ve vücuttan kolayca atılabilir. Öte yandan, daha toksik olan inorganik arsenik, suda üç değerlikli arsenit (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} olarak) ve beş değerlikli arsenatlar (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} olarak) şeklinde bulunur ve bu iyonik türlerin yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Zeng ve ark. 2020b).



Şekil 2.1: Arsenik türlerinin pH'ın bir fonksiyonu olarak dağılımı (Zeng ve ark. 2020b)

Beş değerlikli arsenatlar yüklü türler oldukları için elektrostatik etkileşim yoluyla adsorpsiyon yaparken, arsenitler su pH'ının çoğunda nötr türler oldukları için kompleks oluşumu yoluyla adsorpsiyon yaparlar.

Redoks potansiyeli ve pH değeri, yeraltı suyundaki arsenik türlerini büyük ölçüde etkileyen iki önemli faktördür. Arsenit, pH 4 ila 9'da indirgeyici koşullar altında kararlı kalırken, diğer yandan arsenat, pH 6,9'dan düşük sulu ortamların oksitlenmiş koşulları altında kararlı kalır. Arseniğin anyonik formu, sorpsiyonla uzaklaştırılmasını hızlandırır. As(III), pH 6-9'da nötr olduğundan uzaklaştırılması zordur, oysa As(V) bu pH'ta negatif yüke sahiptir ve adsorpsiyon süreciyle kolayca uzaklaştırılabilir (Saleh ve ark., 2021a).

2.2. Biyosorbentler ve Giderim Amaçlı Kullanım Potansiyelleri

Kirlenmiş sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan çeşitli geleneksel yaklaşımlar arasında iyon değişimi, membran filtrasyonu, kimyasal çöktürmeler, flokülasyon, elektrokimyasal arıtma, fotokataliz ve adsorpsiyon çoğunlukla kullanılır (Peng ve ark., 2020). Bununla birlikte, yüksek bakım maliyeti, pahalı ancak toksik reaktiflerin kullanımı, belirli metal iyonlarının eksik uzaklaştırılması ve düşük konsantrasyonlarda (örneğin, 1–100 mg/L) metal iyonlarının etkisiz olması dahil olmak üzere bunlarla ilişkili bazı sınırlamalar vardır. Bu tür sınırlamalar ve çevresel endişeler, kirlenmiş sudan metal iyonlarının uzaklaştırılması için sorbent olarak toksik olmayan, yenilenebilir ve parçalanabilir biyobazlı malzemeler kullanan biyosorpsiyon gibi alternatif ve sürdürülebilir yaklaşımların araştırılmasını gerekli kılmıştır (Richards ve ark., 2019). Bir biyosorbentin seçimi, muhtemelen yüzey işlevselliğine, gözenekliliğine ve pHPZC değerine bağlı olan adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır (Hadiani ve ark., 2019). Biyosorbanların bazı örnekleri arasında bakteri (Li ve ark., 2019), mantar (Narayanan ve ark., 2020) ve alg (Wang ve Chen, 2009) biyokütleleri, çay atıkları (Benis ve ark., 2020), yumurta kabukları, mısır koçanı (Shakoor ve ark., 2019), portakal atıkları (Benis ve ark., 2020), aljinat (Kuczajowska-Zadrozna ve ark., 2020), buğday samanı (Madabi ve ark., 2021) ve tarım atıkları (Tabassum ve ark., 2019) yer alır ve bunların su kütlelerinden arseniğin gideriminde kullanımı incelenmiştir.

2.3. Biyosorbent Hazırlama Yöntemleri

Biyosorbent giderim yöntemleri, kimyasal modifikasyon (asit ve alkali çözeltiler) ve biyokütle kompozitleri modifikasyonu olmak üzere iki giderim yöntemi alanını içerir.

Yalnızca kimyasal işlemlerle karşılaştırıldığında, biyokütle kompozitleri tipik olarak hem As(III) hem de As(V) türleri için daha yüksek sorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Ancak, tüm durumlarda, düşük sorpsiyonlu bir biyokütle ile başlamanın daha fazla hazırlıkla kolayca üstesinden gelinemeyeceği için, her iki işlem türü için de ilk biyokütle seçimi birincil husus gibi görünmektedir. Farklı kimyasal maddeler kullanılarak biyokütlelerin işlenmesi, yüzey fonksiyonel gruplarını değiştirebilir ve/veya iyon değişimi, elektrostatik etkileşim ve kompleksleşme gibi farklı mekanizmalar yoluyla As sorpsiyonuna katılabilecek yeni fonksiyonel gruplar sunabilir. Ancak, bu mekanizmalar genellikle gerçek atık su arıtımında bulunmayan bir dizi pH değeri sularına oldukça bağımlıdır. Özetle, uygulanan biyokütle arıtma yönteminin nötr pH değerleri aralığında etkili bir biyosorbent sağlayabilmesi ideal olacaktır (Benis ve ark., 2020).

2.3.1. Biyokütlenin Kimyasal Modifikasyonu

Biyokütlenin kimyasal modifikasyonu, çözünür organik bileşikleri çıkararak, yeni fonksiyonel grupları değiştirerek veya ortaya çıkararak ve arıtımı yapılacak atık suyun renklenmesini ortadan kaldırmaya yardımcı olarak gözenekliliğini ve yüzey alanını artırmak için uygulanır (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008). Biyokütlenin alkali veya asidik çözeltilere maruz bırakılması yüzeyi oksitler, oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşturur ve hidrofilik ve hidrofobik özellikler, ıslatma, elastikiyet, iyon değişimi, sorpsiyon kapasitesi ve çevresel kararlılığın artırılması gibi malzemenin fizikokimyasal özelliklerini etkileyebilir (Ebrahimi ve ark., 2013).

2.3.1.1. Alkali Uygulaması

Sodyum hidroksit (NaOH), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), arsenik sorpsiyonunu artırmak için biyokütle işleminde kullanılan alkali kimyasal maddelerdir. Maheswari ve Murugesan (2011), biyokütleyi 121 °C'de otoklavlayarak ve biyokütleyi bir NaOH çözeltisinde kaynatarak hazırlanan ısıl işlem

görmüş ve NaOH ile işlenmiş fungal biyokütlenin sorpsiyon verimliliğini karşılaştırmışlardır. NaOH işleminin biyokütle yapısını sabunlaştırma ve ester gruplarını karboksilatlarla ve alkollere dönüştürme yoluyla etkilediği belirtilmektedir (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008). Isıl işlem görmüş fungal biyokütle, kuru ve NaOH ile işlenmiş fungal biyokütle için sırasıyla 166 ve 127 mg/g'a kıyasla 178 mg/g'lık maksimum sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Isıl işlem görmüş biyokütlenin daha yüksek sorpsiyon kapasitesi, çözünür proteinin biyosorbent yüzeyinde sabitlenmesi ve As iyonlarının sorbent iç kısmına pasif difüzyonunun artırılmasıyla oluşturulan bağlanma bölgelerinin mevcudiyetine bağlı olduğu rapor edilmiştir (Maheswari ve Murugesan, 2011). Başka bir sabunlaştırıcı madde olan kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), Yang ve ark. (2016) tarafından farklı pH değerlerinde yeşil çay biyokütlesinin As(III) sorpsiyonu için aktive edilmesi amacıyla kullanılmıştır. Çözeltinin pH'ı, As(III) türlerinin pH 9'a kadar olan pH aralığında iyonik olmayan bir formda (örn. H_3AsO_3) ve pH 9-13 aralığında anyonik (örn. H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} formunda) bulunması göz önüne alındığında, As'ın biyosorbentler üzerine tutunması üzerinde önemli bir etki gösterebilir (Baig ve ark., 2010; Srivastava ve ark., 2013). İyon değişim sürecinde $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ fonksiyonel gruplarının katılımı ve As ile negatif yüklü sorpsiyon bölgeleri arasındaki köprü olarak daha yüksek pH değerlerinde As-Ca bileşiklerinin oluşumu, Yang ve ark. (2016) tarafından muamele edilmiş biyokütle tarafından As(III) sorpsiyonuna katkıda bulunan iki ana faktör olarak önerilmiştir. Ebrahimi ve ark. (2013), As(V) sorpsiyonu için toplanan buğday samanı biyokütlesini aktive etmek için NaHCO_3 kullanmışlardır. Modifiye edilmemiş ham biyokütle ve modifiye edilmiş sorbentler için sorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,054 ve 0,108 mg/g olarak elde etmişlerdir. Elde etmiş oldukları sonuçların biyokütlenin NaHCO_3 ile modifiye edilmesinin gözenekliliği artırarak daha yüksek sorpsiyon kapasitesine yol açabileceğini, aşırı yüksek konsantrasyonun ise biyokütle yüzeyini tahrip ederek ve sorpsiyon için mevcut boşluk sayısını azaltarak sorpsiyon verimliliğini azalttığını belirtmişlerdir. Genel olarak, biyokütlelerin alkali çözeltilerle işlenmesinin biyokütle gözenekliliğini artırarak ve iyon değişimi ve diğer sorpsiyon mekanizmalarına katılabilen yüzeyine yeni fonksiyonel gruplar sokarak arsenik sorpsiyon kapasitesini artırdığını rapor etmişlerdir.

2.3.1.2. Asit Uygulaması

Asit kullanılarak modifikasyon işlemi hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H₂SO₄) dahil asitlerle gerçekleştirilmesi sonucunda elde edilen modifiye biyokütleler kullanılarak arsenik giderimi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Biyokütlenin H₂SO₄ gibi güçlü bir su giderici maddeyle modifikasyonu, Abid ve ark. (2016) tarafından bildirildiği gibi sorbentin yüzey alanını değiştirerek arsenik sorpsiyon verimliliğini artırabilmektedir. Portakal kabuğu biyokütlesinin H₂SO₄ ile modifikasyonu sonucunda, mezo gözeneklerin mikro gözeneklere dönüştürülmesi yoluyla yüzey alanını önemli ölçüde artırdığı belirtilmiştir. Asitle modifiye edilmiş biyokütle, modifiye edilmemiş biyokütleye kıyasla daha yüksek kararlılığa ve rejenerasyon kabiliyeti gösterdiği, böylece üç sorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra sorpsiyon kapasitesi sırasıyla sadece %10 ve %26 oranında azaldığı rapor edilmiştir. Yan ve ark. (2010), H₂SO₄ ile modifiye edilmiş bakteriyel biyokütle tarafından As(III) ve As(V)'in giderimi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. As(III) ve As(V) için pH 4.0'da en yüksek sorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 192 ve 222 µg/g olduğu bildirilmiştir. As(V) için daha yüksek sorpsiyon kapasitesi, As iyonları ile biyosorbent yüzeyi arasındaki daha güçlü elektrostatik çekime bağlanmıştır. Niu ve ark. (2007) çalışmalarında, yengeç kabuğu biyokütlesini 1 M HCl ile aktive etmişlerdir. Modifiye edilen biyokütlenin As(V) sorpsiyon kapasitesinin büyük ölçüde çözelti pH'ına bağlı olduğunu gözlemlediler. Bu bağımlılık, As(V)'in türleşmesine ve çözelti pH'ının değiştirilmesiyle oluşan yüklü yüzey fonksiyonel gruplarının değişmesine bağlanmıştır. Ancak, modifiye edilen malzemenin literatürde bildirilen diğer sorbentlerle karşılaştırıldığında As(V) sorpsiyonunda etkili olmadığı belirtilmiştir. Bunun nedeninin ise, yengeç kabuğu biyokütlesinin yoğun yapısı ve suda sınırlı şişmesi nedeniyle sorpsiyon bölgelerine etkili As(V) erişiminin engellenmesinin olabileceği belirtilmiştir. Al-Mamun ve ark. çalışmalarında, (2013), aktive edilmiş akasya yaprağı biyokütlesi tarafından As(III) sorpsiyonunu incelemişlerdir. Kurutulmuş biyokütle, gözeneklerin içindeki mineralleri gidermek için 0,001 M HCl'ye batırılmış, suyla yıkanmış ve daha sonra deneylerden önce kurutmuşlardır. Uygulanan işlemin biyokütle sorpsiyon işlevselliği üzerindeki etkisini incelememişlerdir. pH 6,0'da maksimum sorpsiyon kapasitesinin 41,4 µg/g olduğunu bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada, Littera ve ark. (2011), As(V) sorpsiyonu için iki mantar suşunun HCl ile muamele edilmiş

biyokütlesini kullanmışlardır. HCl ile işlemin As(III) veya As(V) için As alımında önemli bir artışa neden olmadığını bildirmişlerdir. Genel olarak, asit modifikasyonu, iyileştirilmiş sorpsiyon kapasitelerine yol açan biyokütle gözenek yapısının geliştirilmesine yol açabilmektedir. Ancak, asit işlemi ayrıca biyokütle yüzeyindeki asidik grupların (karboksilik gruplar gibi) bolluğunu artırarak onu katyon sorpsiyonu için daha elverişli hale getirmektedir, oysa bu gruplar As oksijen anyonları gibi anyonik kirleticilerin bağlanmasına müdahale edebilmektedir (Won ve ark., 2014). Alkali modifikasyonu benzer şekilde, biyokütlelerin asit modifikasyonu, yüzey alanlarını ve fonksiyonel gruplarını artırabilmektedir. Ancak, asit modifikasyonu ile biyokütlenin yüzeyine daha fazla asidik bölge (örneğin, karboksilik grupları) sokulabilir ve yüzey daha negatif yüklü hale gelebilir ve bu da negatif yüklü As iyonlarının sorpsiyonu için elverişli değildir.

2.3.1.3. Asit ve alkali uygulaması

Asit ve alkali çözeltiler, daha yüksek yüzey alanı oluşturmak ve teorik olarak biyokütle sorpsiyon kapasitesini artırabilen farklı yüzey fonksiyonel grupları tanıtmak için biyokütlelerin işlenmesinde sırayla kullanılabilir. Seki ve ark.'na (2005) göre, NaOH ile muamele edilmiş maya biyokütlesinin HCl ve metil alkolün karışık bir çözeltisinde süspanse edilmesi, metilasyon yoluyla yüzey karboksilik gruplarını nötralize etmiş ve As(V) oksijenanyonlarının biyokütleye nüfuz etmesini sağlamıştır. Ancak, muamele edilmiş biyokütle As(V) için 8 µg/g'lık düşük bir sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Roy ve ark. (2017) çalışmalarında, lignin bazlı renk malzemelerini gidermek için NaOH'ye batırarak ve ardından As(III) sorpsiyonunda kullanılmak üzere bir H₂SO₄ çözeltisinde işlem yaparak neem ağacı biyokütlesini aktive etmişlerdir. Aktif biyokütlenin 31 µg/g sorpsiyon kapasitesiyle As gideriminin ana mekanizmasının iyon değişimi olabileceğini bildirmişlerdir. As(III) için giderim performansını ve sorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için Hindistan cevizi lifinin kimyasal modifikasyonu HNO₃ ve NaOH kullanılarak Nashine ve Tembhurkar (2016a,b) tarafından yürütülmüştür. Hindistan cevizi lifleri, deneylerde kullanılmadan önce bir dizi öğütme, eleme, ısıtma ve durulama yoluyla yüksek oranda işlenmiştir. Sorbentin 37,8 µg/g As(III) sorpsiyon kapasitesiyle oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir. Çeşitli HCl konsantrasyonları ve ardından %1 NaOH ile işlenen yengeç kabuğu biyokütlesinin

sorpsiyon verimliliği üzerine karşılaştırmalı bir çalışma Vijayaraghavan ve ark. tarafından yürütülmüştür (2009). Fazla kalsiyum karbonatı gidermek için seyreltik asitle işlem yapılmış, 1 M HCl kalsiyum karbonatı tamamen çıkarırken, daha sonra NaOH çözeltisine batırma protein içeriğini gidermiştir. 0,1 M HCl ile muamele edilen yengeç kabuğunun 4,26 mg/g olan As(V) sorpsiyon kapasitesinin, yengeç kabuğu 1 M HCl'ye maruz bırakıldığında 0,36 mg/g'a düştüğü ve kalsiyum karbonat ve protein giderme adımları olmaksızın yengeç kabuğu için 0,32 mg/g'a daha da düştüğü gözlemlendi. Kahverengi alg, yeşil alg ve deniz çayırı biyokütleleri NaOH veya HCl çözeltileri ile muamele edildi ve As(V) sorpsiyon kapasiteleri Pennesi ve ark. (2012) tarafından muamele edilmemiş biyokütlelerle karşılaştırılmıştır. HCl ile modifiye işleminin As sorpsiyonunu önemli ölçüde iyileştirmediği, NaOH işleminin yeşil alg ve deniz çayırının As sorpsiyonunu artırdığı, kahverengi alglerin sorpsiyon kapasitesini ise HCl işlemlerine kıyasla hafifçe artırdığı gözlemlenmiştir. Alkali ve asit işlemlerinin bir arada uygulandığı biyokütle işlem yöntemlerindeki değişkenlik göz önüne alındığında, bu deneyler için genel bir özetin değeri sınırlıdır. Genel olarak, As(V) çalışmaları için elde edilen giderim sonuçlarının 0,008–1,31 mg/g'lık bir aralığa sahip olduğu belirtilmiştir.

2.3.2. Biyokütle Kompozitleri

Hem modifiye edilmemiş (ham) hem de modifiye edilmiş biyokütlelerin yüzeyindeki gözenekli yapı ve çeşitli fonksiyonel grupların varlığı, arsenik gibi metallerin ve metaloidlerin biyosorpsiyonunu iyileştirebilen aktive edici ajanların oluşturulmasına destek sağlamaktadır. Biyokütle kompozitleri, tipik olarak biyokütlenin yapısını değiştirmek ve biyokütlenin sorpsiyon kapasitesini artırmak için organik bileşikler ve metal oksitlerle emprenye edilmesiyle üretilmektedir. Literatürde mevcut çalışmalar demir tuzları ve oksitleri ve diğer metal oksitleri veya tuzları kullanılarak biyokütlenin modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlerin arsenik gideriminde etkili olduklarını ortaya koymaktadır (Benis ve ark., 2020).

Hem asit hem de alkali işlemler biyokütlelerin fiziksel yapısını değiştirirken, bu işlemlerin her birinin sonuçları biyokütlelerin kimyasal özellikleri üzerinde değişken etkilere sahiptir. Asit işlemleri biyokütle yüzeyindeki metalik safsızlıkları giderebilir ve

daha elverişli kasyon sorpsiyonu ile sonuçlanan karboksilik gruplar ekleyebilir. Alternatif olarak, alkali işlemler biyokütle yüzeylerinden külleri giderir ve oksianyonların sorpsiyonu lehine sonuçlanan hidroksil grupları ekler (Sizmur ve ark., 2017). Bununla birlikte, biyoküteller genellikle negatif yüzey yüklerine ve yüksek pH'a sahiptir. Biyokütle yüzeyleri tipik olarak metalleri (çoğunlukla negatif yük nedeniyle kasyonlar) gidermek için sorpsiyon alanı olarak hareket edebilen ve/veya anyonların sorpsiyonuna izin veren aktivasyon ajanlarını (örn. demir oksitler) biriktirmek için alan olarak hareket edebilen birkaç fonksiyonel grup (örn. karboksil, hidroksil, fenol) içerir. Demir oksitler, As(III) ve As(V)'in sorpsiyonuna olan yüksek afinitesi ile iyi bilinmektedir (Bowell ve ark., 2014) ve bu da onları As sorpsiyonuna yönelik biyokütle kompozitleri hazırlamada popüler bir ajan haline getirir. Ancak, arıtılmış sulara demir sızma olasılığı, Fe yüklü biyokütellerin kullanımı için potansiyel bir dezavantaj olarak kabul edilmektedir (Vieira ve ark., 2017). Demir oksitle emdirilmiş biyoküteller kullanılarak arsenik arıtımının incelenmesi, günümüzde kullanılan en yaygın arıtım yöntemlerindendir. Genel olarak, demir yüklü malzemelerle As(V) sorpsiyonu ile ilgilenen diğer çalışmalarda, As(V) oksianyonunun demir oksit hidroksit üzerinde, tek dişli ve iki dişli komplekslerin oluşumuna dayalı iki adımlı bir sorpsiyonu süreci önerilmiştir (Ansone ve ark., 2013; Grossl ve ark., 1997; Mahmood ve ark., 2018; Raul ve ark., 2014; Vieira ve ark., 2017). İlk adım, As(V) oksianyonunun demir oksit hidroksit ile hızlı (yüksek reaksiyon hızı sabiti) bir başlangıç ligand değişim reaksiyonunu içerir. Sonraki reaksiyon, iç küre bidentat yüzey kompleksleşmesine yol açan daha yavaş (düşük hız sabiti) bir ikinci ligand değişim reaksiyonunu içerir (Grossl ve ark., 1997; Raul ve ark., 2014). Çözünebilir As türleri ile biyokütlenin yüzeyine biriken ferrik oksitler arasındaki yüzey komplekslerinin oluşumu, As'ı sorbe etmenin ana mekanizmalarından biri olarak düşünülebilir.

Marín-Rangel ve ark. (2012), demir klorür ile muamele edilmiş limon artıkları kullanılarak As(V)'in giderimini incelemişlerdir. Limon artıkları $FeCl_3$ çözeltisine yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca karıştırılmış, ardından filtrasyon, suyla yıkama ve 60 °C'de kurutma işlemleri yapılmıştır. Limon artıklarının $FeCl_3$ ile muamele edilmesi gözenek boyutlarının mikron aralığına çıkarılmasına yol açmış ve 0,475 mg/g'lık bir As(V) sorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanmıştır. $FeCl_3$ ile muamele edilmiş mantar biyokütlesi tarafından As(V) ve As(III) sorpsiyonları Murugesan ve ark. (2006)

tarafından incelenmiştir. As sorpsiyonunun temas süresine, başlangıçtaki As konsantrasyonuna ve biyosorbent dozajına bağlı olduğu bulunmuştur; bu da demirin As'ye karşı As-Fe oksitler oluşturma afinitesine atfedilmiştir. As(V) sorpsiyonunun iki kat arttığı, ancak As(III) sorpsiyonunun işlemiden sonra iyileşmediği görülmüştür.

Aryal ve ark. (2010, 2011) pH, biyokütle konsantrasyonu ve As-biyokütle temas süresinin As(V) ve As(III)'ün Fe kaplı bakteri biyokütlesine sorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. FeCl_3 işlemleri As(III) için pH 7'de 54,3 mg/g ve As(V) için pH 3'te 61,3 mg/g'lık maksimum sorpsiyon kapasiteleri gösterdiğini belirlemişlerdir. Benzer şekilde, Vieira ve ark. (2017), deniz yosunlarının yüzeyindeki demir içeren fonksiyonel grupların sorpsiyon bölgeleri olarak hareket ettiğini, modifiye edilmiş biyosorbentten sızan demirin ise As(III)'ü As(V)'e dönüştüren bir oksitleyici ajan olduğunu doğrulamışlardır. Ancak, emdirilmiş demirin yeterli stabilitesini sağlamak ve demir sızmasını en aza indirmek için 4-7'lik tercih edilen bir pH'ın dikkate alınması gerektiği önerilmiştir.

Sert ve ark. (2017) çalışmalarında, FeCl_3 ve $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ modifiye edilmiş fındık kabuklarının sorpsiyon etkinliğini karşılaştırmışlardır. FeCl_3 ile muamele edilmiş biyokütlenin yüzey alanı $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ ile muamele edilmiş biyokütleden daha yüksek olmasına rağmen, ikincisinin sorpsiyon kapasitesi (11,8 mg/g) ilkinden (4,37 mg/g) daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ ile muamele edilmiş biyokütlenin daha yüksek sorpsiyon kapasitesi, daha yüksek konsantrasyonda biriken demire bağlanmıştır. Her iki modifiye edilmiş sorbent için, demir hidroksitlerin hidroksil gruplarının As(III) molekülündeki OH- ligandlarla (Fe-O-As) koordinasyonu ana sorpsiyon mekanizması olarak önermişlerdir.

Buğday samanının bol miktarda hidroksil grup içeren vasküler demet yapısı, FeCl_3 çözeltisinden demir iyonlarının adsorbe edilerek Fe_3O_4 kristallerinin büyümesine olanak sağlayan kimyasal reaksiyon alanları sağladığı belirtilmektedir. Bu nedenle, farklı Fe_3O_4 içeriğine sahip Fe_3O_4 /buğday samanı kompozitleri Tian ve ark. (2011) tarafından sentezlenmiştir. Biyosorbentin emme kapasitesinin artan Fe_3O_4 içeriğiyle arttığı, buğday samanının tek başına As'yi adsorbe edemediği ve Fe_3O_4 'ün tek başına emme kapasitesinin Fe_3O_4 /buğday samanı kompozitinden daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Kompozitin daha yüksek adsoplama kapasitesi, çıplak Fe_3O_4 'teki toplanmış parçacıklara kıyasla daha

etkili bir adsorplama alanı sağlayan biriken Fe parçacıklarına atfedilmiştir. Benzer şekilde, demir oksitle modifiye edilmiş *Melia azedarach* talaşı üzerine arsenik adsorplama, adsorplama yüzeyindeki arsenik ve demir oksit fonksiyonel grupları arasındaki afiniteye atfetmişlerdir (Davodia ve ark., 2019). Alternatif olarak, Littera ve ark. (2011), iki mantar suşu biyokütlesinin sorpsiyon kapasitelerinin, demir katyonları ve mantar hücre duvarı sideroforları arasında As sorpsiyonu için mevcut yerlerin sayısını azaltan güçlü bir bağ oluşumu nedeniyle FeCl_3 uygulamasından sonra önemli ölçüde azaldığını gözlemlediler. Bununla birlikte, FeCl_3 ve NaOH 'in karışık bir çözeltisiyle muamele edilen biyokütlelerin arsenik giderme etkinliğinin yüksek olduğunu belirlemişlerdir; bu durumu, arseniğin üretilen FeO_x gruplarıyla etkileşimine atfetmişlerdir. Pholosi ve ark. (2018, 2019), manyetit nanopartiküllerinin NaOH ile muamele edilmiş çam kozalağı üzerinde eş-çökmesinin As(III) için ek adsorpsiyon yerleri oluşturduğunu belirlemişlerdir. NaOH uygulaması ve FeSO_4 ve FeCl_3 'ün karışık bir çözeltisine daldırma, yüzey alanını artırmış ve bir ligand iyon değişim mekanizmasıyla sulu çözeltiden As(III) sorpsiyonunu artırmıştır. Düşük çözelti pH'ında, çözeltideki H^+ bolluğunun, iyonik olmayan As(III) ile bağlanamayan $\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ ve $\text{R}-\text{OH}_2^+$ 'in protonlanmış fonksiyonel gruplarına yol açtığı bildirilmiştir. Maksimum As sorpsiyonu, 13,9 mg/g'lık pH'ın 7 ile 8 arasında meydana geldiği ve fonksiyonel grupların deprotonasyonunun, iyonik olmayan As(III) ile hem fiziksel hem de ligand iyon değişim bağları oluşturabilen $\text{Fe}-\text{OH}$ grupları oluşturduğu durumda gerçekleştiğini bildirmişlerdir. pH'ın 9'un üzerindeki değerlerinde, $\text{R}-\text{OH}$ ve $\text{Fe}-\text{OH}$ grupları deprotonlanarak $\text{R}-\text{O}^-$ ve $\text{Fe}-\text{O}^-$ oluşturmuş ve bunlar da sorbent yüzeyinden As(III) anyonlarını elektrostatik olarak itmiş ve sorplanan As miktarı azaltmıştır.

Urík ve ark. (2009) çalışmalarında, *Picea abies*'in $\text{Fe}(\text{OH})_3$, üre ve hem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hem de üre çözeltileriyle modifiye edilmiş talaşından elde ettikleri malzemeleri kullanarak As(V)'in giderimini incelemişlerdir. Modifiye edilmiş talaş, üre ve kombine işlemler ihmal edilebilir sorpsiyon kapasiteleri gösterirken, Fe(III) işlemleri 9,26 mg/g'lık bir sorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanmıştır. Kombine işlemin sorpsiyon kapasitesi, üre tarafından şelat oluşturuca madde olarak alınan sorbent yüzeyindeki sorpsiyon alanlarının işgali nedeniyle Fe ile işlenmiş biyokütleden daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Ansone ve ark. (2013) çalışmalarında, turbanın $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile emprenye edilmesinin,

değiştirilmemiş turba ile karşılaştırıldığında As sorpsiyon kapasitesini artırdığını bulmuşlardır. As sorpsiyonundaki artışı, As–O–Fe bağları oluşturabilen daha yüksek Fe içeriğine bağlamışlardır.

Yang ve ark. (2012) çalışmalarında, farklı $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ konsantrasyonlarının As(V) ve As(III) sorpsiyonu üzerindeki etkilerini araştırmak için *Bacillus subtilis* bakterisini kullanmışlardır. Daha konsantre demir nitrat çözeltileriyle yapılan muamele daha yüksek As(V) ve daha düşük As(III) sorpsiyon kapasiteleri gösterdiğini belirlemişlerdir. Hücreye bağlı demir ile amorf sulu demir oksit arasındaki yüzey kompleksleşmesi ve -Fe-O-As-O-Fe- köprülerinin Fe-As etkileşimleri için en makul mekanizmalar olduğu öne sürmüşlerdir. Benzer şekilde, Fe kaplı fungal biyokütlenin doğal biyokütleyle kıyasla daha yüksek bir sorpsiyon kapasitesi Cardenas-Gonzalez ve ark. (2017) tarafından gözlemlenmiştir. Bir maden atığından izole edilen fungal türler, sorpsiyon deneyleri için gereken miktarda biyokütle üretmek üzere hasat etmişlerdir. İşlem görmüş biyokütle, pH 6'da işlem görmemiş biyokütle için %10,1'e karşılık %89'luk maksimum As(V) giderimi gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu durumun, işlem görmüş ve işlem görmemiş biyoküteller için pH 9'da sırasıyla %20 ve %3'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. Daha yüksek pH'ta ise OH^- iyonlarının arsenat oksianyonlarıyla rekabet ederek daha düşük As(V) adsorpsiyonuna yol açtığını öne sürmüşlerdir. Wu ve ark. (2019), demir nanopartikül yüklü okaliptüs yaprakları kullanarak As(V) emilimini incelemişlerdir. Nanopartiküllerdeki ferrik demirin As(V) ile koordinasyonunu ve sorpsiyon mekanizması olarak tek dişli bir şelat oluşturan ligand ve iki dişli bir binükleer kompleksin oluşumunu rapor etmişlerdir.

Hao ve ark. (2015) tarafından Fe kaplı jüt lifi biyosorbenti geliştirilmiştir. Jüt lifini, biyokütle yüzeyinde Fe birikimini artırmak için karboksil gruplarıyla aşılama üzere süksinik anhidrit ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$) ile esterleştirmişlerdir. Daha sonra, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ ile modifiye edilmiş biyokütle, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisine ilave edilmiş, ardından filtrasyon ve damla damla NaOH çözeltisi, demir oksihidroksit oluşturmak üzere $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ile modifiye edilmiş biyokütleyle eklemişlerdir. Sonuçlara göre, Fe yüklemesinin $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ işleminden sonra arttığını ve bunun da 12,6 mg/g'lık gelişmiş bir As(III) sorpsiyon kapasitesine yol açtığını gösterdiğini belirlemişlerdir. Acosta Rodríguez ve ark. (2013), mantar biyokütle tozunu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve NaOH'nin karışık bir çözeltisine batırarak Fe kaplı mantar biyokütlesi

hazırlamışlardır. İşlem görmüş mantar biyokütlesinin, sırasıyla 0,08 ve 0,65 mg/g'da işlem görmemiş numuneye kıyasla belirgin şekilde iyileştirilmiş bir As(III) giderme verimliliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Biyokütle ile demir oksit arasında başka bir kimyasal reaksiyon olmadığından, As(III) sorpsiyon mekanizmasının Fe kaplı kumdaki As sorpsiyonuna benzer olabileceğini öne sürmüşlerdir. Benzer şekilde, Pokhrel ve Viraraghavan (2008), *A. niger* biyokütlesini suda çözünmüş demir oksit, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve NaOH çözeltisi karışımıyla karıştırarak, ardından 80 °C'de 3 saat ve ardından 110 °C'de 24 saat bekleterek demir oksit kaplı biyokütle hazırlamışlardır. Oksit yüzeyindeki demir iyonlarının suya maruz kaldıktan sonra koordinasyon kabuklarını OH gruplarıyla tamamladığı sonucuna varmışlardır. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak, bu OH grupları H^+ iyonlarını serbest bırakabilir veya bağlayabilir ve bu da OH_2^+ , OH ve O^- fonksiyonel gruplarıyla yüzey yükünün gelişmesine yol açabilmektedir. Geliştirilen fonksiyonel gruplar oksitlerin sorpsiyon özelliklerini açıkladığını belirtmişlerdir. Bu fonksiyonel gruplar arasında OH ve OH_2^+ , As sorpsiyonuyla sonuçlanan ligand değişiminde ana rolü oynadığını gözlemlemişlerdir. Demir oksit emdirilmiş şeker kamışı bagası atığı *A. Nashine* ve *Tembhurkar* (2016) tarafından hazırlanmış ve sudan As(III) uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Hazırlanmış oldukları sorbent tarafından As(III)'ün adsorpsiyonunun, hem yüzey adsorpsiyonu hem de parçacık içi gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Ouedraogo ve ark. (2015) çalışmalarında, pirinç samanı biyokütlesini yüzeyinde demir oksit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ile işlem) immobilize etmeden önce H_2SO_4 ve ardından NaOH ile ön işleme tabi tutmuşlardır. Pirinç samanının ihmal edilebilir düzeydeki As(V) adsorplama kapasitesinin, uygulama sonrasında 22 mg/g'a yükseldiğini belirlemişlerdir. H_2SO_4 işleminin nişasta, protein ve şekerleri uzaklaştırdığını; NaOH işleminin ise düşük molekül ağırlıklı lignin bileşiklerini uzaklaştırdığını öne sürmüşlerdir. Demir kaplı pirinç samanının yüzey morfolojisinin ham pirinç samanına kıyasla çok daha ince ve pürüzsüz hale geldiği bildirmişlerdir. Öte yandan, modifiye edilmiş biyokütlenin yüzey alanının ham biyokütleden üç kat daha fazla olarak oluştuğunu belirlemişlerdir. Gautam ve ark. (2017) çalışmalarında, ham hindistan cevizi kabuğuna demir emdirme işleminden önce HCl ile muamele etmişlerdir. Ancak demir emdirme işleminden sonra As(III) sorpsiyonunda önemli bir artış olmadığını belirlemişlerdir.

Meng ve ark. (2017), portakal kabuğunu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 'nin karışık bir çözeltisi ile muamele edildiğinde biyokütle yüzey alanının artırabileceğini ve arsenik sorpsiyon kapasitesini geliştirebileceğini göstermişlerdir. %10 ağırlıkça demir/biyokütle oranının daha yüksek As giderimine yol açtığı, işlem oranının %15 ağırlıkça artırılmasıyla ise sorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve bunun da yüzey alanının azalmasına bağlanabileceğini rapor etmişlerdir. Fe yüklü biyokütlenin yüzeyindeki As(V) davranışının, Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile birleştirilmiş bir adsorpsiyon-indirgeme süreci olduğu tahmin etmişlerdir.

Podder ve Majumder (2015, 2016) iki benzer çalışmalarında, sentetik atık sudan As(III) ve As(V)'in giderilmesinde bir biyokütle/ MnFe_2O_4 kompozitinin etkinliğini araştırmışlardır. Kompoziti hazırlamak için, talaş veya neem yapraklarının kurutulmuş biyokütlesi HCl çözeltisine batırılmış, ardından yıkamış ve kurutmuşlardır. Daha sonra asitle muamele edilmiş biyokütleyi FeCl_3 ve MnCl_2 çözeltileriyle karıştırmışlardır, ardından damla damla NaOH çözeltisi eklemişlerdir. Kimyasal işlemten sonra yüzey alanı ve gözenek hacminde önemli azalmaya rağmen, biyokütle/ MnFe_2O_4 kompoziti için iyileştirilmiş bir As sorpsiyon kapasitesi elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Sentezlenen kompozitlerin yüksek sorpsiyon kapasitesini, yüzeyde MnFe_2O_4 tabakasının oluşumu ve demir ve manganez kaynaklı As(III)'ün kolayca sorplanan As(V)'e oksidasyonu ile kompozitlerin net pozitif yükünün artmasına atfetmişlerdir. Mahmood ve ark. (2018), iki aşamalı bir modifikasyon işleminde kullanılmış çayı (UT) manyetit (Fe_3O_4) parçacıklarıyla kaplamışlardır. İlk olarak, manyetit ince parçacıkları, FeCl_3 ve FeSO_4 'ün inert atmosferde deiyonize suda çözülmesi ve ardından damla damla NH_4OH çözeltisi eklenmesiyle sentezlemişlerdir. Daha sonra kullanılmış çay parçacıklarıyla karıştırmışlar ve kuvvetlice karıştırılarak 80°C 'de ısıtmışlardır. Elde etmiş oldukları Fe-UT'nin kristal bir kompozit olduğunu bildirmişlerdir. UT'nin yüzey alanı demir oksit emdirme işleminden sonra 80 'den $66 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmesine rağmen, Fe-UT'nin sorpsiyon kapasitesinin UT'nin neredeyse üç katına çıktığını rapor etmişlerdir.

Literatürde genel olarak, demir/biyokütle kompozitlerinin As(III) çalışmaları için elde edilen sonuçlar $0,65\text{--}511 \text{ mg/g}$ 'lık bir sorpsiyon aralığına ulaşırken, As(V) çalışmaları için elde edilen sonuçların ise $0,012\text{--}592 \text{ mg/g}$ 'lık bir aralığa sahiptir. Genel olarak, biyokütle hazırlama ve deneysel koşullara bağlı olarak, biyokütlelerin demir tuzları veya

oksit çözeltileri ile işlenmesi, yüzeyde FeO_x , $-\text{FeOH}$ ve $-\text{FeOH}_2^+$ fonksiyonel gruplarının oluşmasına yol açmakta ve bu da elektrostatik çekim ve As-Fe oksitlerin oluşumu ile As sorpsiyonuna katkıda bulunmaktadır. Ancak, sorpsiyon bölgelerinin tıkanmasını önlemek ve yüzey alanlarını en üst düzeye çıkarmak için uygulanan Fe bileşiklerinin optimum dozajı dikkate alınmalıdır. Hem As(III) hem de As(V) sonuçları, hazırlanan biyosorbentin etkinliğini artırmak için uygun biyokütlelerin ve pH, sıcaklık ve başlangıç Fe konsantrasyonu gibi optimum kaplama koşullarının seçilmesi ihtiyacını gösteren çok geniş sorpsiyon kapasitesi aralıklarını göstermektedir. Örneğin, kaplama koşullarına bağlı olarak, biriktirilen demir oksit amorf veya kristalin ve düzenli demir oksit fazlarına sahip olabilmektedir (Xu ve Axe, 2005). Bunu hesaba kattığımızda, amorf demir oksidin metal sorpsiyon kapasitesinin daha düzenli ve kararlı kristalin demir oksit fazlarından daha yüksek olduğu gerçeğiyle birlikte, verimli biyosorbentlerin geliştirilmesinde kaplama koşullarının önemini vurgulamaktadır.

2.4. Arsenik Giderme Yaklaşımları

Sudan arsenik giderimi için kullanılacak yöntem, sulu ortamdaki arsenik türlerinin kimyasına bağlıdır. Örneğin, adsorpsiyon, iyon değişimi ve çöktürme teknikleri, pH 4–9 aralığında suda negatif yüklü türler olarak bulunduğu için arsenatın giderimi için uygundur. Arsenat üzerindeki yük, zıt yüklü arsenat ile sorbent yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle sudan giderilmesini kolaylaştırır (Ayup ve ark., 2021).

Kimyasal çökelmede, dağılmış arsenik kolloidlerinin yüzeyindeki, agregasyonlarını önleyen negatif yük, kireç (Masliy ve ark., 2020), demir tuzları (Kumar ve Quaff, 2019) ve alüminyum tuzları (Baskan ve Pala, 2010) gibi pozitif yüklü pıhtılaştırıcılar eklenerek azaltılır. Bir kimyasal türün (adsorbat) fiziksel, kimyasal veya biyolojik olarak bir adsorban yüzeyinde yoğunlaştığı işleme adsorpsiyon denir. Kirlenmiş sudan ağır metalleri uzaklaştırmak için aktif karbon (AC), aktif alümina, iyon değişim reçineleri, polimerik kompozitler vb. dahil olmak üzere çeşitli sentetik adsorbanlar geliştirilmiştir (Ali ve ark., 2020; Ayup ve ark., 2021).

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler

Çalışmada elde edilen katı adsorbentlerin yapıları, JASCO FT/IR 4700 model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı, yüzey karakterizasyonu ve elementel analizi FEİ Quanta FEG250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) cihazı, kristal yapıları Bruker D8 Advance Twin-Twin model X-ışını Kırınım (XRD) cihazı, yüzey alanları Micromeritics, Gemini VII 2390t model cihazı ile belirlenmiştir. Gerçek örnek olarak kullanılmış olan farklı derişimlerde hazırlanmış olan As(V) iyonu içeren çeşme suyu örnekleri ile optimum şartlarda giderim işlemi uygulandıktan sonra elde edilen çözeltilerde adsorplanmadan kalan toplam arsenik miktarının belirlenmesi için Agilent 7700 serisi ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Çalışmada deneysel süreçlerde kullanılmış olan kimyasal reaktifler analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich veya Merck firmalarından temin edilmiş analitik saflığa sahip maddelerdir. As(V) giderim deneylerinde ana stok olarak 1000 mg/L derişiminde çözeltisi $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katısının saf suda çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Bu çözeltiden yararlanılarak deneyler için seyreltik çözeltiler elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında As(V) iyonu içeren çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için 0,01 M sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO_3) çözeltilerinden yararlanılmıştır. pH metre cihazı kalibrasyonunda tampon çözeltiler (pH 4 ve 7) kullanılmıştır. Uv-vis ölçümlerinde kör (blank) örnek kullanılmıştır. Potasyum antimon (III) oksit tartarat trihidrat ($\text{K}_2(\text{SbO})_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sülfürik asit (H_2SO_4), amonyum hepta molibdat tetra hidrat ($((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) ve askorbik asit çözeltilerde kalan As(V) iyonlarının spektrofotometrik analiz ile belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) Ön Hazırlığı

Kermes meşesi (*Quercus coccifera* L.) biyokütlesi (KMB) Muğla Menteşe Ortaköy mahallesi dağlık alanlardan toplanmıştır (Şekil 3.1.). Toplanmış olan KMB'si laboratuvarında birkaç kez çeşme suyuyla, ardından saf suyla yıkanarak biyoküttelede

bulunan toz ve içerisindeki yabancı maddeler temizlendi ve 60 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu. Kurutulan KMB değirmen yardımı ile öğütüldükten sonra farklı mesh gözeneklere sahip elek sistemi kullanılarak $35\geq$ meshlik elekten geçmiş olan toz KMB modifikasyon işlemleri için ayrıldı ve saklandı.



Şekil 3.1: Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) doğal ortam görüntüsü

3.2.2. Kermes Meşesi Biyokütlesi (KMB) Modifikasyon İşlemleri

250 ml’lik bir erlen içerisinde 100 ml saf su ve 10 gram ham KMB tozu alınarak 1 saat süre ile 150 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra adi filtre kağıdı ile süzüldü ve birkaç defa saf su ile yıkandı. Elde edilen süzüntü etüvde 70 °C 24 saat süre ile kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş olan ham KMB’si (KMB) giderim deneyleri için saklandı.

250 ml’lik bir erlen içerisinde 0,01 M 100 ml HNO_3 çözeltisi ve 10 gram ham KMB tozu alınarak 2 saat süre ile (Hevira ve ark., 2021) oda koşullarında manyetik karıştırıcı ile 150 rpm’de muamele edilerek kimyasal aktivasyon gerçekleştirildi. Bu işlem ile ham KMB yüzeyinin gözeneklerinin açılmasına ve fonksiyonel grupların aktive edilmesi sağlanmış olacaktır. Daha sonra oluşan çözelti süzüldü ve süzüntü çözelti pH’ı nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Filtrasyondan sonra elde edilmiş olan modifiye A-KMB adsorbenti (Şekil 3.2) 60 °C’de 24 saat kurutuldu ve giderim deneyleri için saklandı.

250 ml’lik bir erlene 100 ml 1,0 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edildi. Elde edilmiş olan çözelti içerisinde 10 gram ham KMB tozu ilave edilerek elde edilen süspansiyon çözelti 150 rpm’de manyetik karıştırıcıda oda koşullarında 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu

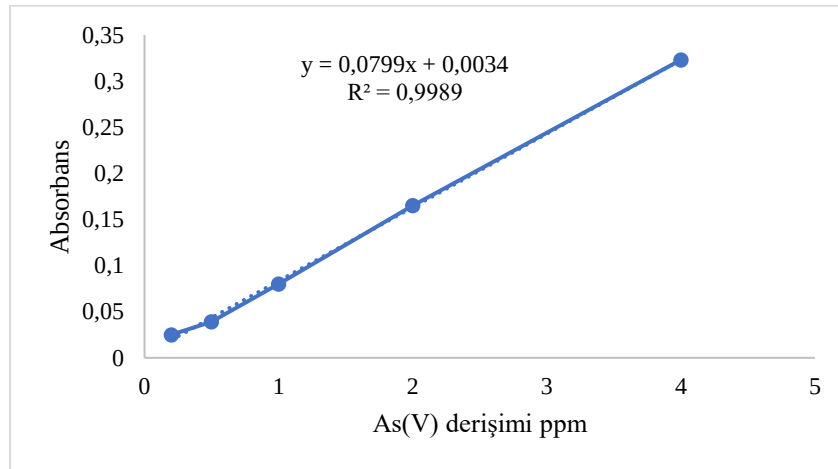
süspansiyon çözeltinin yaklaşık 11,0-12,0 pH değerlerine ulaşması için damla damla 2,0 M NaOH ilave edildi ve ardından 20 saat boyunca oda sıcaklığında 150 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı (Kaduru ve ark., 2013). Elde edilen modifiye DOKMB adsorbenti (Şekil 3.2) saf su ile yıkandı, 45 °C’de etüvde 24 saat süre ile kurutuldu ve giderim deneyleri için saklandı.



Şekil 3.2: Ham KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentlerinin görünümü

3.2.3. Arsenat (V) Spektrofotometrik Tayini

Bu çalışmada, giderim deneyleri sonrasında sulu çözelti ortamında adsorplamadan kalan As(V) iyonlarının miktarının belirlenmesinde UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. UV-vis spektrometre cihazında kullanılacak olan analiz yönteminin (Funing ve Daren, 1982) kalibrasyon işlemleri gerçekleştirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve elde edilmiş olan kalibrasyon grafiği, Şekil 3.3.’de verilmiştir.



Şekil 3.3: As(V) tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği

Bu yöntem ile sulu çözelti ortamında kalan As(V) iyonlarının belirlenmesi için gerekli olan reaktif çözeltisi, 5ml %0,45 potasyum antimon(III) oksit tartarat tri hidrat ($K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$), 50 ml 2,5 M sülfürik asit (H_2SO_4), 15ml %5 amonyum hepta molibdat tetra hidrat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) ve 30ml %2,5 askorbik asit çözeltileri karıştırılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri ana stok $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisinde 0,2-0,5-1,0-2,0-4,0 mg/L As(V) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra As(V) iyonu içeren kalibrasyon çözeltilerinden 2'şer ml alınıp bu çözeltiler üzerine 1,6 ml reaktif ve 6,4 ml saf su çözeltileri ilave edilip hazırlanmıştır. Elde edilmiş olan örnekler 30 dakika süre ile bekletilmiş ve sonrasında UV-vis cihazında 880 nm dalga boyunda ölçüm alınmıştır.

3.2.4. Batch Yöntemi ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi

Sulu çözeltiden As(V) giderimi için $35 \geq$ mesh partikül büyüklüğüne sahip olan KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri kullanılmıştır. KMB, A-KMB ve DOKMB katı faz adsorbentleri üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu deneyleri batch (kesikli) yöntemi kullanılarak orbital çalkalayıcı yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Katı adsorbentler üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu sürecine çözelti başlangıç pH'ı, temas süresi, başlangıç As(V) iyonu derişimi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığı değişkenlerin etkisinin incelenmesinde sabit çalkalama hızında çalışılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin tamamlanması sonrasında katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılması için süzme işlemi uygulanmıştır. Çözelti ortamında adsorplanmadan kalan As(V) iyonlarının miktarı UV-vis. spektrofotometre cihazında analiz edilmiştir. Tüm denemeler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Her deneme için elde edilen üç verinin aritmetik ortalaması alınmıştır. Adsorplanmış olan As(V) iyonlarının miktarı başlangıç ve dengedeki derişim farkından hesaplanmış, 1 gram adsorbent üzerine adsorbe edilmiş olan mg As(V) iyonunu ifade edilen adsorpsiyon kapasitesi (Q_e , mg/g), adsorpsiyon (giderim) verimi (%) ve dağılım katsayısı (K_d , mL/g) olarak hesaplanmıştır. Hesaplama işlemlerinde Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3 kullanılmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{w} \quad (\text{mg/g}) \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{m_i - m_e}{m_i} \times 100 \quad (3.2)$$

$$K_d = \frac{m_i - m_e}{m_e} \times \frac{V}{W} \text{ (mL/g)} \quad (3.3)$$

Burada; C_i ve C_e başlangıç ve dengedeki As(V) iyonu derişimi (mg/L), m_i başlangıç As(V) iyonu miktarını (μg), m_e adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan As(V) miktarını (μg), V çözelti hacmini (mL), W adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

3.2.5. Batch Yöntemi ile Çeşme Suyu Ortamında As(V) Giderimi

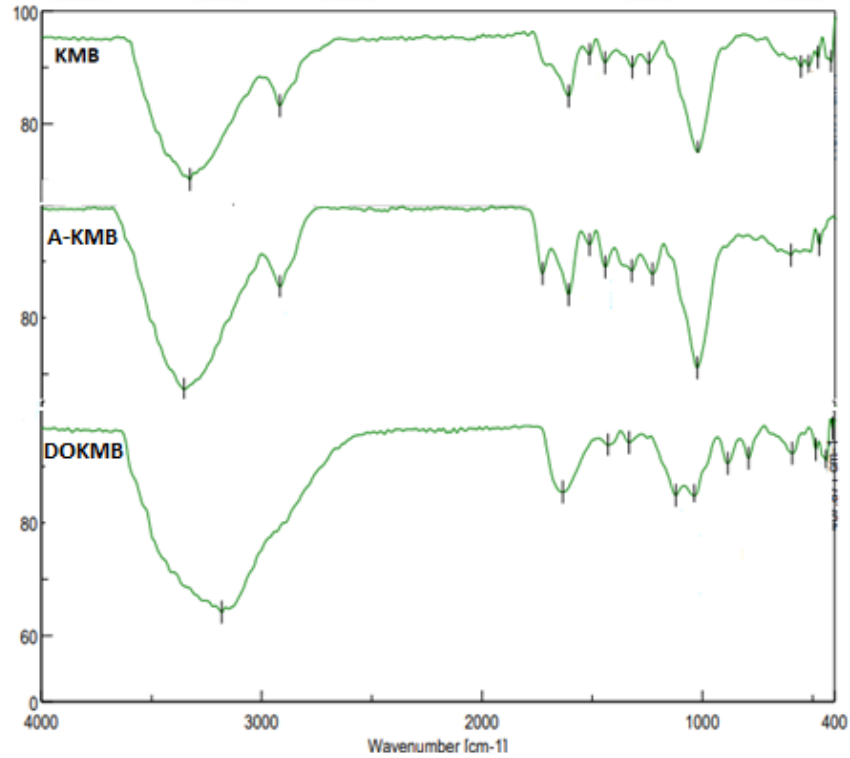
Çözücü olarak çeşme suyu kullanılarak stok As(V) iyonu çözeltisinden faydalanılarak 25, 50, 100 ve 200 $\mu\text{g/L}$ derişimlerinde As(V) iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılmış olan çeşme suyunda mevcut toplam arsenik miktarının 2,75 $\mu\text{g/L}$ olduğu belirlenmiştir. Hazırlanmış olan farklı As(V) iyonu derişimine sahip olan gerçek örnek çözeltilerine DOKMB katı adsorbenti için belirlenmiş olan optimum adsorpsiyon parametreleri koşullarında batch (kesikli) yöntem uygulanmış ve denemeler sonrasında çözeltide kalmış olan toplam arsenik iyonu miktarları ICP-MS analiz cihazı ile belirlenmiş ve Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Adsorbent Malzemelerin Yapı Karakterizasyonları

4.1.1. FTIR Analizleri

KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin karakterizasyonu için yapılan 400-4000 cm^{-1} aralığını kapsayan FTIR analizleri sonucunda elde edilmiş olan spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. FTIR spektroskopisi adsorbentlerin fonksiyonel gruplarında gerçekleşen değişikliklerin karakterize edilmesinde kullanışlı olan bir yöntemdir. 2903 ile 2920 cm^{-1} ’deki güçlü pikler, yan zincirlerin alkil ve etilen gruplarının ve aromatik metoksil gruplarının C–H titreşimleriyle ilişkilidir; 1728 ile 1733 cm^{-1} aralığındaki güçlü gerilme absorbands pikleri karbonil gerilme titreşimleri olarak atanır. 1603 ila 1632 cm^{-1} ’deki absorbands pikleri aromatik halka alkenler ve amid grubu –C–O gerilme frekansını gösterirken, 1443 ile 1321 cm^{-1} ’deki zirveler aromatik halkadaki alkil iskeletindeki tipik titreşimlerdir. 1023 ile 1036 cm^{-1} arasındaki absorbands pikleri aromatik halka birimlerinin yan zincirlerindeki –C–O gerilme titreşimlerini gösterir (Koduru ve ark., 2013).

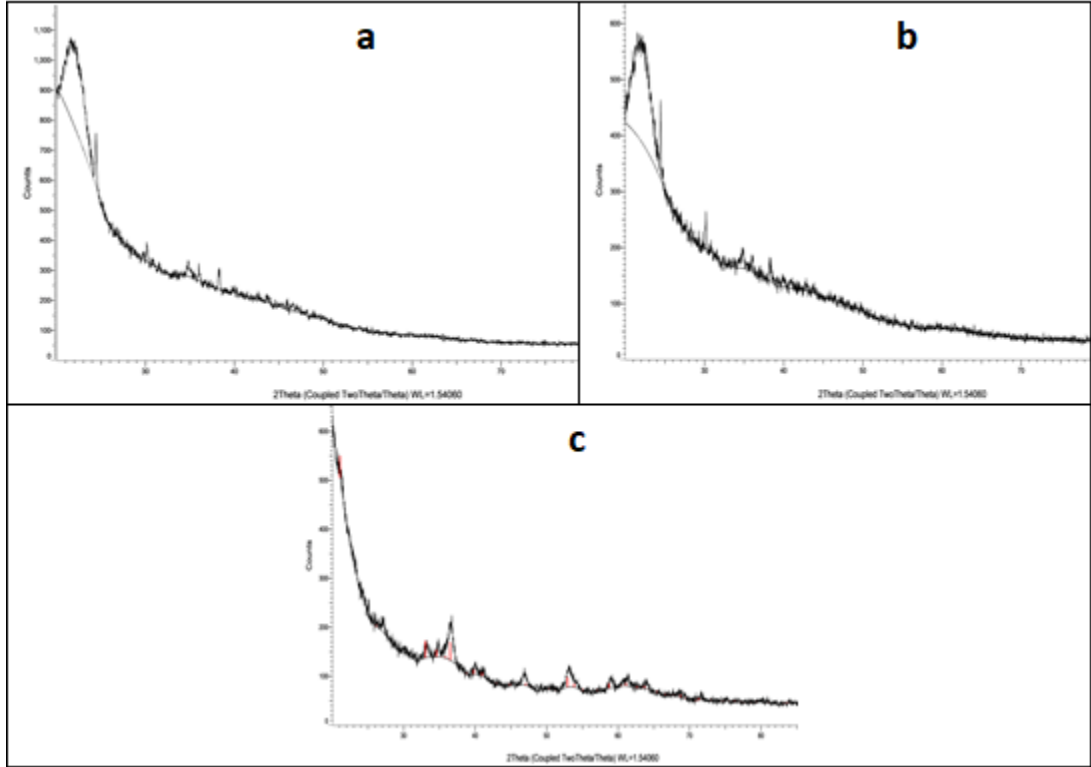


Şekil 4.1: KMB, A-KMB ve DOKMB’ün FTIR spektrumu

FTIR spektrumları incelendiğinde KMB adsorbenti yapısında mevcut fonksiyonel gruplar için 3400, 3000, 1600, 1000 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen keskin piklere sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde asit modifikasyonu (A-KMB) işlemlerinden sonra elde edilmiş olan katı adsorbentin fonksiyonel gruplarında ham KMB adsorbentine göre önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. DOKMB adsorbenti demir oksit ile kaplanması nedeniyle FTIR spektrumunda diğer adsorbentlerde gözlenen fonksiyonel gruplarına ait spektrumlara göre değişiklikler gözlenmiştir. DOKMB adsorbentinin spektrumunda 3200 cm^{-1} bölgesinde yayvan O-H gerilme piki ve 1100 cm^{-1} bölgesinde ise O-C-O fonksiyonel grubu titreşimi gözlenmiştir.

4.1.2. XRD Analizleri

KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için elde edilen XRD spektrumları, Şekil 4.2’de verilmiştir. Elde edilen spektrumlara göre KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin belirli bir kristal yapıya sahip olmadıkları ve amorf yapıda oldukları görülmektedir.



Şekil 4.2: KMB (a), A-KMB (b) ve DOKMB (c) adsorbentlerinin XRD spektrumları

4.1.3. BET Yüzey Alanı Analizleri

KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin spesifik yüzey alanları BET analizi kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde KMB yüzey alanı 0,41 m²/g olarak elde edilmiş asit modifikasyonu ile elde edilen A-KMB adsorbenti için yüzey alanı 0,46 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuç asit ile modifikasyon işleminin KMB yüzey alanında önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermesine rağmen az miktarda yüzey alanında artış gözlenmiştir. Ham kermes meşesi biyokütlesi yüzeyinin demir oksit kaplanması sonrasında (DOKMB) yüzeylerinde gerçekleşmiş olan değişimler BET yüzey alanı analiziyle belirlenmiş ve Tablo 4.1’de verilmiştir. KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin spesifik BET yüzey alanları sırasıyla 0,41 ve 49,92 m²/g; mikro gözenek alanı sırasıyla 0,22 ve 50,77 m²/g; toplam gözenek hacim değerleri sırasıyla 0,0013 ve 0,1282 cm³/g; ortalama gözenek çapı ise sırasıyla 124,34 ve 99,12 Å olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre KMB adsorbentinin yüzeyinde demir oksit kaplama işlemi sonrasında modifikasyonun başarılı olduğu belirlenmiştir.

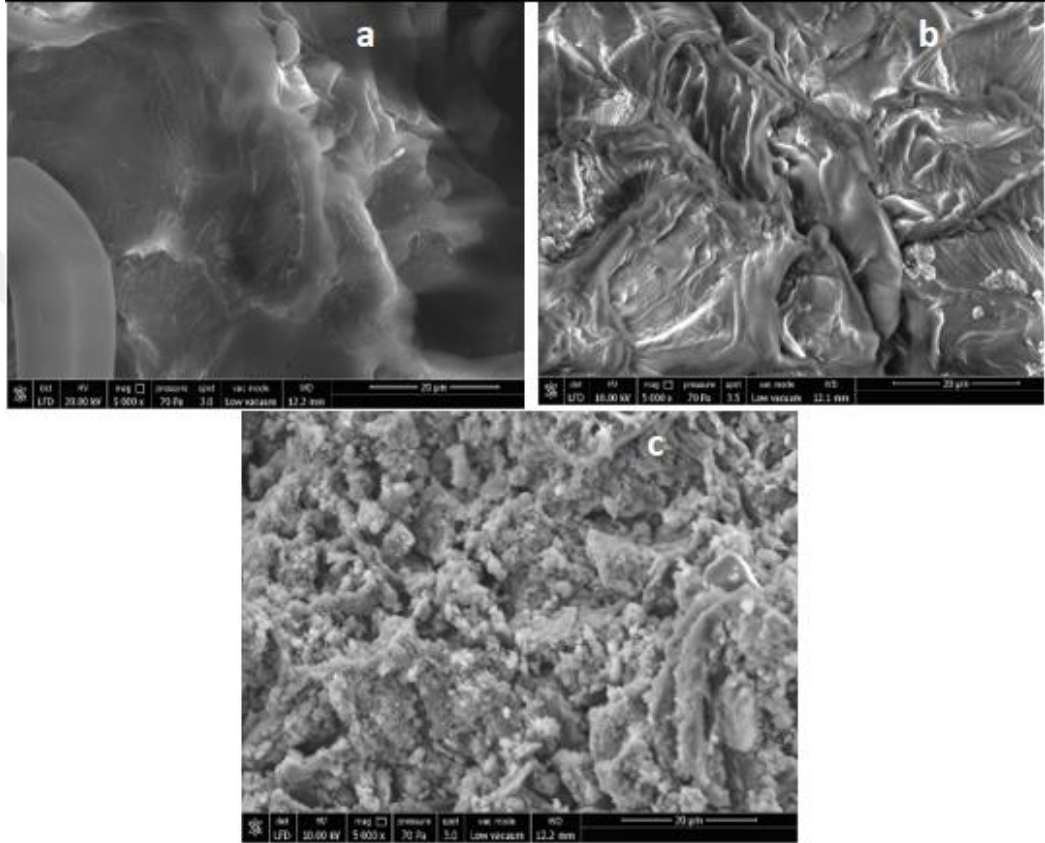
Tablo 4.1: KMB, A-KMB ve DOKMB ‘ün BET yüzey analizi sonuçları

Katı Adsorbent	KMB	A-KMB	DOKMB
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	0,41	0,46	49,92
Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	0,22	0,27	50,77
Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0,0013	0,0014	0,1282
Ortalama Gözenek Çapı (Å)	124,34	119,55	99,12

4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizleri

Ham KMB örneğinin modifikasyondan öncesi ve sonrası SEM görüntüleri ve EDX grafikleri sırasıyla Şekil 4.3’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri adsorbentlerin karakterizasyonları için net bir bilgi vermiyor olsa da Şekil 4.3’de görüldüğü gibi 20 µm’lik SEM görüntülerinde farklı modifikasyon işlemlerinden elde edilen adsorbent malzemelerin yapılarında değişim meydana geldiği gözlenebilmektedir. Özellikle DOKMB katı adsorbentinde daha püzüzlü bir yapının oluşması yüzey alanındaki artış ile de doğrulanmaktadır. Ham KMB ve asit modifikasyonu ile elde edilen A-KMB

adsorbenti için EDX analiz sonuçları (Tablo 4.2) bu malzemelerin elementel yapısında baskın olarak %C (%59,85 – 56,80), %O (%40,20 - 38,80) ve %N (%2,78 – 2,58) elementlerinden oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca bu iki adsorbentin yapısında daha az miktarda bulunan Na, Mg, Al, Si, S, K ve Ca elementlerinin % miktarları Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.3: KMB (a), A-KMB (b) ve DOKMB (c) adsorbentlerinin SEM görüntüleri

Tablo 4.2: KMB, A-KMB ve DOKMB’ün EDX element analizi % dağılımı

Adsorbent	%C	%N	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%S	%K	%Ca	%Fe
KMB	59,85	1,61	37,71	0,07	0,14	0,28	0,02	0,03	0,05	0,24	-
A-KMB	56,80	2,58	40,20	-	0,06	0,03	-	0,03	-	0,29	-
DOKMB	42,22	-	44,48	1,27	-	-	-	0,61	-	0,06	11,36

4.2. Kesikli Yöntem ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi

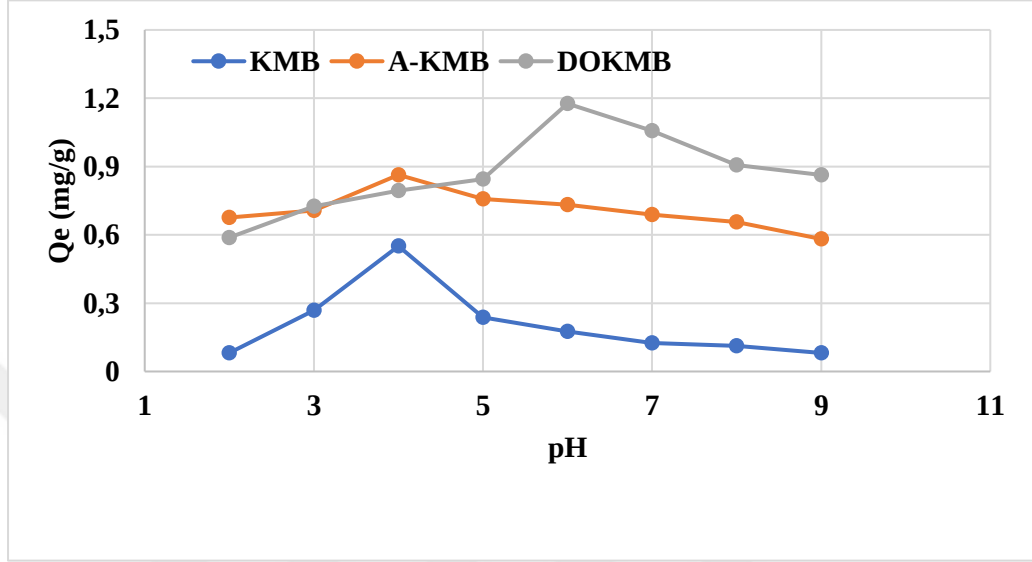
4.2.1. pH Etkisi

Sulu çözeltilerden farklı kirletici analitlerin adsorpsiyonu çalışmalarında mevcut kirletici analitlerin kimyasal formları açısından en önemli parametre sulu çözeltilerin pH değeridir. Bu çalışmada giderimi incelenecek olan As(V) iyonlarını içeren 4 mg/L derişiminde ara stok çözelti hazırlanmıştır. Sulu As(V) iyonu çözeltilerinin başlangıç pH değerlerinin ayarlanması amacıyla 0,01 M'lık NaOH ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. As(V) iyonlarının adsorpsiyonu incelemeleri için pH değerleri 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 olarak değişen çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan farklı pH'a sahip çözeltilerden 25 mL'lik kısımlar alınarak adsorbent dozu 2 g/L olacak şekilde KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri kullanılarak 20°C'de 60 dk süre ile 200 rpm'de çalkalanmaya bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

KMB ve A-KMB adsorbentleri için çözelti pH'ının 4,0 olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,55 ve 0,86 mg/g olurken adsorpsiyon verimi verimi ise sırasıyla %27,53 ve %43,18 olarak elde edilmiştir. Çözelti pH'ının 4,0'ten 9,0'a artışı ile birlikte As(V) iyonlarının çözelti ortamında bulunan türlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi değerlerinde önemli azalmalar gözlenmiştir. Bu durumun çözelti ortamının pH değerinde artış ile birlikte ortamda adsorpsiyon sürecinde yarışmacı tür olarak OH⁻ iyonlarının varlığından kaynaklandığı ve KMB ve A-KMB adsorbenlerinin adsorpsiyon kapasitelerinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. DOKMB katı adsorbentinin yapısında mevcut demir atomlarının varlığı nedeniyle oluşan pozitif yük nedeniyle çözelti pH değerinin 6,0 olması ile anyonik formda bulunan As(V) iyonlarının adsorpsiyon veriminin yüksek değere ulaşması ve daha yüksek pH değerlerinde OH⁻ iyonları ile yarışmalı olarak adsorpsiyon veriminde bir miktar düşüş olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi KMB ve A-KMB adsorbentleri için pH değeri 4,0; DOKMB adsorbenti için ise pH değeri 6,0 olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimine ulaşmış olmaları nedeniyle optimum çözelti başlangıç pH değeri olarak belirlenmiş ve

diğer parametrelerin incelenmesi sürecinde bu optimum çözelti başlangıç pH değerleri dikkate alınmıştır.



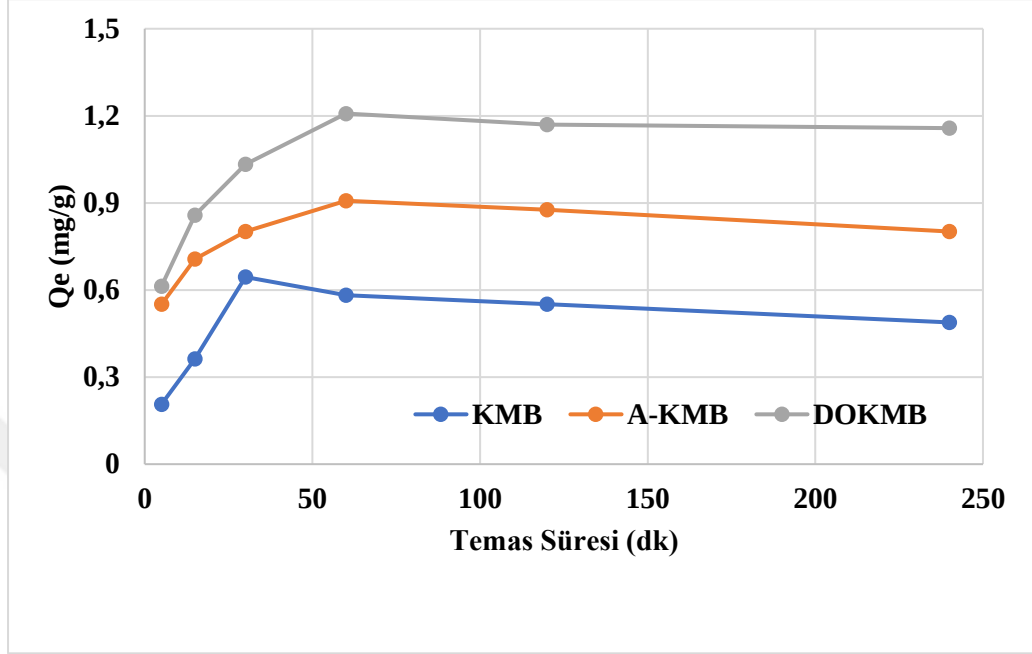
Şekil 4.4: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde pH değişimi etkisi

4.2.2. Temas Süresi Etkisi

Arsenat(V) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesinde süre değişkenleri olarak 5, 15, 30, 60, 120 ile 240 dakikalık süreler belirlenmiştir. As(V) çözeltilerinin başlangıç çözelti pH değerleri DOKMB için pH 6,0 ve diğer sorbentler için pH 4,0 olacak şekilde 25 mL'lik 4 mg/L As(V) çözeltileri, 2g/L adsorbent dozu (50 mg) ile 20 °C'de, 200 rpm çalkalama hızında, farklı sürelerde çalkalanması ile elde edilmiş olan deneysel veriler incelenmiştir. Temas süresinin değişimiyle birlikte KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri üzerine sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyon verim ve kapasitesinde gözlenen değişimler ise Şekil 4.5'de verilmiştir.

Şekil 4.5'de ham KMB katı adsorbenti için 30. dakikada adsorpsiyon kapasitesi ve verimi 0,64 mg/g ve %32,23'lik en yüksek değere ulaşmış daha sonrasında desorpsiyon oluşması ile adsorpsiyon kapasitesi ve verimi azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle

KMB adsorbenti için adsorpsiyon dengesinin oluştuğu 30. dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 4.5’de A-KMB katı adsorbenti için 60. dakikada adsorpsiyon kapasitesi ve verimi 0,91 mg/g ve %45,37’lik en yüksek değere ulaşmış daha sonrasında desorpsiyon oluşması ile adsorpsiyon kapasitesi ve verimi azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle A-KMB adsorbenti için adsorpsiyon dengesinin oluştuğu 60. dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.5’de DOKMB katı adsorbenti için 60. dakikada adsorpsiyon kapasitesi ve verimi 1,21 mg/g ve %60,39’lik en yüksek değere ulaşmış daha sonrasında desorpsiyon oluşması ile adsorpsiyon kapasitesi ve veriminde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle DOKMB katı adsorbenti için adsorpsiyon dengesinin oluştuğu 60. dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir.

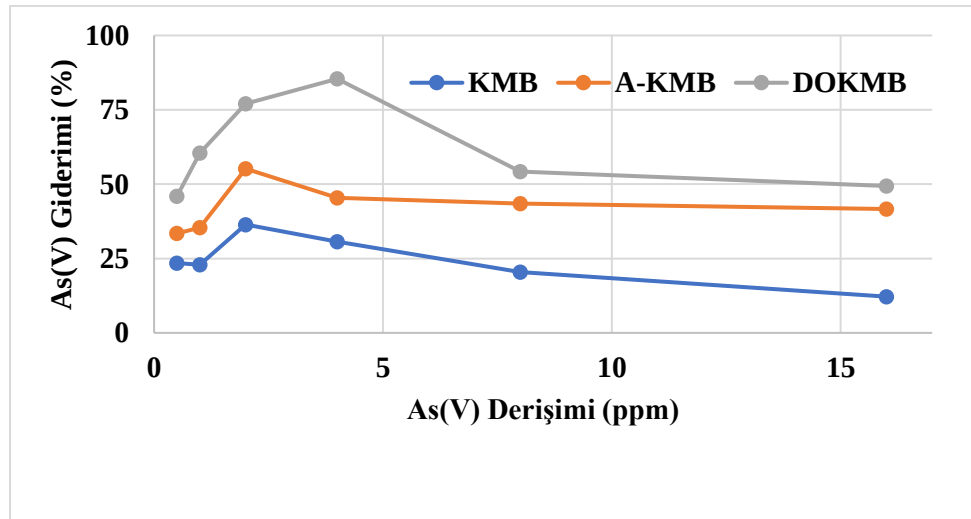
4.2.3. Başlangıç As(V) Derişimi Etkisi

Adsorpsiyon verimine başlangıç As(V) iyon derişimi değişiminin etkisi 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 ve 16,0 mg/L çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. DOKMB adsorbentinin başlangıç

çözelti pH'ı 6,0 ve diğer adsorbentlerin başlangıç çözelti pH'ı 4,0 olacak şekilde farklı derişim değerlerinde 25 mL'lik As(V) çözeltileri, 50 mg sorbentler ile 20 °C'de, KMB, A-KMB ve DOKMB için sırasıyla 30, 60 ve 60 dakika temas sürelerinde 200 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanmış olan As(V) çözeltilerinden, KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri tarafından adsorplanmış olan As(V) iyonları için elde edilmiş olan adsorpsiyon verimi (%) değerlerinin değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir.

Şekil 4.6 incelendiğinde KMB ve A-KMB adsorbentleri için 2 mg/L As(V) iyonu derişiminde maksimum adsorpsiyon verimi değerleri sırasıyla %36,42 ve %55,19 olarak elde edilirken DOKMB adsorbenti için ise 4 mg/L As(V) iyonu derişiminde maksimum adsorpsiyon verimi %85,42 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada adsorpsiyon sürecine etki eden diğer parametrelerin incelenmesinde maksimum adsorpsiyon veriminin elde edilmiş olduğu KMB ve A-KMB adsorbentleri için 2 mg/L; DOKMB adsorbenti için ise 4 mg/L başlangıç As(V) iyonu derişimlerinde çalışılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.



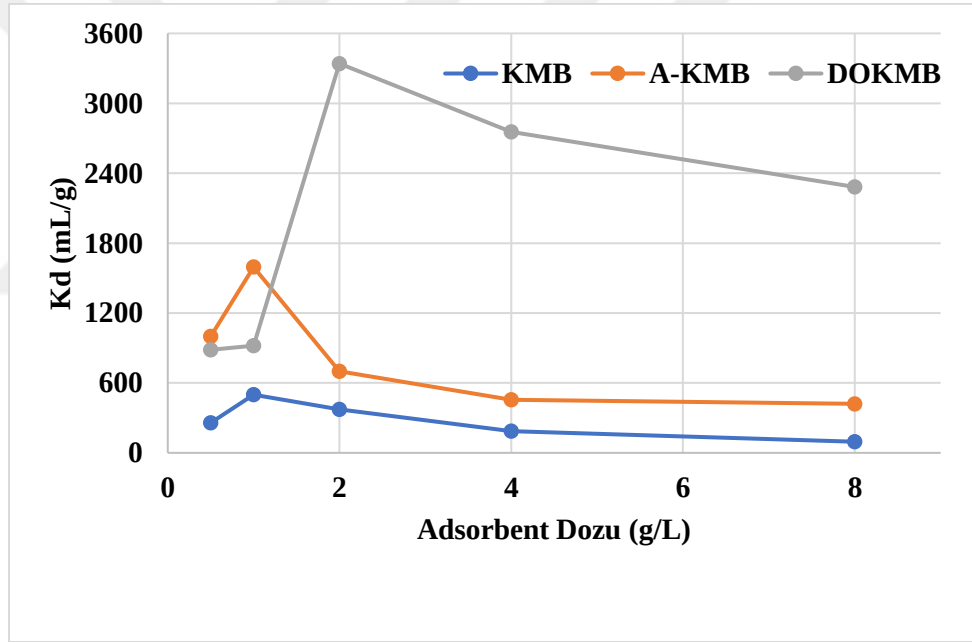
Şekil 4.6: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde başlangıç As(V) derişim etkisi

4.2.4. Adsorbent Dozu Etkisi

Adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının gideriminde adsorbent miktarı en etkili parametreler arasında yer almaktadır. Adsorbent dozu parametresi

incelenmesinde 25 mL sabit hacimde, 0,25; 0,5; 1; 2; 4 ve 8 g/L adsorbent dozlarında değişen adsorbent miktarları için, 20 °C’de; DOKMB için pH 6,0 diğer sorbentler için pH 4,0’de; KMB ve A-KMB için 2 mg/L, DOKMB için 4 mg/L As(V) iyonu içeren çözeltilerle; KMB için 30 dk, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri için ise 60 dakika temas süresi ile 200 rpm’de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi KMB adsorbenti için adsorbent dozu 1,0 g/L alındığında dağılma katsayısı 499,1 mL/g değeri ile maksimum değerine ulaşmıştır, adsorbent dozu değeri 2,0 g/L için 372,3 mL/g değerine düşmüş ve daha büyük değerlerde dağılma katsayısı değerlerinde de kademeli bir düşüş gözlenmiştir. Elde edilen bu verilere göre KMB adsorbenti için optimum adsorbent dozu miktarı 1,0 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) iyonu gideriminde adsorbent dozu (g/L) etkisi

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi A-KMB adsorbenti için adsorbent dozu 1,0 g/L alındığında dağılma katsayısı 1594,16 mL/g değeri ile maksimum değerine ulaşmıştır, adsorbent dozu değeri 2,0 g/L için 699,70 mL/g değerine düşmüş ve daha büyük değerlerde dağılma katsayısı değerlerinde de kademeli bir düşüş gözlenmiştir. Elde edilen bu verilere göre A-KMB adsorbenti için optimum adsorbent dozu miktarı 1,0 g/L olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi DOKMB adsorbenti için adsorbent dozu 2,0 g/L alındığında dağılma katsayısı 3341,35 mL/g değeri ile maksimum değerine ulaşmıştır, adsorbent dozu değeri 4,0 g/L için 2753,76 mL/g değerine düşmüş ve daha büyük değerlerde dağılma katsayısı değerlerinde de kademeli bir düşüş gözlenmiştir. Elde edilen bu verilere göre DOKMB adsorbenti için optimum adsorbent dozu miktarı 2,0 g/L olarak belirlenmiştir.

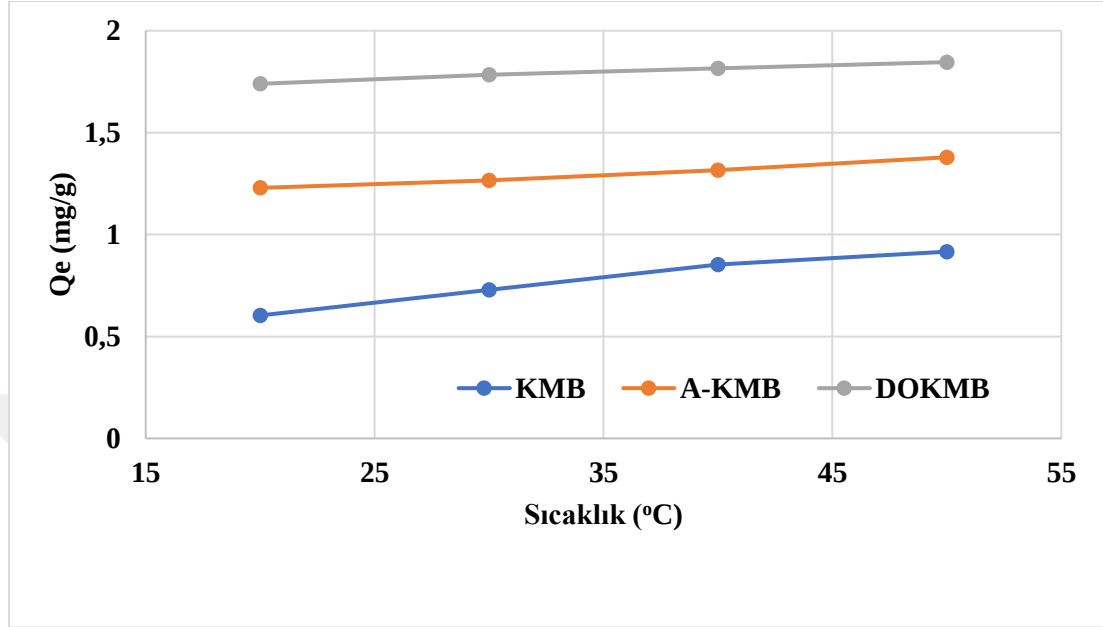
4.2.5. Ortam Sıcaklığı Etkisi

Ortam sıcaklığının As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonun süreci ile gideriminde önceki parametrelerin incelenmesi sonucu elde edilmiş olan optimum koşullarda, 200 rpm çalkalama hızı ile 20, 30, 40 ve 50 °C ortam sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır.

Ham KMB katı adsorbenti ile As(V) iyonlarının adsorpsiyon süreci ile gideriminde ortam sıcaklığının etkisinin incelenmesinde elde edilmiş olan deneysel sonuçlar, Şekil 4.8’de verilmiştir. 20 °C ortam sıcaklığında As(V) iyonlarının adsorpsiyon verimi %30,16 olarak elde edilirken adsorpsiyon kapasitesi ise 0,60 mg/g olarak elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 50 °C değerine arttırılmasıyla adsorpsiyon verimi %45,81 değerine ulaşırken adsorpsiyon kapasitesi ise 0,92 mg/g değerine yükselmiştir. Adsorpsiyon veriminin en yüksek değere ulaştığı 50 °C optimum ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Elde edilmiş olan veriler dikkate alındığında ortam sıcaklığı değerinin artması sonucunda adsorpsiyon veriminin de artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, KMB katı adsorbenti ile sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorpsiyon süreci ile gideriminin endotermik karaktere sahip olduğu görülmüştür.

Katı adsorbent olarak A-KMB kullanıldığında sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorpsiyon süreci ile gideriminde ortam sıcaklığının etkisinin incelenmesinde elde edilmiş olan deneysel sonuçlar, Şekil 4.8’de gösterilmiştir. 20 °C ortam sıcaklığında As(V) iyonlarının adsorpsiyon verimi %61,45 olarak elde edilirken adsorpsiyon kapasitesi ise 1,23 mg/g olarak elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 50 °C değerine arttırılmasıyla adsorpsiyon verimi %68,96 değerine ulaşırken adsorpsiyon kapasitesi ise

1,38 mg/g değerine yükselmiştir. Adsorpsiyon veriminin en yüksek değere ulaştığı 50 °C optimum ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8: KMB, A-KMB ve DOKMB adsorbentleri ile As(V) gideriminde ortam sıcaklığının etkisi

DOKMB katı adsorbenti ile As(V) iyonlarının adsorpsiyon süreci ile gideriminde ortam sıcaklığının etkisinin incelenmesinde elde edilmiş olan deneysel sonuçlar, Şekil 4.8’de verilmiştir. 20 °C ortam sıcaklığında As(V) iyonlarının adsorpsiyon verimi %86,98 olarak elde edilirken adsorpsiyon kapasitesi ise 1,74 mg/g olarak elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 50 °C değerine arttırılmasıyla adsorpsiyon verimi %92,30 değerine ulaşırken adsorpsiyon kapasitesi ise 1,85 mg/g değerine yükselmiştir. Adsorpsiyon veriminin en yüksek değere ulaştığı 50 °C optimum ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

4.3. Optimum As(V) Giderim Koşulları

Bu tez çalışmasında sulu çözelti ortamından adsorpsiyon yöntemi ile As(V) iyonlarının gideriminde kullanılan KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için adsorpsiyona etki eden parametreleri çalışma aralıkları ve belirlenmiş olan optimum adsorpsiyon koşulları, Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: As(V) iyonlarının gideriminde parametre çalışma aralıkları ve optimum değerler

Parametreler	pH	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorbent dozu (g/L)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Çalışma Aralıkları	2,0-9,0	5-240	0,5-16,0	0,5-8,0	20-50
KMB	4,0	30	2	1,0	50
A-KMB	4,0	60	2	1,0	50
DOKMB	6,0	60	4	2,0	50

Adsorpsiyon yöntemiyle As(V) iyonlarının gideriminde optimum koşullarda her bir katı adsorbent için gerçekleştirilmiş olan üç paralel deney sonrasında elde edilmiş olan As(V) adsorpsiyon verimi (%Ads.) ve katı adsorbent başına adsorplanmış olan As(V) iyonlarının miktarını ifade eden adsorpsiyon kapasitesi (Q_e), değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Tablo 4.4’ de elde edilmiş olan veriler incelendiğinde modifiye işlemi uygulanmamış olan ham kermes meşesi biyokütlesi katı adsorbentinin en düşük adsorpsiyon kapasitesi ve verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında asit ile modifiye edilmiş olan A-KMB katı adsorbenti ve demir oksit kaplı olan DOKMB katı adsorbentlerinin ise KMB katı adsorbentine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimine sahip olduğu bu çalışma kapsamında belirlenmiştir. A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri karşılaştırıldığında ise DOKMB katı adsorbentinin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilmiş ve Tablo 4.4’de verilmiş olan değerlere göre en yüksek adsorsiyon kapasitesi ve veriminde As(V) iyonlarının giderimi gerçekleştirilmiş olan DOKMB katı adsorbenti için Q_e ve %Ads. değerleri sırasıyla, $1,84 \pm 0,02$ mg/g ve % $91,78 \pm 0,79$ olarak belirlenmiştir. Elde edilmiş olan verilere göre, sulu ortamdan As(V) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için termodinamik parametreler ve adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesinde DOKMB katı adsorbenti kullanılmıştır.

Tablo 4.4: Optimum koşullarda katı adsorbentlerin %Ads. ve Q_e değerleri

Katı Adorbent	% Adsorpsiyon	Q_e (mg/g)
KMB	$46,02 \pm 1,57$	$0,92 \pm 0,03$
A-KMB	$67,71 \pm 1,66$	$1,35 \pm 0,03$
DOKMB	$91,78 \pm 0,79$	$1,84 \pm 0,02$

4.4. DOKMB Adsorbentine As(V) Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

DOKMB sorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon entalpisi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler incelenmiştir. Termodinamikte,

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (4.1)$$

denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$K_C = e^{-\Delta G/RT} \quad (4.2)$$

K_C denge sabiti Eşitlik 4.3’de verilmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (4.3)$$

Burada; C_A , dengede çözeltiden adsorban üzerine adsorplanan iyon miktarı (mg/L) C_S , çözeltide kalan iyon miktarını ifade etmektedir.

Yine termodinamikte serbest enerjinin, entalpi ve entropi değişimi ile sıcaklığa bağımlılığı;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

şeklinde verilmiştir. Buradan;

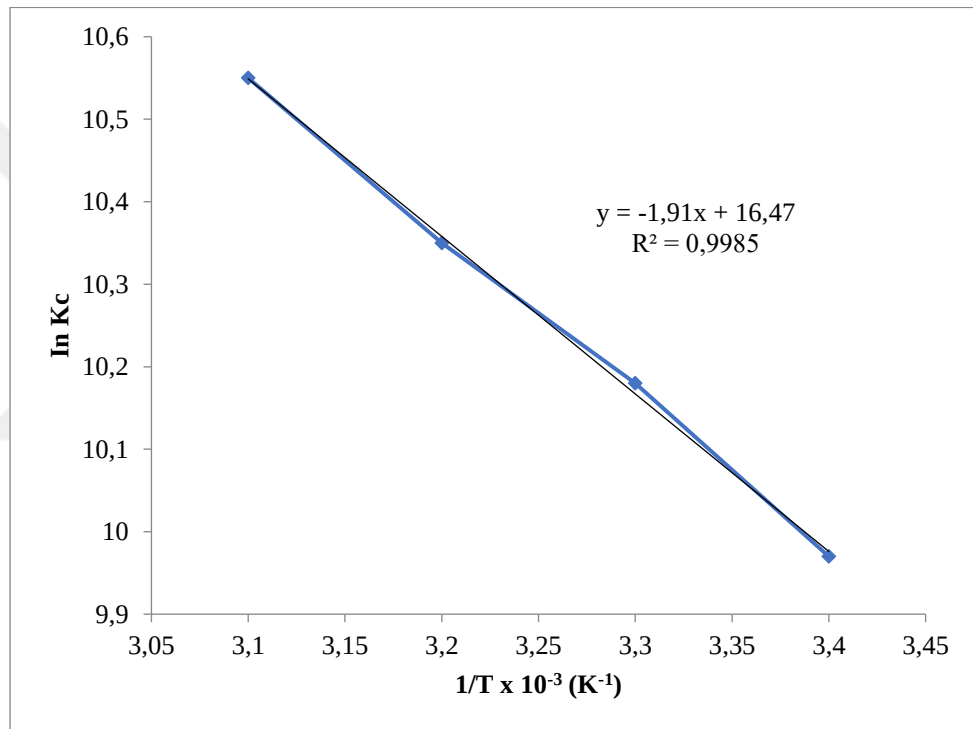
$$K_C = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} \quad (4.5)$$

eşitliği elde edilir. Her iki tarafın $\ln$ logaritması alınırsa;

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.6)$$

elde edilir.

Şekil 4.9’da DOKMB katı adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için $1/T$ ’ye karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirilmiş, adsorpsiyonun ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 4.6’a göre $[\ln K_c]$ vs $[1/T]$ grafiğinin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak ΔS ve ΔH değerleri elde edilir. Spesifik adsorpsiyonun serbest enerjisi de (ΔG) Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. DOKMB katı adsorbenti ile As(V) iyonlarının adsorpsiyonundan hesaplanmış olan ΔH , ΔG ve ΔS termodinamik parametreleri Tablo 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.9: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının gideriminde $[\ln K_c]$ vs $[1/T]$ grafiği

Tablo 4.5: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının giderimine ait termodinamik parametreler

Adsorpsiyon entalpisi(ΔH)	15,88 J/mol K			
Entropi değişimi (ΔS)	136,93 J/mol K			
Sıcaklık (K)	293,15	303,15	313,15	323,15
Serbest enerji değişimi (ΔG) kJ/mol	-40,13	-41,50	-42,86	-44,23

4.5. DOKMB Adsorbenti ile As(V) Gideriminde Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

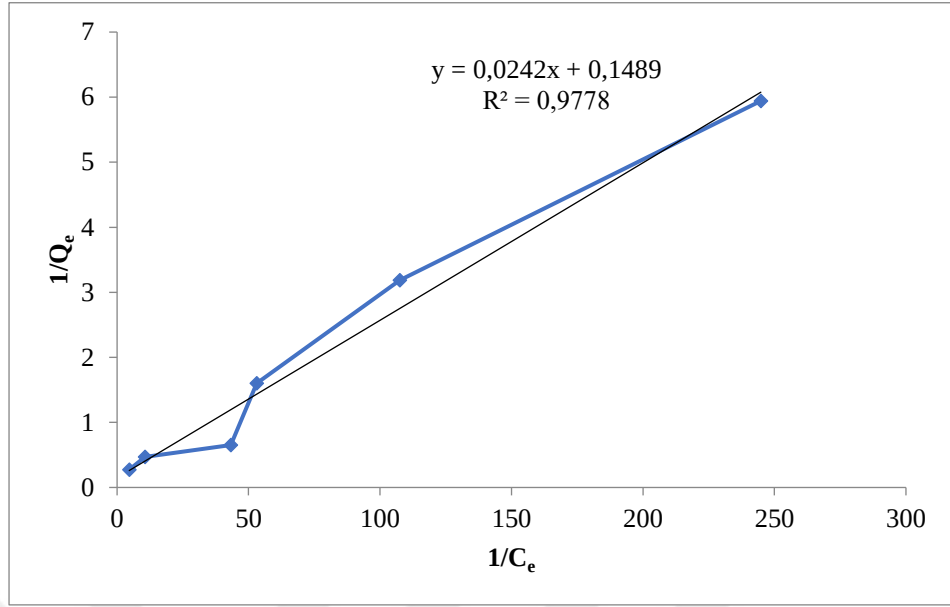
DOKMB sorbenti kullanılarak 0,5-16,0 mg/L derişim aralığında, optimum koşullarda sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, absorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze homojen doygun tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli adsorplanan derişiminde, yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon dengesinin dinamik olduğunu yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarının, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşit olduğunu varsayar. Langmuir modeli (Langmuir 1918, Brahim 2021; Kirkan ve Brahim, 2024) şu denklemlle ifade edilir;

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \frac{1}{C_e} \quad (4.7)$$

C_e: Denge konumunda çözeltilde kalan adsorplanmamış arsenat derişimini (mg/L) göstermektedir. Q_e: Dengede, birim kütledeki (g) sorbentin adsorpladığı arsenat miktarını (mg) ifade eden Q_{max} (mg/g) ve K_L (L/mg) kapasite ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitlerini göstermektedir. Eşitlik 4.7'e göre [1/Q_e] vs [1/C_e] grafiğı Şekil 4.10'da verilmiş ve grafiğın kesim noktası ve eğiminden yararlanarak Q_{max} değeri 6,72 mg/g ve K_L değeri 6,15 L/mg olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri, Tablo 4.6'da verilmiştir.



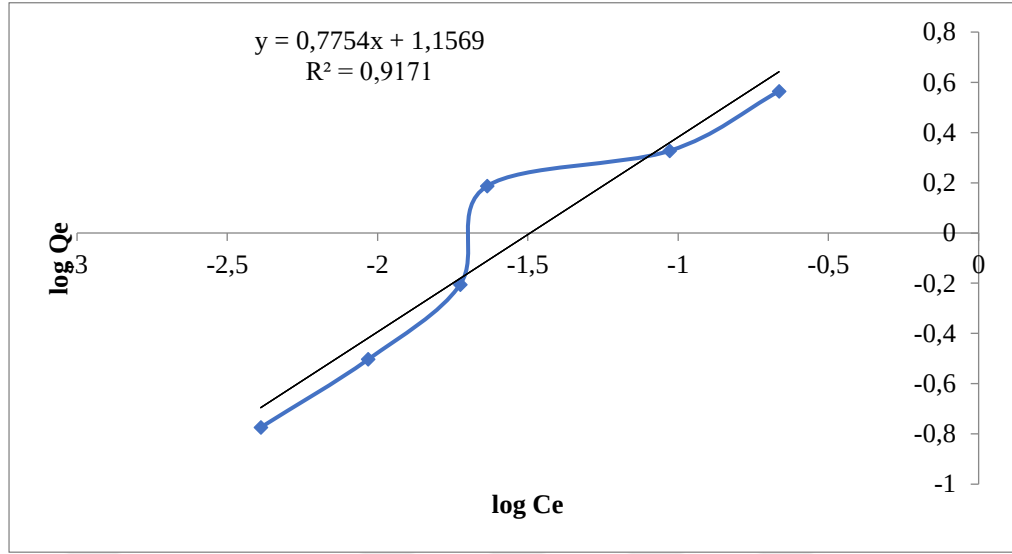
Şekil 4.10: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirten Freundlich izotermi ise heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Freundlich izoterm modeli (Freundlich 1906, Brahim 2021; Kirkan ve Brahim, 2024) genel olarak;

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki Q_e ve C_e Langmuir modelindeki Q_e ve C_e 'ye eşdeğer olmaktadır. K_F (mg/g) kapasite ile ilgili Freundlich sabitini gösterirken, $1/n$ değeri heterojenite faktörü olup 0 ile 1 arasında bir değerdir. Heterojen yüzeylerde heterojenlik arttıkça $1/n$ değeri sıfıra yaklaşır. Eşitlik 4.8'e göre $[\log Q_e]$ vs $[\log C_e]$ grafiği Şekil 4.11'de verilmiş ve grafiğin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak K_F değeri 14,35 mg/g ve $1/n$ değeri 0,78 olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.11: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

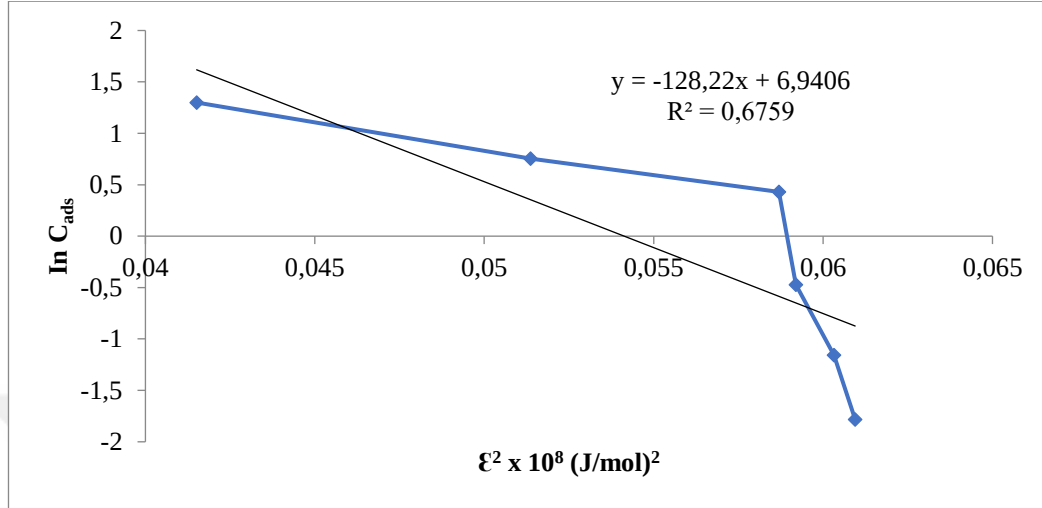
4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan fazın sıvı halde olduğu, diğer bir ifade ile adsorplanan sıvı faz buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf sıvı faz buhar basıncına eşit olduğunu, sistem dengede iken 1 mol maddenin buhar fazından adsorplanmış faza tersinir olarak taşınmasındaki maksimum işin adsorpsiyon potansiyelinin $\mathcal{E}$ olarak tanımlandığı Polonyi izotermi esas almaktadır. D-R adsorpsiyon izoterminde adsorban mikrogözenek hacminin adsorpsiyon potansiyeli ile değişiminin Gauss dağılımına benzediğini ileri sürülerek, buhar fazından adsorpsiyonlarda $\mathcal{E} = RT \ln[P_o/P]$, çözelti fazından adsorpsiyonlarda ise $\mathcal{E} = RT \ln[1+(1/C_e)]$ olarak alınır. X_m maksimum iyon değişim kapasitesi, β adsorplanan maddeye özel bir sabit olmak üzere adsorpsiyon izoterm denklemi (Dubinin ve ark., 1947; Brahim 2021; Kirkan ve Brahim, 2024) aşağıda verilmiştir.

$$Q_e = X_m \exp(-\beta \mathcal{E}^2) \quad \text{veya} \quad \ln Q_e = \ln X_m - \beta \mathcal{E}^2 \quad (4.9)$$

D-R adsorpsiyon izotermi incelenmesinde adsorpsiyon bulguları kullanılarak hazırlanmış Eşitlik 4.9'a göre $[\mathcal{E}^2]$ vs $[\ln Q_e]$ değişim grafiği Şekil 4.12'de verilmiş ve grafiğin kesim noktasından yararlanarak X_m değeri 1,03 mg/g olarak hesaplanmıştır. Grafiğin eğiminden hesaplanan β değeri kullanılarak adsorpsiyon enerjisi; $E=1/(-2\beta)^{1/2}$

denklemleri yoluyla 0,062 kJ/mol olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.12: DOKMB adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

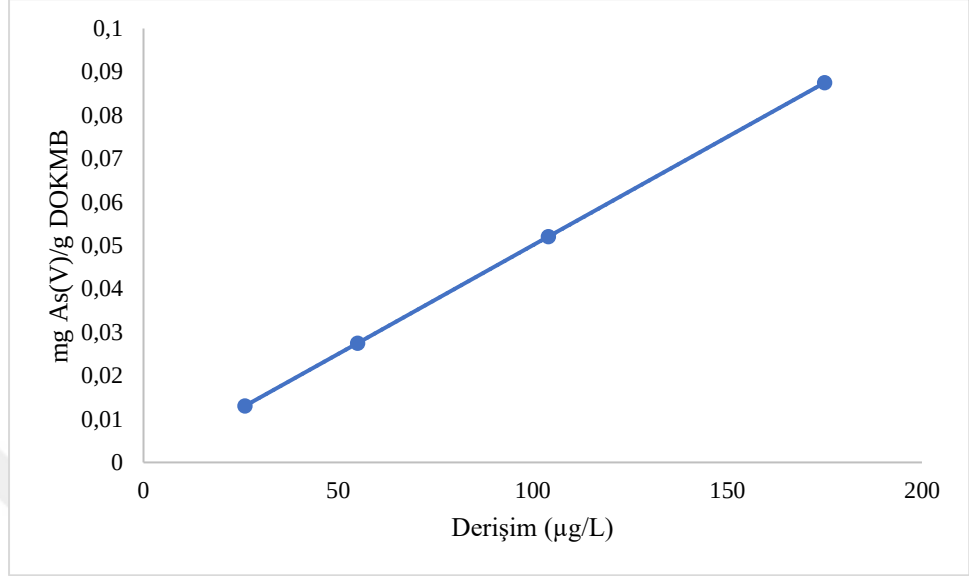
Tablo 4.6: DOKMB adsorbenti ile As(V) iyonlarının gideriminde Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait sabitlerin değerleri

İzoterm	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
R ²	0,9778		0,9171		0,6759	
Sabit	Q _{max}	K _L	K _f	1/n	X _m	E (kJ/mol)
Değerler	(mg/g)	(L/mg)	(mg/g)		(mg/g)	
	6,72	6,15	14,35	0,78	1,03	0,062

4.6. Çeşme Suyu Örneklerinde DOKMB Sorbenti Üzerine As(V) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi

DOKMB adsorbenti ile çeşme suyu örneklerinden As(V) iyonlarının gideriminde kullanılabilirliğinin belirlenmesi için gerçek su örneği olarak çeşme suyu kullanılmıştır. Standart ekleme yapmadan önce ICP-MS cihazı ile çeşme suyunda bulunan toplam arsenik miktarı derişimi analiz edilerek 2,75 µg/L toplam arsenik içerdiği belirlenmiş ve bu çalışmada kullanılan DOKMB adsorbenti ile giderim deneylerinde standart ekleyerek elde edilen çözelti derişimlerine bu değer ilave edilmiştir. Bu deneylerde ilk olarak çeşme suyu kullanılarak 25-50-100-200 µg/L derişimlerinde As(V) iyonları içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere elde edilen optimum koşullarda DOKMB adsorbenti ile

muamele edilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.13’de grafiğe geçirilerek verilmiştir.



Şekil 4.13: DOKMB adsorbenti ile çeşme suyu ortamından As(V) giderimi (As(V) derişimi: 25-200 µg/L; çözelti hacmi: 25 mL; pH: 6,00; adsorbent dozu: 2,0 g/L; adsorpsiyon süresi: 60 dk.; çalkalama hızı: 200 rpm; sıcaklık: 50°C)

5. TARTIŞMA

5.1. Adsorbentlerin Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilmiş olan FTIR spektrumlarına göre DOKMB adsorbentinin spektrumunda 885-790 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pik Fe_3O_4 bileşiği yapısında mevcut Fe-O bağı titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir (Adlnasab ve ark., 2020; Keshavarz ve ark., 2021; Kırkan ve Bekaroğlu, 2019; Kırkan ve Brahim, 2024). Elde edilmiş olan adsorbentlerin FTIR spektrumlarına göre ham KMB yapısının asit modifikasyonu ve yüzeyine demir oksit kaplanma işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

XRD analizinden elde edilmiş spektruma göre DOKMB modifikasyonu sonrasında kermes meşesi biyokütlesi yüzeyinin kristal yapısında farklılıklar olduğu ve modifiye yapıda mevcut olan demir elementlerinin FeO(OH) goethite kristal yapısında bulunduğu gözlenmiştir (Koduru ve ark., 2013; Kırkan ve Bekaroğlu, 2019; Kırkan ve Brahim, 2024). Gözlenmiş olan bu farklılıklar kermes meşesi üzerine demir oksit kaplama işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

Yüzey alanı karakterizasyon yöntemi olan BET analizi sonuçları dikkate alındığında özellikle KMB katı adsorbentine göre DOKMB adsorbentinin sulu çözeltiden As(V) gideriminde daha etkin olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kermes meşesi biyokütlesinin modifikasyon sonrası elde edilen DOKMB katı adsorbentinin yüzey alanının artması literatürle tutarlılık göstermektedir (Kırkan ve Bekaroğlu, 2019; Kırkan ve Brahim, 2024).

Katı malzeme yüzey görüntülenmesi ve birim alanda mevcut elementel atom dağılımını ortaya koyan SEM-EDX yönteminden elde edilmiş olan sonuçlar KMB adsorbentleri için diğer karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen bulgulara bir destek oluşturmaktadır. KMB ve DOKMB örnekleri için Şekil 4.3'de verilen EDX analiz sonuçları ve Tablo 4.2'de verilmiş olan element dağılımı incelendiğinde demir kaplı KMB'nin ham haline göre karbon miktarı azalırken oksijen miktarı ise bir miktar artış gösterdiği belirlenmiştir. DOKMB adsorbentinin yapısında demir elementinin (%11,36) belirlenmiş olması demir

oksidin KMB yüzeyine başarılı bir şekilde geçtiğini ve yüzey ve gözenek hacminde önemli bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

5.2. Batch Yöntemi ile Optimum As(V) Giderim Koşullarının Belirlenmesi

Çözelti pH değerinin 2,0 olduğu durumda çözeltide bulunan arsenik iyonlarının kimyasal formu moleküler arsenik asit (H_3AsO_4) halinde bulunmaktadır. Bu durumda adsorbent yüzeyi protonlanmış halde bulunmaktadır ve çözelti ortamında bulunan moleküler H_3AsO_4 'in adsorpsiyon ilgisi azalmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada adsorpsiyon özelliği incelenen üç adsorbent için bu çözelti pH'ı değerinde elde edilmiş olan adsorpsiyon verimi değerleri diğer çözelti pH değerlerine göre en düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Çözelti başlangıç pH değerinin 3,0 olduğu durumda ise tüm adsorbentlerin adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Söz konusu bu artışın çözelti başlangıç pH değerinin 3,0 olması ile çözelti ortamında moleküler arsenik asit yanında yaklaşık olarak %85 miktarında anyonik $H_2AsO_4^-$ iyon türünün bulunması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunu yanında çözelti başlangıç pH değerinin düşük olduğu durumda adsorbent yüzeyinde mevcut fonksiyonel gruplarının protonlanmış halde bulunması sonucu anyonik forma sahip arsenat türlerinin adsorplanmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin baskın olması sonucu elde edilen adsorpsiyon verimlerinde artış gözlenmektedir.

Tüm pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi değerleri incelendiğinde en yüksek değerler sırasıyla 1,18 mg/g ve %58,82 olarak elde edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde benzer yapıya sahip adsorbentler için pH 4,0 ve 6,0'da As(V) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu çalışmalar bulunmaktadır (Ranjan ve ark., 2009; Massoudinejad ve ark., 2015; Wang ve ark., 2016; Afzali ve ark., 2016; Chaudhry ve ark., 2016; Asere ve ark., 2017; Kırcan ve Bekaroğlu, 2019; Kırcan ve Brahim, 2024).

Arsenat(V) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesinde optimum temas süreleri KMB adsorbenti için 30 dakika, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için ise 60 dakika olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş bu sonuçlara göre adsorbentler üzerine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olan Arsenat (V)

iyonlarının temas süresinin artışı ile birlikte adsorbent yüzeyinden desorpsiyon süreçlerinin başladığı söylenebilmektedir. Söz konusu desorpsiyon süreci fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu ve tabakalaşma türü bir adsorpsiyonun oluşmadığını ortaya koymaktadır.

Bunun yanında başlangıç As(V) iyonu derişimi artması ile adsorpsiyon verimi azalış göstermektedir, adsorbent gramı başına adsorplanan As(V) iyonunu ifade eden adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde ise artış eğilimi olduğu belirlenmiştir. Söz konusu artışın sulu çözelti ortamında bulunan As(V) iyon derişiminin artması ile birlikte çözelti ortamında mevcut adsorbentlerin yüzeylerinde gerçekleşmekte olan adsorsiyon sürecinde bir tabakalaşma olması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Bu neden ile adsorpsiyon sürecine başlangıç As(V) iyonu derişimi etkisinin incelenmesinde optimum değerin belirlenmesinde giderim verimi değerlerinden yararlanılmıştır. Bunun yanında gerçek örneklerde daha düşük derişimlerde As(V) iyonu bulunuyor olmasından dolayı elde edilen optimum değerlerin yöntem için uygun olduğu düşünülmektedir.

Adsorbent dozu değerlerinin artışıyla % adsorpsiyon verimi değerindeki artışa rağmen adsorbent başına adsorplanan As(V) iyonu miktarı (Q_e) ise azalış göstermektedir. Adsorbent dozu değerlerinin değişiminde As(V) iyonlarının adsorbent üzerine adsorpsiyonu sürecini en iyi ifade eden değişim ise dağılma katsayısıdır (K_d). Bu nedenle adsorpsiyon sürecinde optimum adsorbent dozu değerinin belirlenmesinde dağılma katsayısı değerleri dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır.

Ortam sıcaklığının adsorpsiyon sürecine etkisinin incelenmesinden elde edilmiş olan veriler dikkate alındığında ortam sıcaklığı değerinin artması sonucunda adsorpsiyon veriminin de artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, A-KMB katı adsorbenti ile sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorpsiyon süreci ile gideriminin endotermik karaktere sahip olduğu görülmüştür.

5.3. DOKMB Adsorbenti ile As(V) Gideriminde Termodinamik Özellikler ve Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi ΔH , ΔS ve ortalama ΔG sırasıyla 0,015 kJ/mol.K, 0,136 kJ/mol.K ve -42,18 kJ/mol olarak elde edilmiştir. ΔH ’ın pozitif değerde olması

adsorpsiyon sürecinin endotermik karakterli olduğunu göstermektedir. Arsenat(V) iyonlarının DOKMB katı adsorbentine adsorpsiyonunda bulunan 0,015 kJ/mol'lük düşük adsorpsiyon entalpisi değeri nedeniyle adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilmektedir (Liu ve Liu, 2008; Brahim 2021; Kirkan ve Brahim, 2024).

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi arsenat (V) iyonlarının Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerindeki davranışlarının incelenmesinden As(V) iyonlarının DOKMB sorbentine adsorpsiyonunun Langmuir ($R^2=0,9778$) izotermine uyduğu gözlenmiştir. Freundlich ($R^2=0,9171$) ve Dubinin-Radushkevich ($R^2=0,6759$) izotermine As(V) iyonlarının DOKMB katı adsorbentine adsorpsiyonunun uymadığı görülmektedir. DOKMB katı adsorbentine As(V) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisine uygunluk göstermesinden, DOKMB yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı dinamik bir adsorpsiyonun olduğu ve yüzeyin doygunluğa eriştiği sonucu çıkarılabilir.

5.4. Çeşme Suyu Örneklerinde DOKMB Katı Adsorbenti Üzerine As(V) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi

Şekil 4.13'den de görüldüğü gibi, çeşme suyuna farklı derişimlerde eklenmiş olan As(V) iyonlarının derişimlerinin artışıyla birlikte As(V) iyonlarının adsorpsiyon miktarında da doğrusal artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, DOKMB adsorbentinin çeşme sularından, 25-200 µg/L aralığında As(V) iyonlarının gideriminde etkili bir şekilde kullanılma potansiyeli olduğunu göstermiştir.

5.5. DOKMB Adsorbentinin As(V) Adsorpsiyonunun Literatür Karşılaştırması

Bu tez çalışmasında sulu ortamdan As(V) iyonlarının giderimi için incelenmiş olan ve en yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesine sahip olan DOKMB adsorbenti ile literatürde benzer yapıdaki adsorbentler ile karşılaştırması yapılmıştır. Giderim çalışmalarında adsorbentlerin karşılaştırılmasında öne çıkan parametreler arasında çözelti pH değeri ve adsorpsiyon kapasitesi yer almaktadır. Bu nedenle Tablo 4.7'de literatür çalışmalarında farklı adsorbentler için elde edilmiş olan optimum pH değerleri ve As(V) iyonları için adsorplama kapasitesi değerleri verilmiştir. Tablo 4.7'e göre optimum pH değerleri genellikle asidik çözelti ortamlarında maksimum giderim değerlerine ulaşıldığını ve pH

değerlerinin 3,0 ila 7,0 aralığında değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Adsorbentler için Tablo 4.7’de verilmiş olan sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorplanma kapasiteleri (Q_{max} , mg/g) çalışmamızda en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan DOKMB adsorbenti ile karşılaştırıldığında elde edilen 1,84 mg/g’lık adsorplama kapasitesinin anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.1: As(V) gideriminde kullanılan literatürden benzer adsorbentler için optimum pH ve adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max} , mg/g) karşılaştırılması

Adsorbent	pH	Q_{max} (mg/g)	Kaynak
Manyetik portakal kabuğu biyokütlesi	6,0	80,92	Meng ve ark., 2017
Demir oksit modifiyeli şeker kamışı	4,0	21,73	Pehlivan ve ark., 2013
Demir katkılı amino-fonksiyonelleştirilmiş talaş	7,0	10,1	Hao ve ark., 2016
Demir kaplı deniz yosunu	7,0	4,2	Vieira ve ark., 2017
Demir ile modifiye edilmiş Luffa bitki lifleri	7,0	2,25	Nguyen ve ark., 2020
Demir yüklü biyokömür	7,0	1,91	Duan ve ark., 2017
Magnetik demir oksit kaplı kum nanopartikülü	7,0	0,29	Afzali ve ark., 2016
Fe(III) ile işlenmiş ladin talaşı	6,0	9,74	Urik ve ark., 2009
Demir oksit kaplı Isparta pomzası	3,0	1,92	Kırkan ve Bekaroğlu, 2019
Demir kaplı mantar granülleri	7,0	2,0	Carneiro ve ark., 2022
Fe emdirilmiş Citrus limetta meyve atığı	3,0	1,95	Verma ve ark., 2019
DOKMB	6,0	1,84	Bu çalışma

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında batch (kesikli) yöntemi ile sulu çözelti ortamından adsorpsiyon yöntemi kullanılarak As(V) iyonlarının giderimi amaçlanmıştır. Sulu çözeltiden As(V) giderilmesi için uygun bir katı adsorbent olabileceği düşünülen düşük maliyetli kermes meşesi biyokütlesi kullanılarak farklı modifikasyon yöntemlerinin kullanımı ile elde edilmiş olan katı adsorbentler elde edilmiştir. Modifiye edilmemiş ham KMB, asit modifikasyonu ile elde edilmiş A-KMB ve demir oksit kaplı DOKMB katı adsorbentlerinin yapıları FTIR, XRD, EDX elementel analizi, BET yüzey analizi ve SEM görüntüleme teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için sulu çözelti ortamından As(V) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle giderimine etki eden deneysel parametreler incelenmiş ve optimum giderim şartları belirlenmiştir. Adsorpsiyon giderim kapasitesinin; çözelti başlangıç pH değeri, çözelti başlangıç As(V) iyon derişimi, temas süresi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığı parametrelerine göre değişim gösterdiği belirlenmiştir. Kermes meşesi biyokütlesinin iki farklı modifikasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiş olan A-KMB ve DOKMB katı adsorbentlerinin adsorsiyon giderim verimi ve kapasiteleri kıyaslandığında, asit ile modifiye edilmiş olan A-KMB adsorbentine göre yüzeyi demir oksit kaplı DOKMB adsorbentinin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılmış olan üç katı adsorbent ile As(V) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle giderimi deneylerinde, ilk olarak çözelti başlangıç pH değerinin etkisi 2,0 – 9,0 arasında değişen pH değerleri aralığında incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre pH optimum değerleri KMB ve A-KMB adsorbentleri için 4,0; DOKMB katı adsorbenti için ise pH 6,0 olarak belirlenmiştir.

Katı adsorbentler üzerine As(V) iyonlarının adsorsiyon yöntemi ile gideriminde temas süresi etkisinin incelenmesinde 5 - 240 dakika aralığı kullanılmıştır. Deneysel süreçte tam olarak adsorpsiyon dengesinin kurulmuş olduğu KMB adsorbenti için 30. dk; A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için ise 60. dakika optimum temas süreleri olarak belirlenmiştir.

Başlangıç As(V) derişiminin adsorpsiyon sürecinde etkisini incelemek için 0,5 – 16,0 mg/L aralığında başlangıç arsenat (V) iyonu derişimine sahip çözeltiler ile çalışılmıştır. Gerçek örneklerde mevcut arsenat (V) iyonu derişimlerinin düşük olması nedeniyle katı adsorbentler için en yüksek adsorpsiyon verimlerine sahip oldukları ham KMB ve A-KMB katı adsorbentleri için 2 mg/L; DOKMB katı adsorbenti için ise 4,0 mg/L optimum başlangıç arsenat (V) iyonu derişimi olarak alınmasına karar verilmiştir.

As(V) iyonlarının gideriminde adsorbent dozu (g/L) etkisi çözelti hacmi 25 mL olarak alınarak adsorbent dozu 0,5-8 g/L aralığında incelenmiştir. Optimum adsorbent dozu oranları KMB ve A-KMB adsorbentleri için 1,0 g/L; DOKMB katı adsorbentleri için ise 2,0 g/L olarak belirlenmiştir.

Ortam sıcaklığının sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının giderimine etkisinin incelenmesi için 20 – 50 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. KMB, A-KMB ve DOKMB katı adsorbentleri için optimum çalışma sıcaklığı 50 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilmiş olan bu sonuca göre bu çalışmada kullanılmış olan katı adsorbentler ile As(V) iyonlarının adsorpsiyon sürecinin endotermik karakterli olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz modifiye A-KMB ve DOKMB katı adsorbent malzemelerinin As(V) adsorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırıldığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimine sahip olan DOKMB katı adsorbenti olmuştur. DOKMB katı adsorbenti ile As(V) iyonlarının giderimi için Q_e ve %Ads. değerleri sırasıyla, $1,84 \pm 0,02$ mg/g ve $91,78 \pm 0,79$ olarak elde edilmiştir. Bu nedenle sulu çözeltiden As(V) giderimi ile ilgili incelemelerimizin devamında katı adsorbent olarak DOKMB kullanılmıştır.

DOKMB katı adsorbenti üzerine As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda ΔH , ΔG ve ΔS termodinamik parametreleri sırasıyla 0,015 kJ/mol.K, (-) 42,18 kJ/mol ve 0,136 kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi değerinin pozitif olması As(V) iyonlarının DOKMB katı adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ve endotermik karakterli olduğunu göstermektedir. As(V) iyonlarının adsorpsiyon entropi değişim değerlerinin pozitif olması ise, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde

gelişigüzel tutunmanın arttığını ifade ederken, As(V) iyonlarının adsorbana olan ilgisini de işaret ettiği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında modifiye DOKMB katı adsorbenti ile sulu çözelti ortamından As(V) iyonlarının giderimi için elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygunluğu incelenmiştir. As(V) iyonlarının DOKMB katı adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun Freundlich ve D-R izotermlerine kıyasla Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterminden bulunan teorik kapasite değeri 6,72 mg As(V)/g DOKMB katı adsorbenti olarak elde edilirken, D-R adsorpsiyon izoterminden hesaplanan ortalama sorpsiyon enerjisi (E) 0,062 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada incelenmiş olan üç farklı adsorbent içerisinde adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olarak belirlenen DOKMB katı adsorbentinin gerçek örnek için adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Bu amaçla çeşme suyu ile 25-200 ppb ($\mu\text{g/L}$) derişim aralığında model çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan çözeltilerden mevcut As(V) iyonlarının giderimi için elde edilmiş olan optimum koşullar uygulanarak As(V) iyonlarının DOKMB adsorbenti ile giderimi incelenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, yöntemin eser düzeyde As(V) iyonu içeren gerçek sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir. DOKMB katı adsorbentinin sulu çözelti ortamlarından As(V) iyonları gideriminde yada önderiştirilmesi sürecinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilmiş olan verilere göre, modifiye DOKMB katı adsorbenti ile sulu çözeltilerde mevcut As(V) iyonlarının gideriminde, maliyeti düşük ve adsorpsiyon kapasitesi ve verimi yüksek olması sebebiyle kullanılabiliirliğinin uygun olduğu belirlenmiştir. Arsenik içeren doğal suların arıtımında, optimize edilmiş olan bu yöntem ile sulu çözelti ortamında mevcut As(V) iyonlarının gideriminde alternatif potansiyel bir katı adsorbent olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. As(V) iyonlarının sulu çözelti ortamlarından giderilmesi veya önderiştirilmesinde benzer yapılı doğal malzemeler kullanılarak modifiye edilebilecek katı adsorbentler kullanılabilecektir. Bunun yanında, bu tez çalışmasında kermes meşesi biyokütlesinin modifiye edilmesinden elde edilmiş

olan katı adsorban malzemelerin farklı kirleticilerin gideriminde veya önderiştirilmesinde kullanım performanslarının incelenmesi önerilmektedir.



7. KAYNAKLAR

- Abid, M., Niazi, N.K., Bibi, I., Farooqi, A., Ok, Y.S., Kunhikrishnan, A. et al. (2016) 'Arsenic(V) biosorption by charred orange peel in aqueous environments'. *Int. J. Phytoremediation*, 18, pp.442–449.
- Acosta Rodríguez, I., Martínez-Juarez, V.M., Cardenas-Gonzalez, J.F., Moctezuma-Zarate, M.G. (2013) 'Biosorption of arsenic(III) from aqueous solutions by modified fungal biomass of *paecilomyces* sp. *Bioinorgan*'. *Chem. Appl.*, 376780.
- Adlnasab, L., Djafarzadeh, N., Maghsodi, A.A. (2020) 'New magnetic bio-sorbent for arsenate removal from the contaminated water: Characterization, isotherms, and kinetics'. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 7(1), pp.49–58.
- Afzali, D., Rouhani, M., Fathirad, F., Shamspur, T., Mostafavi, A. (2016) 'Nano-iron Oxide Coated On Sand As A New Sorbent For Removal Of Arsenic From Drinking Water'. *Desalination and Water Treatment*, 57, pp.13030–13037.
- Al-Mamun, M., Poostforush, M., Mukul, S.A., Parvez, K., Subhan, A. (2013) 'Biosorption of As(III) from aqueous solution by *Acacia auriculiformis* leaves'. *Sci. Iran.*, 20, pp.1871–1880.
- Alam, R., McPhedran, K. (2019) 'Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic – a review'. *Chemosphere*, 222, pp.932–944.
- Ali, S., Abbas, Z., Rizwan, M., Zaheer, I.E., Yavas, I., Ünay, A. et al. (2020) 'Application of floating aquatic plants in phytoremediation of heavy metals polluted water: a review'. *Sustainability*, 12, 1927.
- Ansone, L., Klavins, M., Viksna, A. (2013) 'Arsenic removal using natural biomaterial based sorbents'. *Environ. Geochem. Health*, 35, pp.633–642.
- Aryal, M., Ziagova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. (2010) 'Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*'. *Chem. Eng. J.*, 162, pp.178–185.
- Aryal, M., Ziagova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. (2011) 'Comparison of Cr(VI) and As(V) removal in single and binary mixtures with Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass: thermodynamic studies'. *Chem. Eng. J.*, 169, pp.100–106.
- Asere, T.G., Verbeken, K., Tessema, D.A., Fufa, F., Stevens, C.V., Du Laing, G. (2017) 'Adsorption of As(III) versus As(V) from aqueous solutions by cerium-loaded volcanic rocks'. *Environmental Science And Pollution Research*, 24(25), pp.20446-20458.

- Ayub, A., Raza, Z.A. (2021) 'Arsenic removal approaches: A focus on chitosan biosorption to conserve the water sources'. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, pp.1196–1216.
- Ayub, A., Srithilat, K., Fatima, I., Panduro-Tenazoa, N.M., Ahmed, I., Akhtar, M.U., Shabbir, W. et al. (2022) 'Arsenic in drinking water: overview of removal strategies and role of chitosan biosorbent for its remediation'. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, pp.64312–64344.
- Bahar, M.M., Megharaj, M., Naidu, R. (2013) 'Bioremediation of arsenic-contaminated water: recent advances and future prospects'. *Water, air. Soil Pollut.*, 224, 1722.
- Baig, J.A., Kazi, T.G., Shah, A.Q., Kandhro, G.A., Afridi, H.I., Khan, S. et al. (2010) 'Biosorption studies on powder of stem of *Acacia nilotica*: removal of arsenic from surface water'. *J. Hazard. Mater.*, 178, pp.941–948.
- Baskan, M.B., Pala, A. (2010) 'A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate'. *Desalination*, 254, pp.42–48.
- Benis, K.Z., Damuchali, A.M., McPhedran, K.N., Soltan, J. (2020) 'Treatment of aqueous arsenic—a review of biosorbent preparation methods'. *J. Environ. Manag.*, 273, 111126.
- Bowell, R.J., Alpers, C.N., Jamieson, H.E., Nordstrom, D., Kirk, M.J. (2014) 'The Environmental Geochemistry of Arsenic — An Overview'. *Rev. Mineral. Geochem.*, 1, pp.1–16.
- Brahim, L. (2021). *Tatlı Su Salyangozu (Viviparus contectus) Kabuğu Modifiye Edilerek Adsorban Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden As(V) Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Bulgariu, L., Bulgariu, D. (2018) 'Functionalized soy waste biomass - a novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution'. *J. Clean. Prod.*, 197, pp.875–885.
- Cardenas-Gonzalez, J.F., Acosta-Rodríguez, I., Teran-Figueroa, Y., Rodríguez-Perez, A.S. (2017) 'Bioremoval of arsenic (V) from aqueous solutions by chemically modified fungal biomass'. *3 Biotech*, 7, 226.
- Carneiro, M. A., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S. (2022) 'Efficient removal of arsenic from aqueous solution by continuous adsorption onto iron-coated cork granulates'. *Journal of Hazardous Materials*, 432, 128657.
- Chaudhry, S.A., Ahmed, M., Siddiqui, S.I., Ahmed, S. (2016) 'Fe (III)-Sn (IV) Mixed Binary Oxide-coated Sand Preparation and Its Use for the Removal of As(III) and As(V) from Water: Application of Isotherm, Kinetic and Thermodynamics'. *Journal of Molecular Liquids*, 224, pp.431–441.

- Chowdhury, M.R.I., Mulligan, C.N. (2011) 'Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass'. *J. Hazard Mater.*, 190, pp.486–492.
- Coyte, R.M., Vengosh, A. (2020) 'Factors controlling the risks of cooccurrence of the redox-sensitive elements of arsenic, chromium, vanadium, and uranium in groundwater from the eastern United States'. *Environ. Sci. Technol.*, 54, pp.4367–4375.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., Morin-Crini, N. (2018) 'Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment'. *Environ. Chem. Lett.*, 17, pp.195–213.
- Dani, S.U. (2010) 'Arsenic for the fool: an exponential connection'. *Sci. Total Environ.*, 408, pp.1842–1846.
- Davodia, M., Alidadib, H., Ramezanib, A., Jamali-Behnamc, F., Bonyadib, Z. (2019) 'Study of the removal efficiency of arsenic from aqueous solutions using Melia azedarach sawdust modified with FeO: isotherm and kinetic studies'. *Desalin. Water Treat.*, 137, pp.292–299.
- De, D., Aniya, V., Satyavathi, B. (2019) 'Application of an agro-industrial waste for the removal of As(III) in a counter-current multiphase fluidized bed'. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, pp.279–294.
- Duan, X., Zhang, C., Srinivasakannan, C., Wang, X. (2017) 'Waste walnut shell valorization to iron loaded biochar and its application to arsenic removal'. *Resour. Effic. Technol.*, 3 (1), pp.29–36.
- Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V. (1947) 'Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors'. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 21, pp.1351–1362.
- Ebrahimi, R., Maleki, A., Shahmoradi, B., Daraei, H., Mahvi, A.H., Barati, A.H. et al. (2013) 'Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw'. *Desalin. Water Treat.* 51, pp.2306–2316.
- Erickson, R.J., Mount, D.R., Highland, T.L., Hockett, J.R., Hoff, D.J., Jenson, C.T. et al. (2019) 'The effects of arsenic speciation on accumulation and toxicity of dietborne arsenic exposures to rainbow trout'. *Aquat. Toxicol.*, 210, pp.227–241.
- Freundlich, H.M.F. (1906) 'Über die adsorption in lösungen'. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57A, pp.385–470.
- Funing, L., Daren C. (1982) 'Rapid spectrophotometric determination of arsenic and phosphorus after development of molybdenum blue complex at room temperature'. *Analytical Abstracts*, 42, 130.

- Gallegos-Garcia, M., Ramírez-Muniz, K., Song, S. (2012) 'Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review'. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 33, pp.301–315.
- García-Rosales, G., Longoria-Gandara, L.C., Cruz-Cruz, G.J., Olayo-Gonzalez, M.G., Mejía-Cuero, R., Perez, P.A. (2018) 'Fe-TiO_x nanoparticles on pineapple peel: synthesis, characterization and As(V) sorption'. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, 9, pp.112–121.
- Gautam, S.B., Alam, M.S., Kamsonlian, S. (2017) 'Adsorptive removal of as(III) from aqueous solution by raw coconut husk and iron impregnated coconut husk: kinetics and equilibrium analyses'. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 15.
- Gosal, P.S., Kattil, K.V., Yadav, M.K., Gupta, A.K. (2018) 'Adsorptive removal of arsenic by novel iron/olivine composite: insights into preparation and adsorption process by response surface methodology and artificial neural network'. *J. Environ. Manag.*, 209, pp.176–187.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C. (1997) 'Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressurejump relaxation technique'. *Environ. Sci. Technol.*, 31(2), pp. 321-326.
- Habuda-Stanic, M., Nujic, M. (2015) 'Arsenic removal by nanoparticles: a review'. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, pp.8094–8123.
- Hadiani, M.R., Khosravi-Darani, K., Rahimifard, N. (2019) 'Optimization of As(III) and As(V) removal by *Saccharomyces cerevisiae* biomass for biosorption of critical levels in the food and water resources'. *J. Environ. Chem. Eng.*, 7, 102949.
- Hao, L., Zheng, T., Jiang, J., Hu, Q., Li, X., Wang, P. (2015) 'Removal of As(III) from water using modified jute fibres as a hybrid adsorbent'. *RSC Adv.*, 5, pp.10723–10732.
- Hao, L., Zheng, T., Jiang, J., Zhang, G., Wang, P. (2016) 'Removal of As(III) and As(V) from water using iron doped amino functionalized sawdust: characterization, adsorptive performance and UF membrane separation'. *Chem. Eng.*, 292, pp.163–173.
- Haque, M.N., Morrison, G.M., Perrusquía, G., Gutierrez, M., Aguilera, A.F., CanoAguilera, I. et al. (2007) 'Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass'. *J. Hazard Mater.*, 145, pp.30–35.
- Hevira, L., Rahmayeni, Z., Ighalo, J.O., Aziz, H., Zein, R. (2021) '*Terminalia catappa* shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, pp.188–199.
- Hsu, J.C., Lin, C.J., Liao, C.H., Chen, S.T. (2008) 'Removal of As(V) and As(III) by Reclaimed Iron-oxide Coated Sands'. *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp.817–826.

- Huq, M.E., Fahad, S., Shao, Z., Sarven, M.S., Al-Huqail, A.A., Siddiqui, M.H. et al. (2019) 'High arsenic contamination and presence of other trace metals in drinking water of Kushtia district, Bangladesh'. *J. Environ. Manag.*, 242, pp.199–209.
- Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz, I., Marathe, K.V. (2015) 'Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal'. *J. Environ. Manag.*, 162, pp.306–325.
- Jha, D.K., Sayrav, K., Mishra, G.P., Mishra, B.B., Kumari, A., Kumar, A. et al. (2019) 'Risk assessment of low arsenic exposure using biomarkers of oxidative and genotoxic stress in a piscine model'. *Ecotoxicology*, 28, pp.669–679.
- Keshavarz M, Foroutan R, Papari F, Bulgariu L, Esmaili H. (2021) 'Synthesis of $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite as an efficient nanoadsorbent for the treatment of wastewater containing Cr(III)'. *Separation Science and Technology*, 56(8), pp.1328-1341.
- Kırkan, B., Bekaroğlu, M. (2019) 'Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi'. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), pp.356-366.
- Kirkan, B., Brahim, L. (2024) 'Adsorptive removal of arsenate from aqueous solution by iron oxide coated calcined freshwater snail shell'. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(18), pp.6426-6445.
- Koduru, J.R., Chang, Y.Y., Yang, J.K., Kim, I.S. (2013) 'Iron Oxide Impregnated Morus alba L. Fruit Peel for Biosorption of Co(II): Biosorption Properties and Mechanism'. *The Scientific World Journal*, 917146, pp.1-14.
- Kuczajowska-Zadrozna, M., Filipkowska, U., Józwiak, T. (2020) 'Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads'. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103878.
- Kumar, I., Quaff, A. (2019) 'Comparative study on the effectiveness of natural coagulant aids and commercial coagulant: removal of arsenic from water'. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, pp.5989–5994.
- Langmuir, I. (1918) 'The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum'. *Journal of American Chemical Society*, 40, pp.1361–1403.
- Li, Y., Song, S., Xia, L., Yin, H., Meza, J.V.G., Ju, W. (2019) 'Enhanced Pb (II) removal by algal-based biosorbent cultivated in high-phosphorus cultures'. *Chem. Eng. J.*, 361, pp.167–179.
- Littera, P., Urík, M., Sevc, J., Kolencík, M., Gardosova, K., Molnarova, M. (2011) 'Removal of arsenic from aqueous environments by native and chemically modified biomass of *Aspergillus Niger* and *Neosartorya fischeri*'. *Environ. Technol.*, 32, pp.1215–1222.

- Liu, Y. ve Liu, Y.J. (2008) 'Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics'. *Sep. Purif. Technol.*, 61, pp.229-242.
- Liu, C.H., Chuang, Y.H., Chen, T.Y., Tian, Y., Li, H., Wang, M.K. et al. (2015) 'Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: thermodynamic and spectroscopic studies'. *Environ. Sci. Technol.*, 49, pp.7726–7734.
- Liu, L., Tan, W., Suib, S.L., Qiu, G., Zheng, L., Su, S. (2019) 'Enhanced adsorption removal of arsenic from mining wastewater using birnessite under electrochemical redox reactions'. *Chem. Eng. J.*, 375, 122051.
- Madadi, M., Wang, Y., Xu, C., Liu, P., Wang, Y., Xia, T. et al. (2021) 'Using amaranthus green proteins as universal biosurfactant and biosorbent for effective enzymatic degradation of diverse lignocellulose residues and efficient multiple trace metals remediation of farming lands'. *J. Hazard. Mater.*, 406, 124727.
- Maheswari, S., Murugesan, A.G. (2011) 'Biosorption of As(III) ions from aqueous solution using dry, heat-treated and NaOH-treated *Aspergillus nidulans*'. *Environ. Technol.*, 32, pp.211–219.
- Mahmood, T., Aslam, M., Naeem, A., Ali, R., Saddique, T. (2018) 'Equilibrium, kinetics, mechanism and thermodynamics studies of As(III) adsorption from aqueous solution using iron impregnated used tea'. *Desalin. Water Treat.*, 104, pp.135–148.
- Majumder, S., Banik, P. (2019) 'Geographical variation of arsenic distribution in paddy soil, rice and rice-based products: a meta-analytic approach and implications to human health'. *J. Environ. Manag.*, 233, pp.184–199.
- Marín-Rangel, V.M., Cortes-Martínez, R., Cuevas Villanueva, R.A., Garnica-Romo, M.G., Martínez-Flores, H.E. (2012) 'As(V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* swingle) residues'. *J. Food Sci.*, 77.
- Masliy, A., Kuznetsov, A., Korshin, G. (2020) 'The intrinsic mechanism of catalytic oxidation of arsenite by hydroxyl-radicals in the $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{--CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ system: a quantum-chemical examination'. *Chemosphere*, 238, 124466.
- Massoudinejad, M., Asadi, A., Vosoughi, M., Gholami, M., Karami, M.A.A. (2015) 'Comprehensive Study (Kinetic, Thermodynamic And Equilibrium) Of Arsenic (V) Adsorption Using KMnO_4 Modified Clinoptilolite'. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, pp.2078–2086.
- Meng, F., Yang, B., Wang, B., Duan, S., Chen, Z., Ma, W. (2017) 'Novel dendrimerlike magnetic biosorbent based on modified orange peel waste: adsorption–reduction behavior of arsenic'. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5, pp.9692–9700.

- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., Zhang, Z. (2018) 'A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment'. *J. Environ. Manag.*, 227, pp.395–405.
- Mohan, D., Pittman, C.U. (2007) 'Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review'. *J. Hazard Mater.*, 142, pp.1–53.
- Mohanty, D. (2017) 'Conventional as well as emerging arsenic removal technologies—a critical review'. *Water, air. Soil Pollut.*, 228, pp.228–381.
- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. (2006) 'Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments'. *J. Hazard Mater.*, 137, pp.464–479.
- Mosaferi, M., Nemati, S., Khataee, A., Nasser, S., Hashemi, A. (2014) 'Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose'. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, 12, 74.
- Murugesan, G.S., Sathishkumar, M., Swaminathan, K. (2006) 'Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass'. *Bioresour. Technol.*, 97, pp.483–487.
- Narayanan, K.B., Zo, S.M., Han, S.S. (2020) 'Novel biomimetic chitin-glucan polysaccharide nano/microfibrous fungal-scaffolds for tissue engineering applications'. *Int. J. Biol. Macromol.*, 149, pp.724–731.
- Nashine, A., Tembhurkar, A. (2016a) 'Iron oxide impregnated sugarcane bagasse waste material as sorbent for As(III) removal from water: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies'. *J. Water Supply Res. Technol.*, 65, pp.645–652.
- Nashine, A.L., Tembhurkar, A.R. (2016b) 'Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on coconut (*Cocos nucifera* L.) fiber'. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp.3267–3273.
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y. et al. (2013) 'Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater'. *Bioresour. Technol.* 148, pp.574–585.
- Nguyen, T.T.Q., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Ngo, H.H. (2020) 'Iron and zirconium modified luffa fibre as an effective bioadsorbent to remove arsenic from drinking water'. *Chemosphere*, 258, 127370.
- Nicomel, N.R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2016) 'Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives'. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health*, 13, 62.
- Niu, C.H., Volesky, B., Cleiman, D. (2007) 'Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells'. *Water Res.*, 41, pp.2473–2478.

- Ouedraogo, I.W.K., Pehlivan, E., Tran, H.T., Bonzi-Coulibaly, Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M. (2015) 'Synthesis of iron oxyhydroxide-coated rice straw (IOC-RS) and its application in arsenic(V) removal from water'. *J. Water Health*, 13, pp.726–736.
- Ouédraogo, I.W.K., Pehlivan, E., Tran, H.T., Paré, S., BonziCoulibaly, Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M. (2016) 'Removal Of Arsenic (V) From Aqueous Medium Using Manganese Oxide Coated Lignocellulose/Silica Adsorbents'. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 98, pp.736–747.
- Pehlivan, E., Tran, H.T., Ouedraogo, W.K.I., Schmidt, C., Zachmann, D., Bahadir, M. (2013) 'Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions'. *Food Chem.*, 138, pp.133–138.
- Peng, H., Guo, J. (2020) 'Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review'. *Environ. Chem. Lett.*, pp.1–14.
- Pennesi, C., Veglio, F., Totti, C., Romagnoli, T., Beolchini, F. (2012) 'Nonliving biomass of marine macrophytes as arsenic(V) biosorbents'. *J. Appl. Phycol.*, 24, pp.1495–1502.
- Pholosi, A., Naidoo, B.E., Ofomaja, A.E. (2018) 'Clean application of magnetic biomaterial for the removal of As(III) from water'. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, pp.30348–30365.
- Pholosi, A., Naidoo, E.B., Ofomaja, A.E. (2019) 'Enhanced Arsenic (III) adsorption from aqueous solution by magnetic pine cone biomass'. *Mater. Chem. Phys.*, 222, pp.20–30.
- Pincus, L.N., Petrović, P.V., Gonzalez, I.S., Stavitski, E., Fishman, Z.S., Rudel, H.E. et al. (2021) 'Selective adsorption of arsenic over phosphate by transition metal cross-linked chitosan'. *Chem. Eng. J.*, 412, 128582.
- Podder, M.S., Majumder, C.B. (2015) 'SD/MnFe₂O₄ composite, a biosorbent for As(III) and As(V) removal from wastewater: optimization and isotherm study'. *J. Mol. Liq.*, 212, pp.382–404.
- Podder, M.S., Majumder, C.B. (2016) 'Sequestering of As(III) and As(V) from wastewater using a novel neem leaves/MnFe₂O₄ composite biosorbent'. *Int. J. Phytoremediation*, 18, pp.1237–1257.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2008) 'Arsenic removal from an aqueous solution by modified A. Niger biomass: batch kinetic and isotherm studies'. *J. Hazard Mater.*, 150, pp.818–825.

- Raj, K.R., Kardam, A., Srivastava, S. (2013) 'Development of polyethylenimine modified Zea mays as a high capacity biosorbent for the removal of As(III) and As(V) from aqueous system'. *Int. J. Miner. Process.*, 122, pp.66–70.
- Ranjan, D., Talat M. ve Hasan, S.H. (2009) 'Biosorption of Arsenic from Aqueous Solution Using Agricultural Residue 'Rice Polish''. *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp.1050–1059.
- Raul, P.K., Devi, R.R., Umlong, I.M., Thakur, A.J., Banerjee, S., Veer, V. (2014) 'Iron oxide hydroxide nanoflower assisted removal of arsenic from water'. *Mater. Res. Bull.*, 49, pp.360–368.
- Richards, S., Dawson, J. Stutter, M. (2019) 'The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants'. *J. Environ. Manag.*, 231, pp.275–281.
- Roy, P., Dey, U., Chatteraj, S., Mukhopadhyay, D., Mondal, N.K. (2017) 'Modeling of the adsorptive removal of arsenic(III) using plant biomass: a bioremedial approach'. *Appl. Water Sci.*, 7, pp.1307–1321.
- Saavedra, R., Munoz, R., Taboada, M.E., Vega, M., Bolado, S. (2018) 'Comparative uptake study of arsenic, boron, copper, manganese and zinc from water by different green microalgae'. *Bioresour. Technol.*, 263, pp.49–57.
- Sadeghi, F., Nasser, S., Yunesian, M., Nabizadeh, R., Mosaferi, M., Mesdaghinia, A. (2018) 'Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessments of arsenic contamination in drinking water of Ardabil city in the Northwest of Iran'. *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, 53, pp.421–429.
- Saha, S., Sarkar, P. (2016) 'Arsenic mitigation by chitosan-based porous magnesia-impregnated alumina: performance evaluation in continuous packed bed column'. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13, pp.243–256.
- Saleh, S., Mohammadnejad, S., Khorgooei, H., Otadi, M. (2021) 'Photooxidation/adsorption of arsenic (III) in aqueous solution over Bentonite/Chitosan/TiO₂ heterostructured catalyst'. *Chemosphere*, 280, 130583.
- Seki, H., Suzuki, A., Maruyama, H. (2005) 'Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass'. *J. Colloid Interface Sci.*, 281, pp.261–266.
- Sert, S., Celik, A., Tirtom, V.N. (2017) 'Removal of arsenic (III) ions from aqueous solutions by modified hazelnut shell'. *Desalin. Water Treat.*, 75, pp.115–123.
- Shakoor, M.B., Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Sharif, F., Bashir, S. et al. (2018) 'Arsenic removal by natural and chemically modified water melon rind in aqueous solutions and groundwater'. *Sci. Total Environ.*, 645, pp.1444–1455.

- Shakoor, M.B., Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Saqib, Z.A., Nawaz, M.F. et al. (2019) 'Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water'. *Environ. Int.*, 123, pp.567–579.
- Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Buthiyappan, A. (2019) 'Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite'. *J. Environ. Manag.*, 246, pp.547–556.
- Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A. (2017) 'Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: a comprehensive recent advancement'. *Process Saf. Environ. Protect.*, 111, pp.592–626.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. (2015) 'Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review'. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 112, pp.247–270.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jimenez, E. (2017) 'Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water'. *Bioresour. Technol.*, 246, pp.34–47.
- Srivastava, S., Raj, K.R., Kardam, A. (2013) 'Efficient arsenic depollution in water using modified maize powder'. *Environ. Chem. Lett.*, 11, pp.47–53.
- Tabassum, R.A., Shahid, M., Niazi, N.K., Dumat, C., Zhang, Y., Imran, M. et al. (2019) 'Arsenic removal from aqueous solutions and groundwater using agricultural biowastes-derived biosorbents and biochar: a column-scale investigation'. *Int. J. Phytoremediation*, 21, pp.509–518.
- Tian, Y., Wu, M., Lin, X., Huang, P., Huang, Y. (2011) 'Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption'. *J. Hazard Mater.*, 193, pp.10–16.
- Urík, M., Littera, P., Sevc, J., Kolencík, M., Cernanský, S. (2009) 'Removal of arsenic (V) from aqueous solutions using chemically modified sawdust of spruce (*Picea abies*): kinetics and isotherm studies'. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 6, pp.451–456.
- Verma, L., Siddique, M.A., Singh, J., Bharagava, R.N. (2019) 'As(III) and As(V) removal by using iron impregnated biosorbents derived from waste biomass of *Citrus limmeta* (peel and pulp) from the aqueous solution and groundwater'. *J. Environ. Manag.*, 250, 109452.
- Vieira, B.R.C., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S., Santos, S.C.R. (2017) 'Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds'. *J. Environ. Manag.*, 192, pp.224–233.
- Vijayaraghavan, K., Arun, M., Joshi, U.M., Balasubramanian, R. (2009) 'Biosorption of As(V) onto the shells of the crab (*portunus sanguinolentus*): equilibrium and kinetic studies'. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, pp.3589–3594.

- Yang, J.S., Kwon, M.J., Park, Y.T., Choi, J. (2015) 'Adsorption of Arsenic from Aqueous Solutions by Iron Oxide Coated Sand Fabricated with Acid Mine Drainage'. *Sep. Sci. Technol.*, 50, pp.267–275.
- Yusof, A.M., Malek, N. (2009) 'Removal of Cr(VI) and As(V) From Aqueous Solutions By HDTMA-Modified Zeolite Y'. *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp.1019–1024.
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M. (2008) 'Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review'. *Bioresour. Technol.*, 99, pp.3935–3948.
- Wang, J., Chen, C. (2009) 'Biosorbents for heavy metals removal and their future'. *Biotechnol. Adv.*, 27, pp.195–226.
- Wang, X., Liu, Y., Zheng, J. (2016) 'Removal of As(III) and As(V) from water by chitosan and chitosan derivatives: a review'. *Environmental Science Pollution Research*, 23, pp.13789–13801.
- WHO. (2011) 'Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth ed. World-Health-Organization', pp.315–318.
- Won, S.W., Choi, S.B., Yun, Y.S. (2014) 'On the reason why acid treatment of biomass enhances the biosorption capacity of cationic pollutants'. *Kor. J. Chem. Eng.*, 31, pp.68–73.
- Wu, Z., Su, X., Lin, Z., Owens, G., Chen, Z. (2019) 'Mechanism of As(V) removal by green synthesized iron nanoparticles'. *J. Hazard Mater.*, 379, 120811.
- Xu, Y., Axe, L. (2005) 'Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption'. *J. Colloid Interface Sci.*, 282, pp.11–19.
- Xue, Q., Ran, Y., Tan, Y., Peacock, C.L., Du, H. (2019) 'Arsenite and arsenate binding to ferrihydrite organo-mineral coprecipitate: implications for arsenic mobility and fate in natural environments'. *Chemosphere*, 224, pp.103–110.
- Yan, L., Yin, H., Zhang, S., Leng, F., Nan, W., Li, H. (2010) 'Biosorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by *Acidithiobacillus ferrooxidans* BY-3'. *J. Hazard Mater.*, 178, pp.209–217.
- Yang, T., Chen, M.L., Liu, L.H., Wang, J.H., Dasgupta, P.K. (2012) 'Iron(III) modification of *Bacillus subtilis* membranes provides record sorption capacity for arsenic and endows unusual selectivity for As(V)'. *Environ. Sci. Technol.*, 46, pp.2251–2256.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y. et al. (2016) 'Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Nickel (II) using modified green tea waste'. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 60, pp.213–221.

- Zeng, H., Yu, Y., Wang, F., Zhang, J., Li, D. (2020a) 'Arsenic (V) removal by granular adsorbents made from water treatment residuals materials and chitosan'. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 585, 124036.
- Zeng, J., Qi, P., Shi, J., Pichler, T., Wang, F., Wang, Y. et al. (2020b) 'Chitosan functionalized iron nanosheet for enhanced removal of As(III) and Sb (III): Synergistic effect and mechanism'. *Chem. Eng. J.*, 382, 122999.
- Zhang, M., Gao, B., Varnosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M. (2013) 'Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal'. *Bioresour. Technol.*, 130, pp.457–462.
- Zhou, H., Liu, G., Zhang, L., Zhou, C., Mian, M.M., Cheema, A.I. (2021) 'Strategies for arsenic pollution control from copper pyrometallurgy based on the study of arsenic sources, emission pathways and speciation characterization in copper fash smelting systems'. *Environ. Pollut.*, 270, 116203.

EKLER

EK-1: Tez İntihal Raporu

Taner_Yilmaz_Y_Lisans_Tez			
ORJİNALLIK RAPORU			
% 28	% 27	% 4	% 6
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ
BİRİNCİL KAYNAKLAR			
1	tez.sdu.edu.tr İnternet Kaynağı	% 21	
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBİTAK) Öğrenci Ödevi	% 4	
3	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	% 2	
4	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	<% 1	
5	www.jocpr.com İnternet Kaynağı	<% 1	
6	www.anadiliegitimi.com İnternet Kaynağı	<% 1	
7	Çambul, Sinem. "Stereospesifik Bir Yöntemle Sikloheksitol Sentezi", Sakarya Üniversitesi (Turkey), 2022 Yayın	<% 1	
8	Özdemir, Fatma. "İçme Sularından Arsenik Giderimi", Sakarya Üniversitesi (Turkey), 2022 Yayın	<% 1	
9	doczz.biz.tr İnternet Kaynağı	<% 1	
10	grafar.grf.bg.ac.rs İnternet Kaynağı	<% 1	
11	en.isarconference.org İnternet Kaynağı	<% 1	

12	openaccess.hacettepe.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<% 1
13	Kelek, Ahmet Emin. "Deneyisel Diabet Oluşturulan Ratlarda Finasteride'nin Oksidatif Stres ve Apoptozis Üzerine Etkileri", Balıkesir University (Turkey), 2024 Yayın	<% 1
14	Yesilova, Emel. "Tetrasiklin Baskılanmış Nanopartikül Gomulu Kriyojel Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi", Bursa Uludağ University (Turkey), 2021 Yayın	<% 1
15	acikerisim.nevsehir.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
16	acikerisim.sakarya.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
17	neptjournal.com İnternet Kaynağı	<% 1
18	www.saujs.sakarya.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
19	abakus.inonu.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
20	www.teses.usp.br İnternet Kaynağı	<% 1
21	Baysal, Erkan. "Poliamin Polimeri İle Platin (Iv) Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi (Turkey), 2022 Yayın	<% 1
22	hdl.handle.net İnternet Kaynağı	<% 1