



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AĞAÇ MEYVE ÇEKİRDEKLERİNDEN
ÜRETİLEN BİYOÇAR VE NANO BİYOÇAR
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI KATYONİK
BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN
GİDERİMİNDE UYGULAMALARI**

Büşra ÖZKÖK

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

HAZİRAN-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Büşra ÖZKÖK tarafından hazırlanan " **Ağaç meyve çekirdeklerinden üretilen biyoçar ve nano biyoçar kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı katyonik boyaların sulu çözeltilerden gideriminde uygulamaları** " adlı tez çalışması 05.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

.....

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

.....

Üye

Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and result that are not original to this work.

İmza

Büşra ÖZKÖK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞAÇ MEYVE ÇEKİRDEKLERİNDEN ÜRETİLEN BİYOÇAR VE NANO BİYOÇAR KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI KATYONİK BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNDE UYGULAMALARI

Büşra ÖZKÖK

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2024, 113 sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Özlem ŞAHİN**

Sanayide sentetik boya kullanılması su havzalarının kirlenmesine neden olmuş ve atık suların kullanılabilir suya dönüştürülmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Bu çalışmada bitki atıklarından piroliz yöntemiyle elde edilen biyoçarların ve modifiye biyoçarların sulu çözeltilerdeki boya giderimi için adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ham biyokütlenin, biyoçarların ve modifiye edilmiş biyoçarların karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada ham biyokütle olarak Gülibrişim (*Albizia julibrissin*) ağacının meyve çekirdeği ve Patlangaç (*Colutea cilicica*) ağacının meyve çekirdeği kullanılmıştır. Sentezlenen biyoçarlar, gümüş ve demir yüklü nanopartiküller ile modifiye hale getirilmiştir. Gümüş nanoparçacıklar yeşil sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Bu yöntemde bitki ekstraktı olarak taze yeşil ceviz kabuğu (*Juglans Regia*) kullanılmıştır. Metilen mavisi ve malahit yeşili boya gideriminin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan denge ve termodinamik çalışmalarda, adsorpsiyon parametrelerinin (pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu) etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon işlemleri için optimum parametreler belirlenmiştir. Deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre analiz edilmiştir. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi çalışmaları için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Boyar madde giderme işleminde sıcaklık değiştirilerek Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri hesaplanıp uygun çalışma sıcaklığı tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında biyoçarların ve modifiye edilmiş biyoçarların sulu çözeltilerden boya gideriminde verimli kullanılabilecek adsorbanlar olduğu gösterilmiştir. Boya kirlenmelerinin su kaynaklarından ekonomik bir şekilde uzaklaştırılmasında sentezlenen adsorbanların verimli bir rolü olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Biyoçar, Piroliz, Nanometal, Metilen mavisi, Malahit yeşili.

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR AND NANO-BIOCHAR COMPOSITES PRODUCED FROM TREE FRUIT SEEDS AND THEIR APPLICATIONS IN THE REMOVAL OF SOME CATIONIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Büşra ÖZKÖK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2024, 113 Pages

**Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Özlem ŞAHİN**

The use of synthetic dyes in the industry has caused pollution of water basins and it has gained importance in recent years to turn wastewater into usable water. Characterization of raw biomass, biochars and modified biochars have been carried out. In this study, fruit seeds of the Guilbris (*Albizia julibrissin*) tree and fruit seeds of the Popcorn (*Colutea cilicica*) tree were used as raw biomass. The synthesized biochars were modified with silver and iron loaded nanoparticles. Silver nanoparticles were obtained by green synthesis method. In this method, fresh green walnut shell (*Juglans regia*) was used as plant extract. In equilibrium and thermodynamic studies for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solutions, the effect of adsorption parameters (pH, contact time, adsorbent amount and initial dye concentration) were investigated and optimum parameters for adsorption processes were determined. The experimental results were analyzed according to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. Kinetic studies were carried out to study the effect of contact time on adsorption. By changing the temperature during the dye removal process, Gibbs free energy, enthalpy and entropy values were calculated and the appropriate operating temperature was determined. In this thesis study, it has been shown that biochars and modified biochars are adsorbents that can be used efficiently in the removal of dyes from aqueous solutions. It was concluded that the synthesized adsorbents will have an efficient role in the economic removal of dye pollutants from water resources.

Keywords: Adsorption, Biochar, Pyrolysis, Nanometal, Methylene blue, Malachite green.

ÖNSÖZ

Yeryüzünde bulunan tüm canlılar ekosistemlerinin devamlılığı için bulundukları ortamın doğal kaynaklarından faydalanmaktadırlar. Canlılar tarafından kullanılan bu doğal kaynaklar sanayileşme, tarım, beşerî faaliyetler gibi kullanımlar için bilinçsizce tüketilmektedir. Bu faaliyetler içerisinde en önemli su kirliliğine yol açan organik maddelerden boyar madde ihtiva eden endüstriyel atık sularıdır.

Ülkemizde bulunan bitkisel atıklardan piroliz ile üretilecek biyoçarları kullanarak, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorpsiyon özellikleri belirlenmesi çalışmaları amaçlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızın planlanması ve yürütülmesinde bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a teşekkür ediyorum. Okul ve çalışma hayatım boyunca her anlamda destekçi olan değerli hocam Öğr. Gör. İbrahim PEHLİVAN'a, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aile fertlerinden (babam Metin ÖZKÖK, annem Havva ÖZKÖK, ablam Nezihe ORUÇ, kardeşlerim Hatice ve Muhammed Mustafa ÖZKÖK) her birine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büşra ÖZKÖK
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER.....	xi
ÇİZELGELER.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1.GİRİŞ	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	2
1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri	3
1.3. Çeşitli Katyonik Boyalar	4
1.3.1. Metilen mavisi (MM).....	4
1.3.2. Malahit yeşili (MY)	5
1.3.3. Metil oranj (MO).....	6
1.3.4. Kristal viyole (KV)	7
1.4. Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri.....	7
1.4.1. Boyar madde içeren suların kimyasal arıtma yöntemleri	8
1.4.1.1. Yükseltgenme.....	9
1.4.1.2. Kimyasal çöktürme	9
1.4.2. Boyar madde içeren suların fiziksel arıtma yöntemleri	9
1.4.3. Boyar madde içeren suların biyolojik arıtma yöntemleri	9
1.4.4. Boyar madde içeren sularda ileri arıtma yöntemleri.....	10

1.5. Adsorpsiyon	10
1.5.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler	11
1.5.2. Adsorpsiyon izotermi.....	12
1.5.2.1. Langmuir izoterm denklemleri.....	12
1.5.2.2. Freundlich izoterm denklemleri	13
1.5.2.3. Temkin izoterm denklemleri	14
1.5.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	15
1.5.4. Adsorpsiyon kinetikleri.....	16
1.5.4.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model	16
1.5.4.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model.....	17
1.6. Biyokütle.....	17
1.6.1. Gülibrişim ağacı meyve çekirdeği	18
1.6.2. Patlangaç ağacı meyve çekirdeği.....	19
1.7. Biyoçar.....	20
1.8. Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Sentezlenmesi.....	20
1.8.1. Yeşil sentez yöntemi	21
1.8.2. Gümüş nanopartiküller.....	22
1.9. Manyetik Biyoçar	23
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	24
3.MATERYAL VE METOT.....	27
3.1. Kullanılan Adsorbanlar	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	27
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.4. Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması.....	31
3.5. Kullanılan Biyokütlelerin Hazırlanması	31

3.6. Gülibrişim Çekirdeği ve Patlangaç Çekirdeği ile Biyoçar Eldesi.....	31
3.7. Bitki Ekstraktı ile Enkapsüle olan Gümüş Nanopartikül Hazırlanması.....	33
3.8. Enkapsüle Ag Nanoparçacıkları Yüklü Biyoçar Hazırlanması	35
3.9. Manyetik Nanoparçacıkları Yüklü Biyoçar Hazırlanması.....	36
3.10. Biyokütle (GÇ ve PÇ), Biyoçar (GÇB ve PÇB), Enkapsüle Ag Nanoparçacık Yüklü Biyoçar (eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB) ve Fe Nanoparçacık Yüklü Biyoçar (nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB) ile MM ve MY Boya Adsorpsiyon Çalışmaları.....	37
3.10.1. pH'ın boya giderimi üzerine etkisi	37
3.10.2. Temas süresinin boya giderimi üzerine etkisi.....	38
3.10.3. Başlangıç konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi.....	38
3.10.4. Adsorban miktarının boya giderimi üzerine etkisi.....	38
3.10.5. Sıcaklığın boya giderimi üzerine etkisi.....	39
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri	40
4.1.1 FTIR analizleri	40
4.1.2. XRD analizleri	43
4.1.3. SEM analizleri	47
4.1.3.1. GÇ ve PÇ SEM analizi.....	47
4.1.3.2. GÇB ve PÇB SEM analizi	49
4.1.3.3. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB SEM analizi	51
4.1.3.4. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB SEM analizi	53
4.1.4. EDX analizleri	55
4.1.4.1. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB EDX analizi	55
4.1.4.2. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB EDX analizi	57
4.2. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi.....	59

4.3. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisinin İncelenmesi	64
4.4. Boyaların Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi	69
4.4.1. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları	74
4.5. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi	79
4.6. Boya Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	81
4.7. Adsorbanların Geri Kazanımı (Rejenerasyonu).....	85
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin açık formülü.....	5
Şekil 1.2. Malahit yeşili boyar maddesinin açık formülü.....	6
Şekil 1.3. Metil oranj boyar maddesinin açık formülü	6
Şekil 1.4. Kristal viyole boyar maddesinin açık formülü	7
Şekil 1.5. Gülibrişim ağacı (<i>Albizia julibrissine</i>)	18
Şekil 1.6. Patlangaç ağacı (<i>Colutea cilicica</i>).....	19
Şekil 3.1. Etüv	27
Şekil 3.2. Hassas terazi	27
Şekil 3.3. Deiyonize su cihazı	28
Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcı	28
Şekil 3.5. pH metre	28
Şekil 3.6. Orbital çalkalayıcı	29
Şekil 3.7. UV-vis spektrofotometre	29
Şekil 3.8. FESEM-EDX cihazı	30
Şekil 3.9. Kül fırını	30
Şekil 3.10. (a) Patlangaç çekirdeği: PÇ (b) Patlangaç çekirdeği biyoçarı: PÇB (c) Gülibrişim çekirdeği: GÇ (d) Gülibrişim çekirdeği biyoçarı: GÇB	32
Şekil 3.11. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı ile enkapsüle gümüş nanopartikül hazırlanması	34
Şekil 3.12. Kurutulup öğütülmüş yeşil ceviz kabuğu-AgNO ₃ karışımı	34
Şekil 3.13. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktının UV-vis absorpsiyon spektrumu a) Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı b) Yeşil ceviz kabuğu ile enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül	35
Şekil 3.14. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı ile enkapsüle Ag nanoparçacıklar hazırlanması akış diyagramı.....	36
Şekil 3.15. Manyetik nanoparçacıklar yüklü biyoçar hazırlanması akış diyagramı	37

Şekil 4.1. GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB ve nZVI-GÇB adsorbanlarının FTIR spektrumları	40
Şekil 4.2. PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının FTIR spektrumları	42
Şekil 4.3. GÇ ve PÇ adsorbanlarının XRD spektrumları	44
Şekil 4.4. GÇB ve PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları	45
Şekil 4.5. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları	46
Şekil 4.6. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları	47
Şekil 4.7. GÇ adsorbanının SEM görüntüleri	48
Şekil 4.8. PÇ adsorbanının SEM görüntüleri	49
Şekil 4.9. GÇB adsorbanının SEM görüntüleri	50
Şekil 4.10. PÇB adsorbanının SEM görüntüleri	51
Şekil 4.11. eAgNP@GÇB adsorbanının SEM görüntüleri	52
Şekil 4.12. eAgNP@PÇB adsorbanının SEM görüntüleri	53
Şekil 4.13. nZVI-GÇB adsorbanının SEM görüntüleri	54
Şekil 4.14. nZVI-PÇB adsorbanının SEM görüntüleri	55
Şekil 4.15. eAgNP@GÇB adsorbanının EDX görüntüleri	56
Şekil 4.16. eAgNP@PÇB adsorbanının EDX görüntüleri	57
Şekil 4.17. nZVI-GÇB adsorbanının EDX görüntüleri	58
Şekil 4.18. nZVI-PÇB adsorbanının EDX görüntüleri	59
Şekil 4.19. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB).	61
Şekil 4.20. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (GÇB, nZVI-GÇB)	62
Şekil 4.21. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB)	63
Şekil 4.22. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (PÇB, nZVI-PÇB)	64
Şekil 4.23. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB)..	65
Şekil 4.24. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (GÇB, nZVI-GÇB)	66

Şekil 4.25. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB)....	67
Şekil 4.26. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (PÇB, nZVI-GÇB)	68
Şekil 4.27. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (GÇB, PÇB)..	70
Şekil 4.28. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB).	71
Şekil 4.29. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (nZVI-GÇB, nZVI-PÇB) ...	72
Şekil 4.30. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (GÇB, PÇB)	76
Şekil 4.31. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB)	77
Şekil 4.32. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (nZVI-GÇB, nZVI-PÇB).....	78
Şekil 4.33. Boya giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi (GÇB, eAgNP@GÇB, nZVI-GÇB).....	80
Şekil 4.34. Boya giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi (PÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-PÇB).....	81
Şekil 4.35. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (GÇB, PÇB).....	82
Şekil 4.36. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB)....	83
Şekil 4.37. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (nZVI-GÇB, nZVI-PÇB).....	84
Şekil 4.38. GÇB ve PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması ...	85
Şekil 4.39. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması.....	86
Şekil 4.40. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması.....	86

ÇİZELGELER

Çizelge 1.2. Metilen mavisi boyar maddesinin yapısal özellikleri.....	5
Çizelge 1.3. Malahit yeşili boyar maddesinin yapısal özellikleri.....	6
Çizelge 1.4. Metil oranj boyar maddesinin yapısal özellikleri	6
Çizelge 1.5. Kristal viyole boyar maddesinin yapısal özellikleri	7
Çizelge 1.6. Boyar madde sınıflarına göre renk giderme metotları (Sevimli, 2000)	8
Çizelge 4.1. GÇB ve PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri	73
Çizelge 4.2. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri.....	73
Çizelge 4.3. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri.....	74
Çizelge 4.4. GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda kinetik çalışma parametreleri.....	79
Çizelge 4.5. GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_s	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
A_T	: Temkin izoterm sabiti (L/g)
b	: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
B_T	: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e	: Birim adsorban başına adsorplanan denge konsantrasyonu (mg/L)
cm	: Santimetre
C_o	: Çözeltide başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)
g	: Gram
K_b	: Langmuir sabiti (L/mg)
K_L	: Denge sabiti
K_F	: Freundlich sabiti (L/g)
kV	: Kilovolt
k_1	: Hız sabiti (1/dk)
k_2	: Hız sabiti (1/dk)
L	: Litre
m	: Adsorban kütlesi
mm	: Milimetre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mM	: Milimolar
M	: Molar
nm	: Nanometre
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişimi
ppm	: mg/L
R	: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K)
R_L	: Boyutsuz faktörü
t	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık (K)
V	: Çözelti hacmi (L)
q_e	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
1/n	: Yüzey heterojenliğini gösteren ampirik parametre
ΔH°	: Entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔG°	: Serbest enerji değışimi (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değışimi (kJ/mol)
$^\circ\text{C}$	: Santigrat Derece (Sıcaklık)
%	: Yüzde
μm	: Mikrometre
Θ	: Teta (Derece)

KISALTMALAR

eAgNP@GÇB:	Enkapsüle Gülibrişim Çekirdeği Biyoçarı
eAgNP@PÇB:	Enkapsüle Patlangaç Çekirdeği Biyoçarı
GÇB	: Gülibrişim Çekirdeği Biyoçarı
PÇB	: Patlangaç Çekirdeği Biyoçarı
CK	: Yeşil Ceviz Kabuğu
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
FAO	: Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GÇ	: Gülibrişim Çekirdeği
nZVI-GÇB	: Fe yüklü Gülibrişim Çekirdeği Biyoçarı
nZVI-PÇB	: Fe yüklü Patlangaç Çekirdeği Biyoçarı
MM	: Metilen Mavisi
MY	: Malahit Yeşili
MO	: Metil Oranj
KV	: Kristal Viyole
PÇ	: Patlangaç Çekirdeği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Adsorpsiyon Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı

1.GİRİŞ

Yaşam için çok değerli olan su, kaynakların sınırlı olması nedeniyle dikkatli kullanılmalıdır. Son yıllarda gelişen endüstrileşme kaynaklar üzerinde olumsuz etkiler getirmeye başlamıştır. Temiz su kaynaklarının tükenmeye başlaması bu olumsuz etkilerin başında gelmektedir. İnsanların kaynakları bilinçsiz kullanımı, sanayileşme, kentleşme, artan nüfus, yanlış tarımsal kullanımlar gibi faaliyetler nedeniyle çevresel sorunlar gün geçtikçe su kirliliğindeki tehlikeyi artırmaktadır. Endüstrinin ilerlemesi ile çevresel atık suların insan hayatını tehdit etmesinden dolayı uzaklaştırılmaları için çok değişik bilimsel çalışmalar ve uygulamalar yapılmıştır. Buna rağmen son yıllarda çevresel atıkları sadece bulundukları ortamdaki uzaklaştırmanın sorunu çözmek için yeterli olmadığını fark edilmiştir. Endüstriyel atıkların kullanılan kaynakları (toprak-su gibi) kirlletmeye devam etmesi bilim adamlarını yeni su arıtım teknolojilerine yöneltmiştir. Bu durum, atık suyun alıcı ortamı kirlletmeden kullanılması gerektiği bilincini oluşturmuş ve su arıtma (tasfiye) kavramının ilk temellerini oluşturmuştur (Yıldız ve ark., 2013).

Suyun özelliğini bozan ve su kalitesini değiştiren nedenler, suyun olumsuz olarak kirliliğine sebep olurlar. Su kirliliği canlı organizmaları üzerinde zararlı etkiye neden olan kimyasal, fiziksel veya biyolojik faktörlerden kaynaklanmaktadır. Su kaynaklarının kullanımını sınırlayan organik, inorganik veya biyolojik maddelerin karışımlarının kirliliğe neden olması ve su kalitesinin düşmesine su kirliliği denir. Su kirliliğinin önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz etkileyerek kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

Endüstriyel süreçlerin ve sanayileşmenin artması sonucunda kirlenen su ortamları ekolojik dengeyi bozulmakta ve canlı sağlığı olumsuz yönde etkilemektedir. Atık sudaki en tehlikeli kirlleticilerden biri de boyar maddelerdir. Su ortamlarına bırakılan boyar maddeler kansorejen maddeler içermekte ve canlı bünyesinde birikerek canlı sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Özellikle tekstil sektöründe, yaş dokuma alanında çok miktarda su, organik çözücüler ve farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu bağlamda tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar madde içeren atık sulardan rengin uzaklaştırılması işlemi oldukça pahalı ve zaman alıcıdır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık su, organoklorlu pestisitlerden boyalara ve boyama işlemleriyle ilişkili ağır metallere kadar birçok kirleticiyi içine alan karmaşık bir oluşumdur (Chavan, 2013).

Literatüre göre son zamanlarda boyar maddelerin gideriminde yeni metotlar ve adsorban üretimine odaklanıldığı görülmektedir.

1.1. Boyar Maddeler

Endüstride kullanılan boyar maddeler, kullanılan malzemelere renk veren organik bileşiklerdir. Boyar maddelerin birçoğu, doğal olarak üretilmekte veya petrol ve kömürü oluşturulan hidrokarbon gruplarından elde edilmektedir. Bu organik gruplar hidrokarbon türlerinden olan benzen, parafinler, aromatikler, resinler, asfaltanlar, naften, antrasen, fenol, krizol, akrinin ve kinolin'dir (Rai ve ark., 2005).

Sentetik boyaların tekstil ve boyama endüstrisinde kullanımı, sentezlenmesinin kolay olması, ucuz olması, dayanıklı olması ve doğal boyalara göre çok farklı renk çeşitliliği ihtiva etmesinden dolayı yaygın kullanımı artmıştır. Kullanılan sentetik boyar maddeler pigment olduğundan uzun süre ışığın etkisi altında parçalanırlar. Kimyasal tanıma göre boya, ultraviyole, görünür ve yakın kızılötesi ışığın belirli gruplarını absorplayarak, bu maddenin canlıların gözüne renkli görünmesini sağlayan maddelere verilen addır. Yapay veya doğal inorganik maddeler ve mineraller eski çağlardan itibaren pigment olarak kullanılmaktadır. Daha sonra Sanayii Devrimi ile birlikte yeni boyalar sentezlendi, suda veya diğer organik çözücülerde çözünmeyen birçok organik boyar madde elde edildi. Bu maddelere organik pigmentler denilmektedir.

Boyar maddelerin bünyesinde bulunan azo boyar maddeler, polisiklik hidrokarbonlar, poliolefin, antrakinin, trifenilmetan, pigmentler ve benzeri bileşikler kanserojen etkiye sebep olmaktadır. Solunması veya gözle teması halinde tehlikelidir. Çok düşük konsantrasyonlarda bile suyu renklendirebilir ve su kalitesini bozabilirler. Çevreye salınan boya miktarına ilişkin kesin veriler mevcut değildir. Çevresel boya atıklarının yaklaşık %2'ye yakın üretim esnasında, %1-10 arası ise kullanım esnasında oluşmaktadır. Reaktif boyalar için bu değer %4 civarındadır (Forgacs ve ark., 2004).

1.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına ve uygulanma yöntemlerine göre iki farklı gruba ayrılır. Kimyasal yapılarına göre temel sınıflandırma grupları azo, antrakinin, indigo, ftalosiyenin, kükürt, nitro ve nitrozo boyalardır. Uygulama yöntemine bağlı olarak reaktif boyalar, dispers boyalar, asit boyalar, bazik boyalar, direkt boyalar ve vat boyalar

olarak sınıflandırılırlar. Ancak pigmentleri organik ve inorganik pigmentler olarak sınıflandırılmanın da pratik bir yöntem olduğu düşünülmektedir (Gürses ve ark., 2016).

1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri

Tekstil ve boyar madde üretiminden kaynaklanan boya yüklü atık suyun arıtılması en zor atık sulardan biri olduğu bilinmektedir. Bu sebep, boyar maddelerin çoğunlukla sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapılara sahip olması ve yapılarının onları daha kararlı ve biyolojik bozunmaya karşı dirençli hale getirmesi ile açıklanmaktadır (Fu ve ark., 2002).

Sentetik boyalar ekonomik olmaları, kullanımları kolay olmaları ve çok çeşitli renk seçeneklerine sahip olmaları nedeni ile diğer boyalara göre daha popüler hale gelmektedir. Ayrıca ticari olarak temin edilebilen boyar maddelerin güneş ışığına ve yıkama işlemlerine karşı dayanıklı olduğu ve mikrobiyal etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Endüstri için cazip gelen bu faktörler sebebiyle bu boyalar kullanılmakta fakat boyama işlemi sırasında artık boyaların çevreye bırakılması kirliliğin en büyük sebebi olmaktadır. Bu tür zararlı boyalar doğaya bırakıldığında nehir, göl, baraj gibi su kaynaklarının bulunduğu bölgelerdeki bitkilerin yok olmasına neden olmaktadır ve sonuç olarak ekosistem üzerinde büyük etkiler bırakmaktadır. Atık su arıtımı zorunludur çünkü halk sağlığı ve çevre üzerinde büyük etkileri vardır.

Boyar maddelerin güvenli bir şekilde kullanımı için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından hazırlanan ve periyodik olarak gözden geçirilen tebliğler bulunmaktadır. Bu tebliğler dikkate alınarak kullanıma izin verilen boyaların limitleri belirlenmiştir. Çizelge 1.1.'de Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen canlı vücudunun günlük kabul edilebilir boyar maddeleri alım miktarları gösterilmektedir. Çizelgede bulunan boyar maddeleri haricinde olan boyalar risk grubundadır ve kullanımı kısıtlanmıştır (WHO, 1989).

Çizelge 1.1. Dünya sağlık örgütüne göre canlı vücudu için günlük kabul edilebilir boyar maddeleri alım miktarları (mg/kg) (WHO, 1989)

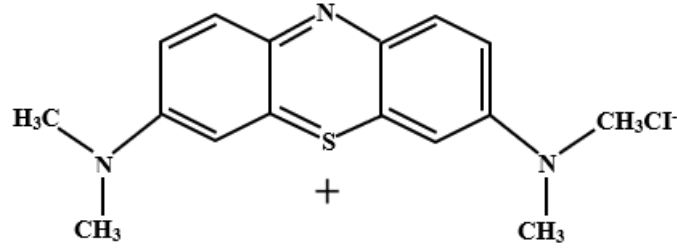
BOYANIN İSMİ	GÜNLÜK KABUL EDİLEBİLİR BOYAR MADDELERİ ALIM MİKTARLARI
Kurkumin	0 – 0,1
Laktoflavin (Riboflavin)	0 – 0,5
Tartrazin	0 - 75
Kinolin Sarısı	0 - 10
Gün Batımı Sarısı	0 – 2,5
Koşineal Karminik Asit	0 - 5
Azorubin Karmoisin	0 - 4
Amaranth	0 – 0,5
Ponceau 4 R	0 - 4
Eritrosin	0 – 0,1
Patent Mavisi V	0 - 15
Indigotin	0 – 0,5
Klorofil ve Klorofilinlerin Bakır Kompleksleri	0 - 15
Karamel	0 - 200
Brilliant Siyah BN, Siyah PN	0 – 1,0
Carbo Medicinalis Vegetabilis (Kömür)	Limitsiz
Karatenoidler:	
Alfa, Beta, Gama Karoten	0 - 0,5
Biksin, Norbiksin	0 – 0,065
Kapsantin, Kapsorubin	Limitsiz
Beta-apo-8-Karoten	0 - 5
Beta-apo-8-karotenoik asidin etil esteri	0 - 5
Antosiyamin S	0 – 2,5
Demir Oksitler ve Hidroksitler	0 – 0,5
Ksantofiller: Kantaksantin	0 – 0,05

1.3. Çeşitli Katyonik Boyalar

1.3.1. Metilen mavisi (MM)

Şekil 1.1.'de Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) kimyasal formülü ve Çizelge 1.2.'de fiziksel özellikleri gösterilmektedir. Suyu güçlü bir şekilde tutma özelliğine sahip, mavi renkte bir boyar maddedir. Metilen mavisi, difteri hücrelerini ve sinir dokusunu renklendirmek için kullanılabileceği gibi, pamuğu saf maviye boyamak için de kullanılır. MM'nin varlığı çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturabilir. MM'nin moleküler yapısındaki aromatik halkanın karakteristik stabilitesi nedeniyle kanserojendir ve biyolojik olarak parçalanamaz. MM yüklü suyun yanlış veya işlenmemiş kullanımı sonucu MM'nin ciltle teması, ciltte kızarıklık ve kaşıntıya, ayrıca cilt nekrozuna neden

olabilir. Organ veya dokudaki hücrelerin çoğunun veya tamamının ölümüne neden olan bir durumdur (Oladoye ve ark., 2022).



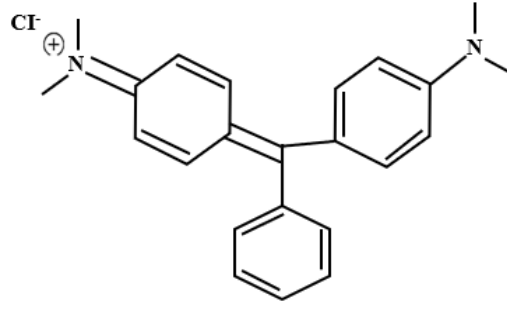
Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 1.2. Metilen mavisi boyar maddesinin yapısal özellikleri

Molekül Ağırlığı	373,85 g.mol ⁻¹
Çözünürlük (su)	%3,55
Çözünürlük (alkol)	%1,48
İyonizasyon	Asidik
Boya Grubu	Tiyazin

1.3.2. Malahit yeşili (MY)

Şekil 1.2.'de Malahit yeşili $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$ kimyasal formülü ve Çizelge 1.3.'te fiziksel özellikleri gösterilmektedir. Parlak yeşil katyonik bir boyadır. Suda çözündüğünde, antiseptik, antiparaziter ve deniz canlılarındaki mantar ve bakteri enfeksiyonlarına karşı önleyici etki gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak ve gıda boyalarında, gıda katkı maddelerinde, tıbbi dezenfektanlarda, ipek, yün, jüt, deri, pamuk, kağıt ve akrilik endüstrilerinde boya olarak da kullanılmaktadır (Srivastava, 2004). Malahit yeşili boyası, endüstriyel atık sularda bol miktarda bulunan ve yeşil florada hassasiyete neden olarak bilinen bir mikro kirleticidir. Malahit yeşili boyası, çevrede uzun süre kalan ve besin zincirini etkileyen, biyolojik olarak parçalanamayan bir bileşiktir. Canlılar üzerinde genotoksik, mutajenik ve kanserojen etkiler oluşturabilmektedir (Sharma ve ark., 2023).



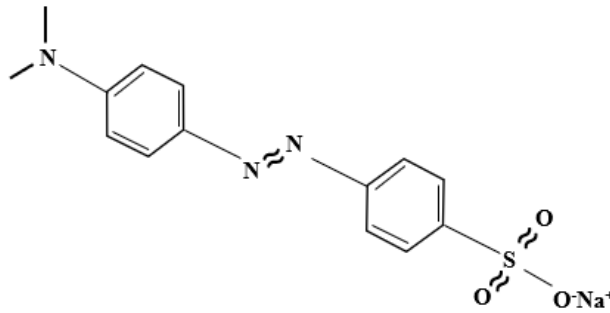
Şekil 1.2. Malahit yeşili boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 1.3. Malahit yeşili boyar maddesinin yapısal özellikleri

Molekül Ağırlığı	364,9 g.mol ⁻¹
Çözünürlük (su)	Çok iyi
Çözünürlük (alkol)	Çok iyi
İyonizasyon	Asidik
Boya Grubu	Triarilmetan

1.3.3. Metil oranj (MO)

Şekil 1.3.'te Metil oranj (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) kimyasal formülü ve Çizelge 1.4.'te fiziksel özellikleri gösterilmiştir. Katyonik boyalara bir örnektir.



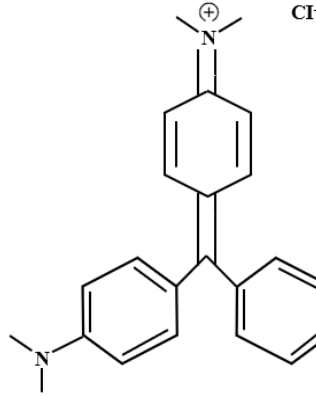
Şekil 1.3. Metil oranj boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 1.4. Metil oranj boyar maddesinin yapısal özellikleri

Molekül Ağırlığı	327,33 g.mol ⁻¹
Çözünürlük (su)	Çok iyi
Çözünürlük (alkol)	Çözünmez
İyonizasyon	Bazik
Boya Grubu	Azo

1.3.4. Kristal viyole (KV)

Şekil 1.4.'te Kristal viyole ($C_{25}H_{30}ClN_3$) kimyasal formülü ve Çizelge 1.5.'te fiziksel özellikleri gösterilmiştir. Katyonik boyalara bir örnektir.



Şekil 1.4. Kristal viyole boyar maddesinin açık formülü

Çizelge 1.5. Kristal viyole boyar maddesinin yapısal özellikleri

Molekül Ağırlığı	407,99 g.mol ⁻¹
Çözünürlük (su)	25°C'de 4g/L
Çözünürlük (alkol)	İyi
İyonizasyon	Asidik
Boya Grubu	Trietilmetan

1.4. Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

Atık suların doğaya bırakıldığı alanlar akarsu, göl veya denizler olabilir. Alıcı ortamların fazla sayıda olması kaynakların tükenmesi durumunun göz ardı edildiğini göstermektedir. Bu kirlетici kaynakların en önemlileri arasında tarımsal atıklar, denize yakın kurulan endüstriler, kanalizasyon suları ve çevresel etkenler (yağmur, kar suları vs.) yer almaktadır. Bu etkenler sonucu oluşan atık sular doğaya bırakıldıklarında kirlenme sorunları oluşmaktadır. Alıcı ortamlarda oksijen azalması, askıda katı maddeler, toksik maddeler, kansorejen boyalar ve ağır metaller gibi kirlilikler meydana gelmektedir. Atık suların geri kazanılması veya arıtılması yöntemlerindeki amaç su ve çevre kirliliğinin önlenmesi, yüksek kaliteli su kullanmak ve kullanılabilir suyun maliyetinin düşürülmesidir.

Tekstil endüstrisi en fazla su tüketen sektörlerden biridir. Atık su, özellikle boyamada kullanılan farklı uygulama yöntemleri ve boyaların kimyasal çeşitliliği nedeniyle farklı özelliklere sahiptir. Bu durum atık suyun sınıflandırılmasını ve karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır. Ayrıca boyar maddeler için kullanılan yardımcı maddeler de atık suların bileşimini değiştirmektedir. Boyar madde giderimi için tercih edilen yöntemin performansı da tercih edilen malzemenin kimyasal yapısına ve atık suyun içermiş olduğu karakteristiğine bağlı olacaktır (Çetinkaya, 2021).

Çizelge 1.6. Boyar madde sınıflarına göre renk giderme metotları (Sevimli, 2000)

Sınıflama	Boya Türü	Şarj/Çözelti Durumu	Teknoloji
Non-iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür Asit	Negatif yükle şarj koloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Reaktif Direk Mordan Metal Kompleks	Anyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon Değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon Değişimi Membran Oksidasyon

1.4.1. Boyar madde içeren suların kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemleri, atık sularda kirliliğe neden olan çözünmüş veya askıda kalmış maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal reaksiyonlar oluşturularak uygun pH değerlerinde çeşitli kimyasal yöntemlerin kullanılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemin amacı, atık su içerisinde çözünmüş olan kirleticileri kimyasal reaksiyonlar yoluyla az çözünen bileşiklere dönüştürmek veya askıda kalan koloidal tanecikleri aglomere ederek flokülasyon yoluyla çöktürmektir (Gözükızıllı, 2013).

Endüstride sıklıkla kullanılan bir yöntem olmasının nedeni uygun miktarlarda kullanılan kimyasallar ile atık su kalitesinde önemli ölçüde etkin olmasıdır.

1.4.1.1. Yükseltgenme

Yükseltgenme yöntemi serbest radikallerin oluşumunu esas alan bir yöntemdir. Atık suda bulunan kirlilik nedeni molekülleri mineralize ederek daha sonraki süreçlerde kullanmak için daha zararsız hale getirmeyi amaçlar. Askıda katı maddeleri küçük zincir benzeri bileşiklere dönüştürme yöntemidir. En sık kullanılan yükseltgenme yöntemleri;

- H_2O_2 -Fe (II) tuzları (Fenton ayırıcı) ile yükseltgenme
- Ozon ile yükseltgenme
- Fotokatalitik yükseltgenme
- Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme
- Elektrokimyasal yöntemler ile yükseltgenme

1.4.1.2. Kimyasal çöktürme

Kimyasal maddeler yardımı ile çöktürme sağlanan bir yöntemdir. Kullanılan kimyasallar yardımıyla atık suda bulunan çözünmüş ya da kolloidal maddeler bu yöntem ile kolayca giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürme deneylerinde kullanılan uygun dozda maddeler sayesinde orta dereceden yüksek derecelere kadar renk giderimi sağlanmaktadır. En çok kullanılan kimyasallar arasında alüminyum sülfat, demir (III) klorid, demir sülfat ve kireç sayılabilir. Arıtma işleminin son basamağında ise yoğun derecede çamur oluşumu işletme gideri maliyetlerini yükseltmesinden dolayı dezavantaj olarak kabul edilmektedir (Altundal, 2021).

1.4.2. Boyar madde içeren suların fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtma, atık sudaki askıda katı maddelerin ve özgül ağırlıkları, boyutları ve diğer özellikleri nedeniyle doğal olarak çökebilen maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik bir yöntemdir. Çoğunlukla kirleticiler maddenin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bu yöntemde alıcı ortamdaki kirleticilerin arındırılmasında kullanılan ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme ve dengeleme havuzlar bulunmaktadır.

1.4.3. Boyar madde içeren suların biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma yöntemi aerobik ve anaerobik olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha az maliyet ile gerçekleştirilebilen bir yöntemdir. Endüstri atık sularında boyar maddeleri atık sudan

uzaklaştırma kabiliyetine sahip mikro organizma türlerinin yaygın olması bu yöntemi uygulanabilir kılmaktadır. Aktif çamur sistemleri atık suyun biyolojik arıtımı için kullanılabilir (Koyuncu ve ark., 2012). Biyolojik arıtma sisteminin avantajları arasında; ekonomik olması, arıtma süreci sonucunda çamur oranının düşük olması ve ikincil kimyasal bileşen oluşturmaması bilinmektedir.

1.4.4. Boyar madde içeren sularda ileri arıtma yöntemleri

Atık suda, askıda kalabilen kolloidal veya tespit edilmesi zor organik ve inorganik maddelerin geleneksel arıtma yöntemleriyle uzaklaştırılması için daha ileri yöntemlerin kullanılması gerekebilir.

İleri arıtma yöntemleri;

1. Ultraviyole ışını ile dezenfeksiyon
2. Adsorpsiyon
3. İyon değiştirme
4. İleri oksidasyon prosesleri
5. Membran prosesleri
6. Ultra filtrasyon
7. Ters osmoz olarak sınıflandırılabilir.

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, moleküllerin veya iyonların katı bir yüzey üzerinde gaz veya sıvı fazda kaldığı bir mekanizmadır. Burada molekül veya iyon bir adsorbattır ve adsorpsiyon için kullanılan katıya adsorban adı verilir (Rathi ve Kumar, 2021). Adsorpsiyon, yalnızca adsorban yüzeyinin söz konusu olduğu bir yüzey olgusudur ve adsorbat, adsorbanın yapısına nüfuz etmemelidir. Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorbe edilecek maddenin katı madde tarafından çekilmesidir. Adsorban maddelerde çoğunlukla kullanılan yöntemler asitle yıkama ve fırınlama gibi işlemlerdir. Bu maddelerin ne tür işlemlerden geçtiği de en az yüzey alan özelliği kadar önemlidir. Malzemelere uygulanan işlemler sonrası adsorban maddelerde oluşan gözenekler ve tanecikli yüzeyler adsorpsiyon özellikleri için tercih edilen özelliklerdir.

Adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma şekline göre sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon, elektrostatik çekim ve van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler

nedeniyle adsorbatın adsorban yüzeyine bağlandığı adsorpsiyonlardır. Fizisorpsiyon olarak da bilinir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbatın güçlü kovalent bağlar nedeniyle adsorban yüzeyine bağlandığı adsorpsiyondur. Kemisorpsiyon olarak da tanımlanır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, üçüncü bir ayırma çeşidi olarak iyonik adsorpsiyon tanımlanmaktadır. İyonik adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi ile tutulan iyonlar veya moleküller içindeki zıt yüklerden dolayı elektrostatik etkileşimlerin varlığıdır. Elektrostatik yükleri yüksek moleküller daha iyi adsorbe edilir. Katı ve elektrolit çözeltisi arasında tersinir bir değişim meydana gelebilir. Bu olaya iyon değişimi denilmektedir. İyon değişimi sonucu çözümleri önemli ölçüde etkilememektedir (Tasmakıran, 2010).

1.5.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorbentin yüzey alanı: Bir yüzey işlemi olan adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorbat ile etkileşimi artar ve adsorpsiyon miktarı artmaya başlar. Geniş ve gözenekli yüzey alanları her zaman tercih edilmektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir olay olduğu için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon çoğunlukla azalır. Sıcaklık ve adsorpsiyon her zaman ters orantılıdır. Reaksiyon sonrasında açığa çıkan ısı yoğunlaşma, kristalizasyon ve kimyasal tepkime ısıları olarak kabul edilmektedir.

Ortam pH'sı: Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksil (OH^-) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe edildiğinden, ortamdaki farklı iyon adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Çözeltinin pH'ı nötr olduğunda adsorpsiyon hızla gerçekleşir.

Adsorbent boyutu: Küçük parçacık boyutuna sahip adsorbentler daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Dolayısıyla adsorbat ile etkileşim artar ve adsorpsiyon hızı daha fazla olur.

Çözücü türü: Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon çok daha hızlı gerçekleşirken, yüksek konsantrasyonlarda en iyi dengeye daha uzun bir sürede ulaşılabilir. Çözücü ile çözünen arasındaki bağ güçlendirmek için çözünürlüğün artırılması gerekmektedir.

Adsorbanın yapısı: Adsorban maddeye uygulanan ön işlemler ve maddenin fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir.

Temas süresi: Adsorbanın içinde bulunduğu sıvı çözelti ile ilk andan itibaren hızla adsorplamaya başlamaktadır. Bu sebeple adsorbat ile adsorban arasında hız yüksektir, belirli süre sonunda azalmaya başlamaktadır.

1.5.2. Adsorpsiyon izotermi

Çözelti ortamındaki serbest moleküller ve adsorban üzerine adsorbe edilen moleküller dinamik bir denge durumundadır. Dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon katı ve sıvı fazların birbiri içerisinde dağılımı gerçekleşir. Oluşan bu dağılımda, dengede çözeltide kalan adsorban konsantrasyonuna karşı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen malzeme miktarı olarak grafiği çizilir ve gerekli hesaplamalar yapılır.

Dengeye erişildiğinde sulu ortamdan tutulan boya miktarı Eşitlik (1.1) kullanılarak hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1.1)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_o : Çözeltideki boyanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengede çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu (mg/L)

m : Adsorban kütlesi (g)

V : Çözelti hacmi (L)

1.5.2.1. Langmuir izoterm denklemleri

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun tek tabaka ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini kabul etmektedir. Langmuir izotermi, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ilk teorisidir. Tüm aktif bölgelerin adsorplanan molekül için aynı enerjiye ve afiniteye sahip olduğu kabul edilmektedir. Langmuir çeşitli varsayımlara dayanarak aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{A_s K_b C_e}{1 + K_b C_e} \quad (1.2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b} \quad (1.3)$$

- C_e : Dengede çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu (mg/L)
 q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 A_s : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 K_b : Langmuir sabiti (L/mg) olarak tanımlanır.

Langmuir izoterm incelemesi Eşitlik (1.3) kullanılarak yapılmaktadır. C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri doğrusal olarak hesaplanarak grafikleri çizilmektedir. Çizilen grafiklerin eğiminden ve kaymasından A_s ve K_b değerleri hesaplanmaktadır. Ek olarak, R_L boyutsuz faktörü Langmuir izoterminin önemli özelliklerini tanımlamak için kullanılabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (1.4)$$

Eğer $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir ve elverişli olmayan izoterm tipidir. $R_L = 1$ ise lineer, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon elverişli ya da $R_L = 0$ ise süreç tersinmezdir (Erkurt ve Başibüyük, 2006).

1.5.2.2. Freundlich izoterm denklemleri

Sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanan maddelerin miktarı ile konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren izoterm, Freundlich modeli olarak adlandırılır (Freundlich, 1906). Freundlich izotermi, adsorpsiyonun çok katmanlı doğasını ve tersine çevrilebilir adsorpsiyonu tanımlayan bir durumu kavramak için kullanılır. Bu izoterm, adsorpsiyon bağlanma eğilimlerine karşı düzgün bir tabaka şeklinde olmayan dağılımı sebebi ile yapının çok katmanlı ve heterojen olduğunu kabul eder (Tahir ve ark., 2016). Ayrıca adsorpsiyon yüzeyinin, adsorpsiyon alanı ve enerji açısından heterojen olduğunu kabul etmektedir. Freundlich eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

Freundlich izotermi doğrusallaştırılarak aşağıdaki gibi kullanılır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.6)$$

- q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 C_e : Dengede çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu (mg/L)
 K_F : Freundlich sabiti (L/g)
 $1/n$: Yüzey heterojenliğini gösteren parametre olarak tanımlanır.

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği Eşitlik 1.6 kullanılarak çizilir. Doğrunun eğiminden $1/n$, yüzey heterojenliğini gösteren parametre değeri ve kesim noktasından K_F , adsorpsiyon sabiti hesaplanır. n değeri adsorpsiyon prosesi ile belirlenir. $n=1$ olduğunda, proses doğrusaldır, $n>1$ olduğunda kimyasal adsorpsiyon, $n<1$ olduğunda fiziksel adsorpsiyondur (Çelik ve ark., 2023).

1.5.2.3. Temkin izoterm denklemleri

Temkin izotermine göre tüm moleküller için adsorpsiyon ısısındaki azalma, doğrusal bir şekilde meydana gelir. Bu da bağlanma enerjilerinin eşit olduğunu gösterir. Eşitlik (1.7) Temkin izoterm denklemini göstermektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Eşitlik (1.7) doğrusallaştırılarak Eşitlik (1.8) elde edilir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (1.7)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (1.8)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (1.9)$$

- C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorban madde derişimi (mmol/L)
 q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mmol/g)
 b : Adsorpsiyon ısısı ile alakalı Temkin sabiti (J/mol)
 B_T : Adsorpsiyon ısısıyla alakalı bir sabit
 A_T : Temkin izoterm sabiti (L/g)
 R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K)
 T : Sıcaklık (K) olarak tanımlanır.

Burada $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğrusal olarak grafik edilmektedir. Bu doğrunun kayması ve eğiminden yararlanılarak B_T ve K_T sabitleri hesaplanmaktadır.

1.5.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi esnasında, adsorbat birikmeye başladıkça entropi düzenli hale gelmekte ve azalmaktadır. Adsorpsiyon işlemi her zaman sabit basınç altında gerçekleşir. Belirli bir sabit basınç altında yürüyen adsorpsiyon işleminin kararlı olup olmadığını bilmek için Gibbs serbest enerjisinden yararlanılır. Gibbs serbest enerjisinin artması veya azalması ile reaksiyonun istemliliğine karar verilir. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) parametreleri Eşitlik (1.10) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.10)$$

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K) olarak tanımlanır.

Belirlenen sıcaklıkta adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisinin bulunması Eşitlik (1.11) ile hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon çalışmasında entalpi değişimi, adsorpsiyon süreçlerinin doğası ve mekanizması hakkında bir fikir verir ve genellikle Van't Hoff eşitliğinden belirlenir (Ebelegi ve ark., 2020).

$$\log K_L = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (1.11)$$

$$K_L = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.12)$$

K_L : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

T : Sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K) olarak tanımlanır.

Eşitlik 1.13'te görüldüğü üzere hesaplanan K_L değeri aşağıda verilen eşitlikte kullanıldığında adsorpsiyon için Gibbs serbest enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (1.13)$$

Eşitlik 1.13 kullanılarak, $\ln K_L$ ve $1/T$ grafiği çizilerek oluşturulan bir doğru ile ΔH° ve kesişen nokta olan ΔS° hesaplanmaktadır. ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

1.5.4. Adsorpsiyon kinetikleri

Deneysel verilerin adsorpsiyon hızını, hangi kinetik modellere uygun olduğunu ve modelini, adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel mi kimyasal mı olduğu hakkında sonuçları incelememizi sağlar (Elmorsi ve ark., 2014). Adsorpsiyon işlemi için hangi kinetik modele uygun olduğu, kinetik model eşitliği doğrusallaştırılıp grafik haline getirildiğinde korelasyon katsayı değerlerinin (R^2) büyüklüğü ile belirlenir. Kinetik model eşitliklerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerinin deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerine yakınlığı kinetik modele uygun olup olmadığının göstergesidir (Bujdák, 2020).

1.5.4.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model

Lagergren (1898) tarafından önerilen birinci mertebeden kinetik modelin eşitliği 1.14'te görülmektedir (Sargın ve ark., 2016). Yalancı birinci dereceden kinetik modeller katıların adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.14)$$

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : Hız sabiti (1/dk) olarak tanımlanır.

Eşitlik (1.14) doğrusallaştırılarak Eşitlik (1.15) elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.15)$$

$\ln(q_e - q_t)$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden k_1 değeri hesaplanır. Çizilmiş olan grafikten q_e değeri bulunur. Deneysel sonuçlarla belirlenen q_e değerleri ile verilere göre belirlenen q_e değerleri karşılaştırılarak adsorpsiyon kinetiği ile yalancı birinci derece kinetiğin birbirine yakınlığı belirlenebilir (Karakurt ve ark., 2019).

1.5.4.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

Y.S. Ho tarafından geliştirilen Pseudo ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mckay, 1999); (Koşar, 2020). Yalancı ikinci derece kinetik modeller kemisorpsiyon için uygundur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.16)$$

Eşitlikde;

- q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- q_t : Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- k_2 : Hız sabiti (1/dk) olarak tanımlanır.

Eşitlik 1.16'ya göre t/q_t 'ye karşı t grafiği çizilerek grafiğin eğiminden q_e değeri, grafikten ise k_2 değeri hesaplanır. Deneysel sonuçlarla belirlenen q_e değerleri verilere göre belirlenen q_e değerleri ile karşılaştırılarak, incelenen adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe ne kadar yakın olduğunu belirlenmektedir (Karakurt ve ark., 2019). Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek, adsorpsiyon için uygun izoterm ve adsorpsiyon hızı belirlenir (Şamdan, 2013).

1.6. Biyokütle

Dünya nüfusunun artışı ile orantılı bir şekilde su arıtımı gerekli olmuştur. Yenilenebilir kaynaklardan biri olan “biyokütle”, farklı yenilenebilir mükemmel bir karbon kaynağıdır. En geniş anlamıyla biyokütle, canlı organizmalardan elde edilen tüm materyalleri içerir. Küçük alglerden devasa ağaçlara kadar çok çeşitli türleri vardır. Organik kökenli kentsel ve endüstriyel atıklar da biyokütle sayılmaktadır. Biyokütle,

sürdürülebilir su arıtımında adsorban olarak kullanılabilen yenilenebilir bir doğal kaynaktır.

1.6.1. Gülibrişim ağacı meyve çekirdeği



Şekil 1.5. Gülibrişim ağacı (*Albizia julibrissine*)

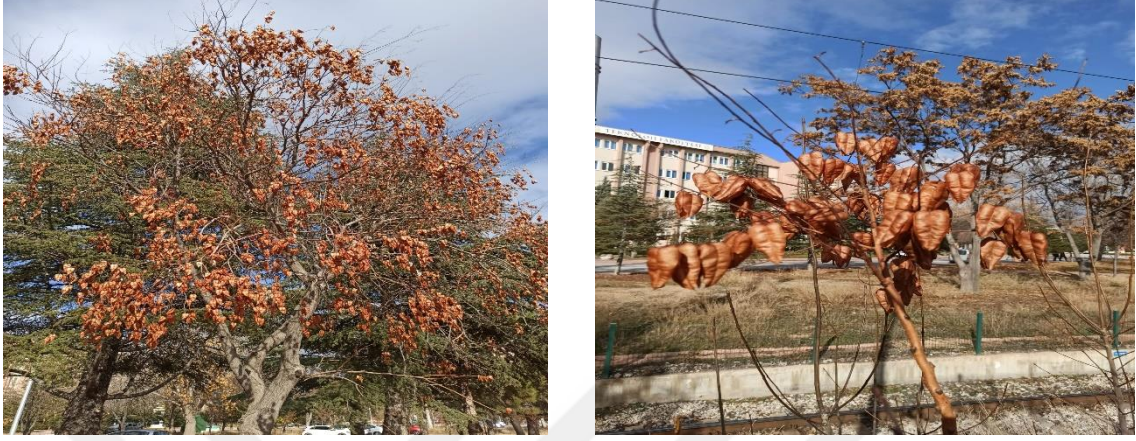
Gülibrişim, latince adı *Albizia julibrissine*, Fabaceae / Leguminosae familyasına ait olan Albizia cinsi yaklaşık 150 türden oluşmaktadır. Yaygın olarak mimoza, pudra pufu ağacı, ipek ağacı olarak da bilinmektedir (Nehdi, 2011). Gülibrişim, 6 m uzunluğa kadar büyüyen, düz veya kemerli dallardan oluşan geniş bir taç ile şemsiye şeklinde bir ağaçtır (Lau ve ark., 2007). Yapraklar iki uçludur, 20–45 cm uzunluğunda ve 12–25 cm genişliğindedir, her biri 10–30 çift yaprakçık içeren 4–12 çift kulak kepeğine bölünmüştür; broşürler dikdörtgen, 6–12 mm uzunluğunda ve 1–4 mm genişliğindedir. Haziran'dan Temmuz'a kadar dalın tepesinde çekici pembe çiçeklerden oluşan bir baş salkımı şeklinde üretilir (Zheng ve ark., 2004).

Zarif çiçekleri ve şemsiyeye benzeyen gölgesi nedeniyle, süs amaçlı olarak yol kenarlarında veya bahçelerde yaygın olarak dikilmektedir. Erozyonu önlemek için kumlu alanlarda da yetiştirilir. Gülibrişim tohum yağı ürünü olarak da kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu tohum yağının karakterizasyonu, sabun, saç şampuanı yapımında ve kozmetikte UV koruyucuların formülasyonunda başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, çoklu doymamış yağ asitlerinin yüksek seviyesi, onu beslenme açısından arzu edilir hale getirir ve diyetlerde soya fasulyesi yağı gibi yüksek düzeyde çoklu doymamış yağlar için kabul edilebilir bir ikame olabilir (Nehdi, 2011).

Bu çalışma da kimyasal yapı özelliği ile kullanımı çok geniş olan Gülibrişim ağacı meyve çekirdeğinin ham hali, biyoçar hali ve nanokompozit yüklü halleri ile sulu

çözeltilerden boyar madde giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm çalışmalar ve sonuçları Bölüm 3 ve 4'te verilmiştir.

1.6.2. Patlangaç ağacı meyve çekirdeği



Şekil 1.6. Patlangaç ağacı (*Colutea cilicica*)

Patlangaç, latince adı *Colutea cilicica*, Fabaceae familyasına ait olan bir ağaç türüdür. Genellikle 2-3 m nadiren 5 m uzayabilen, kış aylarında yaprak açan bir ağaç türüdür. Yaprakları 3-5 çiftten oluşan tüysü bileşik yapıda; yaprakçık 10-30 mm boyda, oval şeklindedir. Çiçeklenme Nisan-Eylül aylarında gerçekleşmekte olup geneli sarı ile turuncu renktedir. Yaşayabileceği ortam sıcaklığı -15°C 'den yüksek bölgelerdir. Meyveleri bezelye şeklindedir ve yaz boyunca salkımlar halinde üretilir. Akdeniz'e özgüdür ve çoğunlukla çekici sarı çiçekleri ve meyveleri için yetiştirilir. Bitkinin dalları ve külü sırasıyla yaraların tedavisinde ve merhem yapımında kullanılmaktadır. Flavonoidler, triterpenler ve alkaloidler gibi ikincil metabolitler bitkinin yara iyileştirme aktivitesinden sorumludur (Eser ve ark., 2017).

Yapılan bazı çalışmalar sonucunda doğal ürünlerde bulunan bazı bileşenler, antikanser, antioksidan vb. gibi bitkinin sorumlu biyolojik aktivitesinde olan bileşenler tıbbi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Patlangaç bitkisinin yapraklarında bu tür bileşenler bol miktarda bulunur ve izole edilebilir.

Patlangaç bitkisi taşıdığı özellikler sayesinde geniş bir çalışma yelpazesi sunduğu için çekirdeklerinden yararlanılarak, çekirdeklerin ham hali, biyoçar hali ve nanokompozit yüklü halleri ile sulu çözeltilerden boya giderimi çalışması gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Bölüm 3 ve 4'te verilmiştir.

1.7. Biyoçar

Biyokütlenin pirolizi ile katı halde elde edilen biyoçar, son yıllarda kirli su ortamından boyaların gideriminde kullanılmaktadır. Bitkisel atıklar oksijensiz bir ortamda toprak altında yakılarak ve uzun süre karbonlaştırılarak biyoçar haline getirilmektedir. Biyoçar, saf karbon değil, hidrojen ve oksijen gibi gruplardan oluşan organik moleküllerin karışımıdır. Sentetik olarak üretilen biyoçar, biyokütlenin organik yapısının piroliz yöntemleri kullanılarak karbonlaştırılmasıyla üretilir. Bu amaçla biyokütle oksijensiz veya çok az oksijen içeren ortamda yavaş veya orta dereceli pirolize tabi tutulur. Piroliz esnasında biyokütlenin 200 °C'den yüksek, 700 °C'den düşük sıcaklıklarda kimyasal yapısı bozunmaktadır ve büyük hidrokarbon molekülleri daha basit moleküllere parçalanmaktadır.

Biyoçar, gözenekli yapıya, geniş yüzey alanına, yüksek su tutma kapasitesine ve katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu özellikler topraktaki katyonik faaliyetleri artırır. Kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi besin maddelerini korur. Aromatik maddeler açısından zengindir. Genel olarak biyoçar, toprağın iyileştirilmesi, bitki gübrelemesi, toprakta karbon depolanması, pestisitleri bağlayarak toprak verimliliğinin artırılması, iklim değişikliğinin azaltılması (CO₂ ve CH₄ emisyon miktarının azaltılması), atık yönetimi ve enerji üretiminde çevreye zararlı atıkların ortadan kaldırılması gibi birçok alanda kullanılır (Lorenz ve Lal, 2014). Aktif karbon, biyoçardan farklı bir malzemedir. Aktif karbon üretmek için kullanılan sıcaklıklar, biyoçar üretmek için kullanılanlardan daha yüksektir. Bu yüzden aktif karbon üretimi sırasında biyokütle büyük miktarda fonksiyonel grup kaybeder ve yüksek oranda karbonize olur. Ayrıca karbonize yüzeyi aktive etmek ve gözenekliliğini arttırmak için buhar veya kimyasallarla da işlenir. Biyoçar üretiminde tüm bunlara gerek olmayıp, biyokütle daha düşük sıcaklıklarda karbonize edilerek yüzeydeki fonksiyonel gruplar bozulmadan aktive edilir ve çeşitli uygulamalara uygun malzemelere dönüştürülür (Akgül, 2017).

1.8. Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Nanoteknoloji, boyutları 1 ile 100 nm arasındaki malzemelerin anlaşılması ve kontrol edilmesidir. Nano boyutlu parçacıkların ölçümleri, nanometre (nm) veya 10⁻⁹ m olarak ifade edilir. Makroskobik malzemelerin aksine nanoteknoloji, atomik ve moleküler düzeyde çalışarak gelişmiş ve/veya tamamen yeni özelliklere sahip yapıların elde edilmesine olanak sağlar (Miller ve ark., 2004). Nanopartiküller mükemmel özellikleri

sayesinde elektrik-elektronik, biyomedikal ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin 20-15000 atom içeren, 100 nanometreden küçük yapılardır. Nanoparçacıkların önemli özelliklerinden birincisi, boyutlarının küçük olmasından dolayı kütle başına daha yüksek yüzey alanı sağlamaları ikincisi, nanoparçacık üretiminde istenilen yapısal özellikler (örneğin yüzey alanı, gözenek boyutu ve yüzey fonksiyonel grupları) dâhil etmenin mümkün olmasıdır. Nanoparçacık sentezi iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlar yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya doğrudur. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında ana malzeme kademeli bir şekilde nanoboyuta indirilir. Bunlara kimyasal indirgeme, elektrokimyasal yöntem ve bozulma yöntemleri dâhildir (Zhang ve ark., 2015). Aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise atom ya da moleküller birleşerek nanometre mertebesinde yapılar oluşturur (Khan ve ark., 2017).

1.8.1 Yeşil sentez yöntemi

Son yıllarda, üretim süreçlerinde toksik atık ürünler üretmeyen çevre dostu nanopartiküllerin sentezine yoğun ilgi vardır. Genel olarak yeşil nanobiyoteknoloji, çeşitli mikroorganizmalar, bitkiler ve virüsler biyolojik yollar kullanılarak nanopartiküllerin sentezlenmesi anlamına gelmektedir. Nanopartiküllerin sentezlenmesine yönelik fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar, toksik metabolitleri nedeniyle çevre üzerinde çeşitli problemlere neden olmuştur. Nanopartiküllerin bitkilerden çıkarılan ekstrakt sentezi uygulanması kolay bir metottur. Bitki ekstraktı ile bir metal tuzu sentezlenir ve sonucunda, oda sıcaklığında birkaç saat içerisinde tamamlanır (Gour ve Jain, 2019). Yeşil sentez yöntemi ile nanopartikül üretimi zahmetsiz ve ekonomiktir. Nanopartikül üretimi için kullanılan diğer yöntemler insan sağlığına ve çevreye zararlı olan kimyasalların fazla kullanılması nedeniyle sağlık üzerinde istenmeyen olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Yeşil sentez yöntemleri, nanopartiküllerin toksisitesini azaltmasından dolayı ilgi çekmektedir.

Biyolojik bazlı nanopartiküllerin sentezi, indirgeyici ajanlar ve stabilize edici ajanlar kullanarak sentezi gerçekleştiren aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır (Patra ve Baek, 2015).

1.8.2. Gümüş nanopartiküller

Gümüş nanopartiküllerin yaygın yeşil sentezi, gümüş nitrat çözeltisinin bitkilerden ekstrakte edilen indirgeyici maddelerle karıştırılmasını içerir. Ekstraktlar genellikle öğütülmüş bitkilerin uygun çevre koşulları altında çözücüler (su, etanol) içerisinde ısıtılmasıyla elde edilir. Ekstraktlar daha sonra Ag^+ iyonları içeren bir çözelti ile karıştırılır ve çözeltinin kahverengimsi renge dönmesiyle gümüş nanopartiküller üretilmiş olur. Kimyasal indirgeme, gümüş nanoparçacıklarının su veya organik çözücüler içinde hazırlanması en sık uygulanan yöntemdir. Gümüş nanoparçacıklar, kolay ulaşılabilirliği, altın ve platin gibi diğer soy metallere göre düşük maliyetli olması, yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, ortam koşullarında yüksek kararlılıkları vb. sayısız nedenlerinden dolayı son yıllarda dikkat çekmeye başlamıştır (Chouhan N, 2018).

1.8.3. Yeşil ceviz kabuğu

Yeşil ceviz Juglandaceae familyasına aittir ve bilimsel adı *Juglans regia*'dir. Ceviz, dünya çapında insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Yeşil cevizin yüksek protein ve yağ içeriği, insan beslenmesi için önemlidir. Ceviz insan beslenmesi açısından stratejik bir tür olarak sınıflandırılmakta ve FAO (Gıda ve Tarım Örgütü)'nun öncelikli bitkiler listesinde yer almaktadır (Gandev, 2007).

Tahıl ürünleri gibi bitki kökenli gıdalar, antioksidanlar için doğal bir kaynak olarak öne çıkmaktadır. Antioksidanlar hastalıkların önlenmesinde ve sağlığın sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bitki kaynaklı ürünler endüstride antioksidan kaynağı olarak veya tıbbi amaçlarla kullanılabilir. Bu ürünlerin gösterdiği antioksidan etki, serbest radikallerin zararlı etkilerinden koruyan fenolik bileşiklerden ve fitokimyasallardan kaynaklanmaktadır. Ceviz, esas olarak lipid oksidasyon sürecinin önlenmesinde antioksidan aktiviteye sahip olan bir E vitamini ailesi bileşiği olan α -tokoferol açısından yüksek bir içeriğe sahiptir (Taha ve Al-wadaan, 2011).

Bu çalışmada gümüş nanopartiküller yeşil ceviz kabuğu kullanılarak biyosentez yöntemi ile sentezlenmeyi amaçlamaktadır. Bitkinin yeşil kabuğunun atık materyalden kullanılması ekonomik, güvenli ve verimli olmasından dolayı tercih sebebidir. Kimyasal veya fiziksel senteze kıyasla daha iyi bir alternatif olacağı düşünülmektedir.

1.9. Manyetik Biyoçar

Adsorban yüzeyinde bulunan ek fonksiyonel gruplar, adsorpsiyon bölgeleri olarak görev yapan diğer elementlerle bağlanma eğiliminde olup adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir iyileşmeye yol açar (Ademiluyi ve David-West, 2012). Demir (Fe), bakır (Cu), titanyum (Ti) veya çinko (Zn) gibi metal nanopartiküller, demir (III) oksit (Fe_3O_4), demir (III) klorür (FeCl_3) ve sıfır değerlikli demir (ZVI) gibi nitrat, karbonat, oksit veya sülfat formundaki manyetik adsorbanların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano boyuttaki adsorbanlar, yüksek yüzey alanı nedeniyle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Parçacık boyutu küçültülmüş metal veya metal oksit nanopartikülleri, zayıf van der Waals kuvvetleri ve yüksek yüzey serbest enerjisi nedeniyle toplanma ve topaklanma eğilimindedir. Nanopartiküllerin aglomerasyonu yüzey alanını azaltır ve adsorpsiyon sürecinde istenmeyen bir durum olan nanopartiküllerin mekanik özelliklerini bozar. Bu nedenle adsorbanların metal veya metal oksit nanopartikülleri ile birleştirilmesiyle sinerjistik etkiye sahip manyetik adsorbanlar hazırlanmış olur. Metal veya metal oksit nanopartiküllerinin sahip olduğu manyetik özellikler adsorpsiyon kapasitesini artırır ve reaksiyon ortamından ayrılmayı kolaylaştırır (Tee ve ark., 2022).

Metalik nanoparçacıklar, çöktürme, termal ayrışma, sol-jel, lazer ablasyon, mikrodalga ışınlama, elektrokimyasal yöntemler gibi metotlarla sentezlenebilirler (Iqbal ve ark, 2017). Nano boyutlu demir parçacıkları, yüksek yüzey reaktivitesi ve geniş yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı mikro boyutlu demir parçacıklarına göre reaksiyonları çok daha hızlı gerçekleştirir (Zhang, 2003).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

(Sewu ve ark., 2019) sentetik biyoçar sentezleyerek sulu çözeltilerden boya giderimi çalışması yapmışlardır. Kore lahanası, pirinç samanı ve odun talaşından biyokömür üretmişler ve atık su arıtımında aktif karbona alternatif adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Kongo kırmızısı ve kristal menekşe anyonik ve katyonik boya olarak kullanılmıştır. İzoterm modelleri ve kinetik verileri araştırılmıştır. Sonuç olarak Kore lahanası, atık sudaki katyonik boyaların uzaklaştırılmasında ucuz, mükemmel ve endüstriyel açıdan uygun bir adsorban olarak geleneksel aktif karbona iyi bir alternatif olduğu gösterilmiştir.

(Côrtesve ark., 2019) biyokömür üretmek için sığır kemikleri ve balık pullarını alternatif öncüller olarak kullanmışlardır; bunları da sulu çözeltilerden Temel Kırmızı 9 boyasının uzaklaştırılması için uygulamışlardır. Sığır kemikleri ve balık pulları, bir katı, bir sıvı ve bir gaz ürün oluşturarak piroliz edilmiştir. Her iki biyokömür de maksimum 49,5 ve 52,3 mg/g adsorpsiyon kapasiteleriyle Temel Kırmızı 9'u adsorbe etme potansiyeli göstermiştir. Sığır kemikleri ve balık pulları, iyi birer adsorban potansiyeli olan biyokömürler olarak kullanılabileceğini kanıtlamışlardır.

(Ganguly ve ark., 2020) endüstriyel bir atık olan pirinç kabuğundan pirolize edilerek hazırlanan biyoçar adsorbanı, bir biyoreaktörde sulu çözelti ortamından malahit yeşili boyasının uzaklaştırılmasında çalışmışlardır. Malahit yeşili boya molekülünün pirolize biyokömür ile adsorpsiyon izotermi ve denge kinetiği analizleri yapılmıştır. İzoterm ve kinetik parametrelerin belirlenmesinde doğrusal ve doğrusal olmayan yöntemler arasında karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Sonuç olarak doğrusal modelin her iki parametre için en uygun model olduğu sonucuna varılmıştır.

(Parlayıcı ve Pehlivan, 2022) endüstriyel atık sulardan metilen mavisi ve malahit yeşili gibi boyaların gideriminde tabiatta bol olan ve düşük maliyetli adsorbanların kullanımı araştırmışlardır. Alternatif adsorban olarak meşe palamudu kabından hazırlanan biyoçar incelenmiştir. Aljinatla kapsüllenmiş meşe palamudu kabı biyokömürü ve yüksek performanslı yeşil emici olarak nano-Fe₃O₄ kullanılarak yeni bir adsorban hazırlamışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonunun, adsorban dozajının, temas süresinin ve pH değişiminin adsorpsiyon giderimini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Sonuç olarak adsorpsiyon süreci yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiş ve termodinamik çalışmalar bunun endotermik ve kendiliğinden bir süreç

olduğunu ortaya çıkarmıştır. Adsorpsiyon sistemi için yüksek oranda boya giderme kapasitesine sahip nanokompozitin kullanılabilir olduğunu ispatlamışlardır.

(Balcı ve Erkurt, 2017) yüzeyi nanomanyetit ile kaplanmış *Eucalyptus camaldulensis* kabuğunun (NEK), tekstil boyar maddesi olan Reaktif Black 39'un distile su ve sentetik atıksudan uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyon süreci için pH, zaman, adsorban miktarı, Reaktif Black 39'un başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak araştırmacılar, adsorpsiyon süreci için Freundlich izoterminin ($R^2=0,993$) Langmuir izoterminden daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

(Kaushal ve ark., 2019) gümüş gömülü muz kabuğu biyokömürü kompozitini, yeşil sentez metodu ile etkili bir şekilde çalışmıştır. Ag nanoparçacıklarının hazırlanmasında indirgeyici ajan olarak *Azadirachta indica* yaprak ekstraktı kullanılmış ve biyokömür, muz kabuğundan piroliz yoluyla elde edilmiştir. Üretilen nanokompozitin çok işlevliliği, enerji depolama ve çevresel iyileştirmeye yönelik uygulamaları ispatlanmıştır. Ayrıca, kongo kırmızısı boyasının ultrasonik destekli adsorpsiyonu için gümüş gömülü muz kabuğu biyokömürü kompoziti, 5 dakikalık temas süresi içinde ~%98'lik kayda değer adsorpsiyon etkinliği göstermiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin denge çalışmalarında uygun izotermeler olduğunu açıklamışlardır.

(Parlayıcı ve Pehlivan, 2021) *Cortaderia selloana* çiçek başaklarından elde edilen yeni bir biyosorbentün üretimini göstermektedirler. Manyetik *C. selloana* çiçek uçları, boyaların sudan uzaklaştırılması için ideal bir biyosorbent olarak uygulanmıştır. Malahit yeşili ve metilen mavisini boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorbanlarının verimli olacağını açıklamışlardır. Denge analizleri için pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve biyosorbent miktarı gibi deneysel parametreleri denemişler ve kısa sürede dengeye ulaşmak için manyetik *C. selloana* 'ların malahit yeşili ve metilen mavisini adsorbe etme özelliğini açıklamışlardır. Katyonik boyaların deneysel bilgileri Langmuir modelinden elde edilmiş ve boya biyosorpsiyon yeteneğinin yüksek olduğunu doğrulamışlardır.

(Shaikh ve ark., 2022) atık çay yaprağı biyokütlesini, biyoçar içerikli gümüş nanokompozit hazırlamak için kullanmışlardır. Boya adsorpsiyon sonuçlarında maksimum giderim verimliliğini; Rodamin B için 25 mg/L ve Kongo kırmızısı için 22,5 mg/L (Rodamin B= %95,89, Kongo kırmızısı= %94,10) olarak hesaplamışlardır. Araştırma sonucunda Freundlich izotermi (Rodamin B için $R^2=0,991$; Kongo kırmızısı için $R^2=0,993$) ve yalancı ikinci dereceden kinetik (Rodamin B için $R^2=0,999$; Kongo

kırmızısı için $R^2=0,999$) modeliyle uyumlu olduğunu tanımlamışlardır. Rodamin B ve Kongo kırmızısının atık su gideriminde etkin olduğunu göstermişlerdir. Nanokompozitin, yeniden kullanılabilirlik özelliğiyle atık sular için verimli bir adsorban olduğunu kanıtlamışlardır.

(Bayram ve ark., 2023) *Tamarindus indica* meyve tohumu biyoçarı ve demir yüklü nano-manyetik-biyoçar kompoziti sentezlemişlerdir. Modifiye edilmemiş biyoçar ve modifiye edilmiş biyoçar karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş biyoçar kompozitinin, metil mavisini ve malahit yeşilini daha iyi adsorbe ettiğini ispatlamışlardır. Adsorpsiyon denge verilerini analiz etmek için D-R, Scathard, Freundlich, Langmuir ve Temkin modellerini kullanmışlardır. Langmuir izotermi ($R^2=0,952-0,995$) tüm sonuçlarla uyum göstermiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri MM için 3,055 mg/g ve MY için 5,577 mg/g, nanokompozit adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,326 mg/g ve 20,408 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreci, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır.

(Parlayıcı ve Pehlivan, 2019) Çınar (*Platanus occidentalis*) ağaç tohum kabuğu lifleri biyoçarı ve Çınar ağacı tohum kabuğu liflerine yüklenmiş sıfır değerlikli demir nano parçacıkları üretmişlerdir. Üretilen biyoçarların, metilen mavisini, malahit yeşili ve metil menekşe 2B boyaalarının sentetik atık sudan uzaklaştırılmasında uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Adsorbanlar taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Langmuir izotermine uyumlu modelleriyle uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Modifiye edilmemiş biyoçarın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, malahit yeşili için 43,67 mg/g, metil menekşe 2B için 25,32 mg/g, metilen mavisini için 126,60 mg/g'dır. Manyetik biyoçarın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, malahit yeşili için 92,59 mg/g, metil menekşe 2B için 92,59 mg/g ve metilen mavisini için 140,80 mg/g olarak verilmiştir.

(Shaikh ve ark., 2021) *Shorea Robusta* yaprak ekstraktı kullanarak biyoçar içerikli gümüş nanokompozit sentezlemişlerdir. *Shorea Robusta* yaprak ekstraktı ile sentezlenen gümüş nanopartiküller ve piroliz yöntemi ile üretilen biyoçarlar birleştirilerek çalışma gerçekleştirilmiştir. Kongo kırmızısı ve Rodamin B boyaaları giderme verimliliğini test etmişlerdir ve giderim %90 olarak belirlenmiştir. Boya giderim tepkimlerinin ekzotermik, Freundlich izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğunu ispatlamışlardır.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Adsorbanlar

Bu çalışmada; Gülibrişim (*Albizia julibrissin*) ağacı meyve çekirdeği (GÇ) ve Patlangaç (*Colutea cilicica*) ağacı meyve çekirdeği (PÇ) adsorban madde olarak kullanılmıştır. Yeşil yaş ceviz kabuğu (*Juglans Regia*) (CK) gümüş nanopartikül üretiminde bitki ekstraktı olarak kullanılmıştır. Adsorbanlar Selçuk Üniversitesi yerleşkesi ve Konya yöresinden toplanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Malzeme analizinde ve deneylerin gerçekleştirilmesinde Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM)'ne ait cihazlar kullanılmıştır. Deneylerde kurutma işlemleri için Nüve FN 500 marka etüv kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Etüv

Deneylerde tartım işlemleri AND GR-200 marka hassas terazide yapılmıştır (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Hassas terazi

Deneylerde deiyonize su, Merck Direct-Q 3 UV Ultrapure (Type 1) Water marka su cihazından alınarak hazırlanmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Deiyonize su cihazı

Deneylerde karıştırma ve ısıtma işlemleri DZG-SCIENCE Type:MS350-H ve SCIOGEX MS-H-S10 marka manyetik karıştırıcılar ile yapılmıştır (Şekil 3.4.).



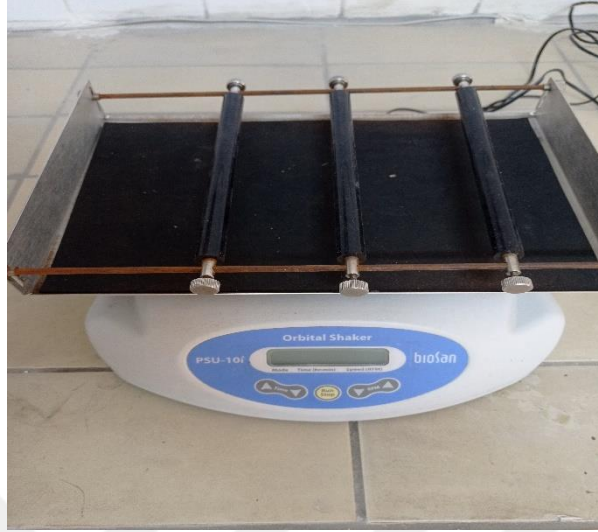
Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcı

Deneylerde sulu boya çözeltilerinin pH derecelerini ayarlamak için APERA INSTRUMENTS PH700 marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. pH metre

Deneylerde karıştırma işlemi BIOSAN PSU-10 marka orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6.).



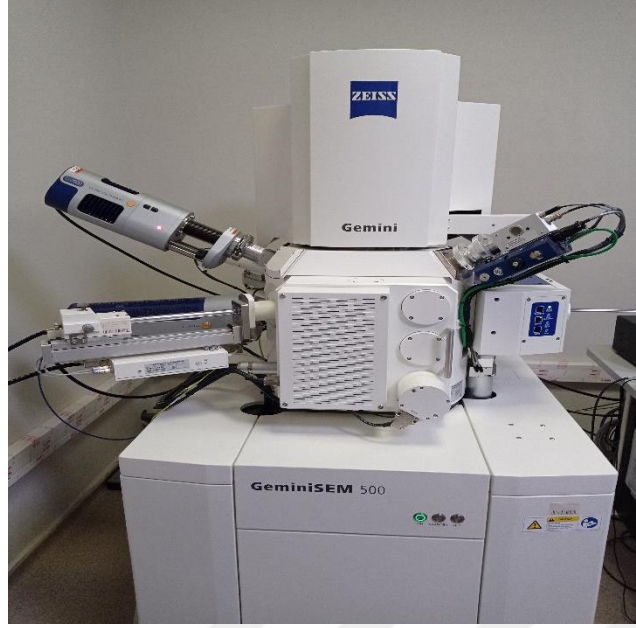
Şekil 3.6. Orbital çalkalayıcı

Deneylerde derişim tayinleri Shimadzu UV-1700 Spektrofotometre marka cihazı ile yapılmıştır. Malahit yeşili ve metilen mavisi boyaı için ölçüm değeri 500 nm ve 700 nm aralığındadır (Şekil 3.7.).



Şekil 3.7. UV-vis spektrofotometre

Deneylerde fiziksel ve kimyasal yapı analizleri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM-EDX) ZEISS Gemini SEM 500 marka cihaz ile yapılmıştır (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. FESEM-EDX cihazı

Deneylerde Magma Therm MT1210-B2 marka kül fırını biyoçar elde etmek için kullanılmıştır (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Kül fırını

FT-IR zirvelerindeki fonksiyonel grupları tanımlamak için Thermo Scientific-Nicolet IS20 Model Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FT-IR) spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. FT-IR cihazı

Adsorbanların kristal yapılarını belirlemek için EUROPE Modeli X-ışını kırınım ölçümü (XRD) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11. XRD cihazı

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Merck firmasından temin edilen Demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Amonyak (NH_3) ve Gümüş nitrat (AgNO_3) kimyasalları kullanılmıştır. Metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) boyaları Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Sulu çözeltilerde pH ayarlaması yapmak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kimyasalları Merck firmasından temin edilmiştir. Çözelti hazırlamak için kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıktadır. Bu kimyasal maddeler ile sulu çözeltiler hazırlamak için ultra saf su kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması

Deneylerde MM ve MY boylarından 200 ppm stok çözelti hazırlanmış olup, bu stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek 15, 25, 50, 75, 100 ve 125 ppm derişiminde boyalar hazırlanmıştır. Nanopartikül üretimleri için kullanılacak olan 1 mM gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi ve 1 M amonyak (NH_4OH) çözeltisi hazırlanmıştır.

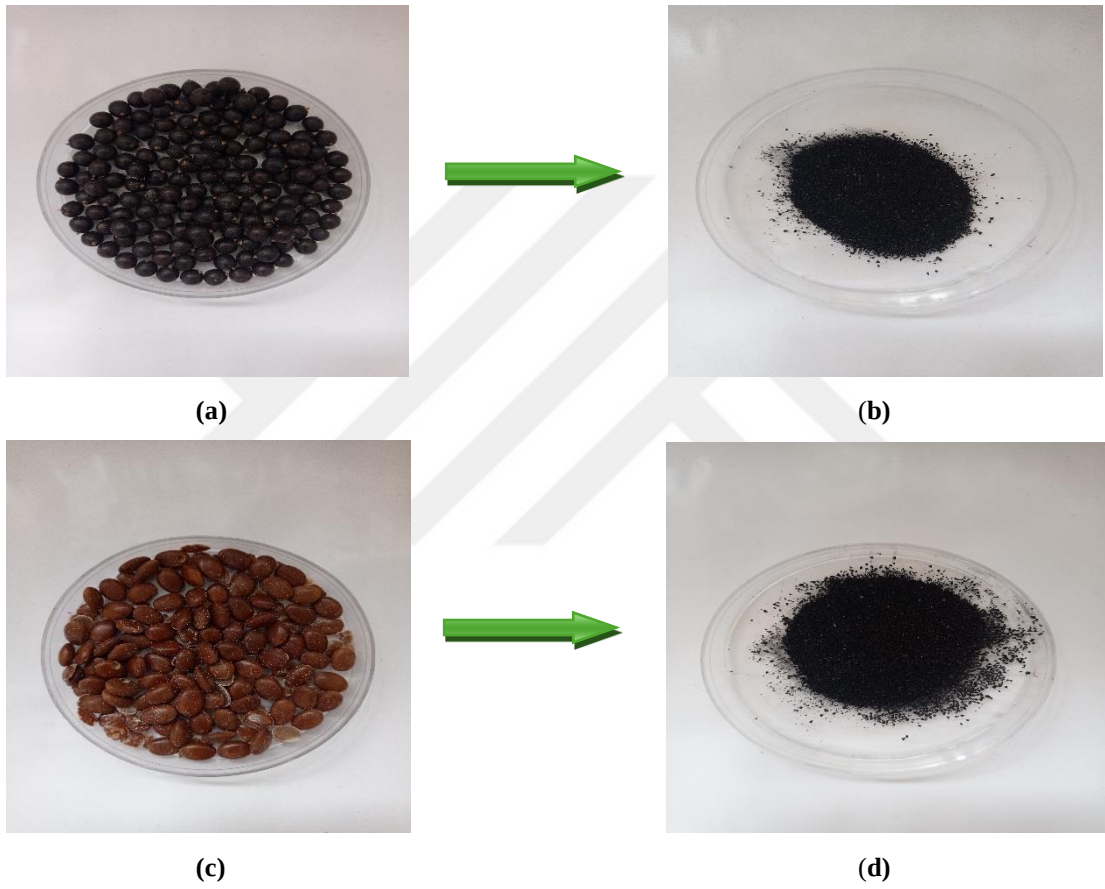
3.5. Kullanılan Biyokütlelerin Hazırlanması

GÇ ve PÇ biyokütleleri kabuklarından ayrıldıktan sonra ultra saf su ile yıkanmıştır. Etüvde 50°C 'de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş biyokütleler daha sonra analizlerde kullanılmak için cam şişelerde muhafaza edilmiştir.

3.6. Gülibrişim Çekirdeği ve Patlangaç Çekirdeği ile Biyoçar Eldesi

Biyoçar elde etmek için temin edilen GÇ ve PÇ biyokütleleri, özel tasarlanmış çelik kapaklı paslanmaz çelik reaktörü ile kül fırınında kademeli olarak $400\text{--}500^\circ\text{C}$ de

kısıtlı oksijen ortamında, azot gazı varlığında 3 saat yavaş piroliz ($10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) uygulanarak biyoçara dönüştürülmüştür. Piroliz işleminden sonra oda sıcaklığına getirilen numuneler 0,1 M HCl ile yıkanarak, sabit bir pH'ye getirilene kadar ultra saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Elde edilen Gülibrişim çekirdeği biyoçarı (GÇB) ve Patlangaç çekirdeği biyoçarı (PÇB) etüvde kurutularak, laboratuvar tipi öğütücüde boyutları küçültülüp 150-200 μm boyutlarında elek analizi yapılarak aynı oranlarda tanecik boyutuna getirilmiştir.



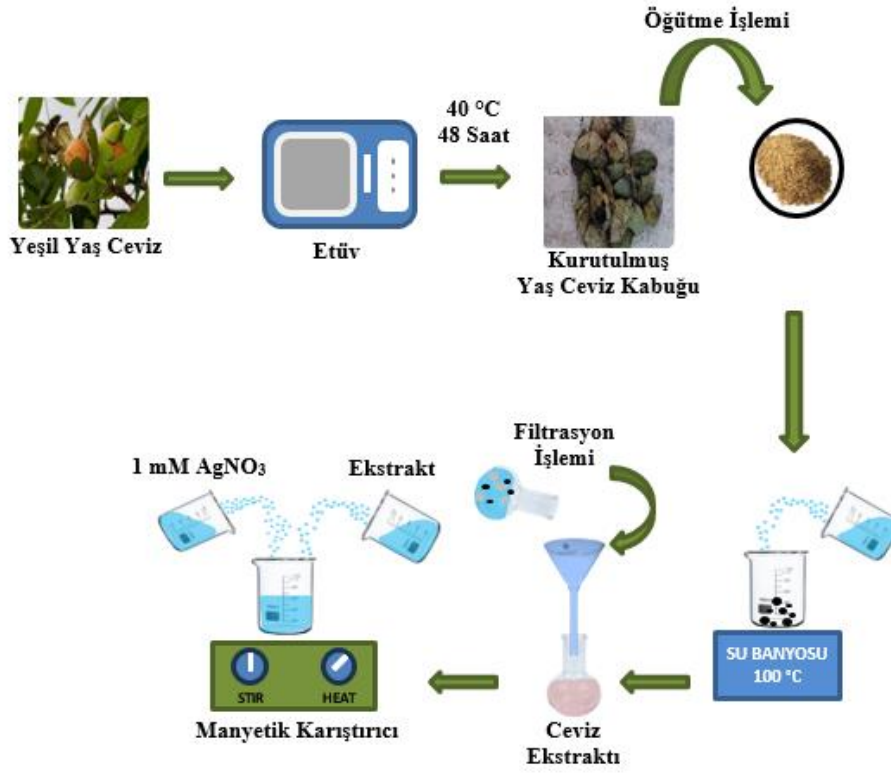
Şekil 3.10. (a) Patlangaç çekirdeği: PÇ **(b)** Patlangaç çekirdeği biyoçarı: PÇB **(c)** Gülibrişim çekirdeği: GÇ **(d)** Gülibrişim çekirdeği biyoçarı: GÇB

Çizelge 3.1. Adsorbanlar ile Biyoçar Eldesi Akış Şeması

3.7. Bitki Ekstraktı ile Enkapsüle olan Gümüş Nanopartikül Hazırlanması

Yeşil yaş ceviz kabukları kirliliğinden arındırılmak için başlangıçta çeşme suyu ile daha sonra ultra saf su ile birkaç defa yıkanmıştır. Yıkanan kabuklar etüvde 40°C'de 48 saat süre boyunca kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar öğütülerek ve elekten geçirilerek homojen tanecik boyutuna getirilmiştir.

Ceviz kabuğu ekstraktı hazırlamak için öğütülmüş ceviz kabukları 8 g tartılarak üzerine 100°C'ye getirilmiş ultra saf sudan 300 ml eklenmiştir ve beherin üzeri kapatılmıştır. Beher 100°C'lik su banyosunda 10 dk boyunca bekletilmiştir. Daha sonra ekstrakt süzgeç kâğıdı kullanılarak ile filtre edilmiştir.

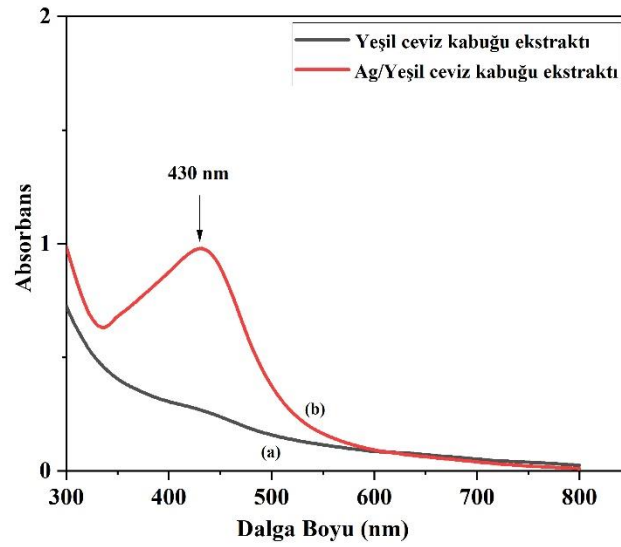


Şekil 3.11. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı ile enkapsüle gümüş nanopartikül hazırlanması

10 ml yeşil ceviz kabuğu ekstraktı üzerine 1 mM AgNO₃ çözeltisinden 50 ml eklenmiştir (Şekil 3.12). 24 saat bekletildikten sonra elde edilen ceviz kabuğu ekstraktı ile enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül çözeltisinin UV-vis spektroskopi cihazı ile pikleri ölçülmüştür (Şekil 3.13).



Şekil 3.12. Kurutulup öğütülmüş yeşil ceviz kabuğu-AgNO₃ karışımı



Şekil 3.13. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktının UV-vis absorpsiyon spektrumu a) Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı b) Yeşil ceviz kabuğu ile enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül

3.8. Enkapsüle Ag Nanoparçacıkları Yüklü Biyoçar Hazırlanması

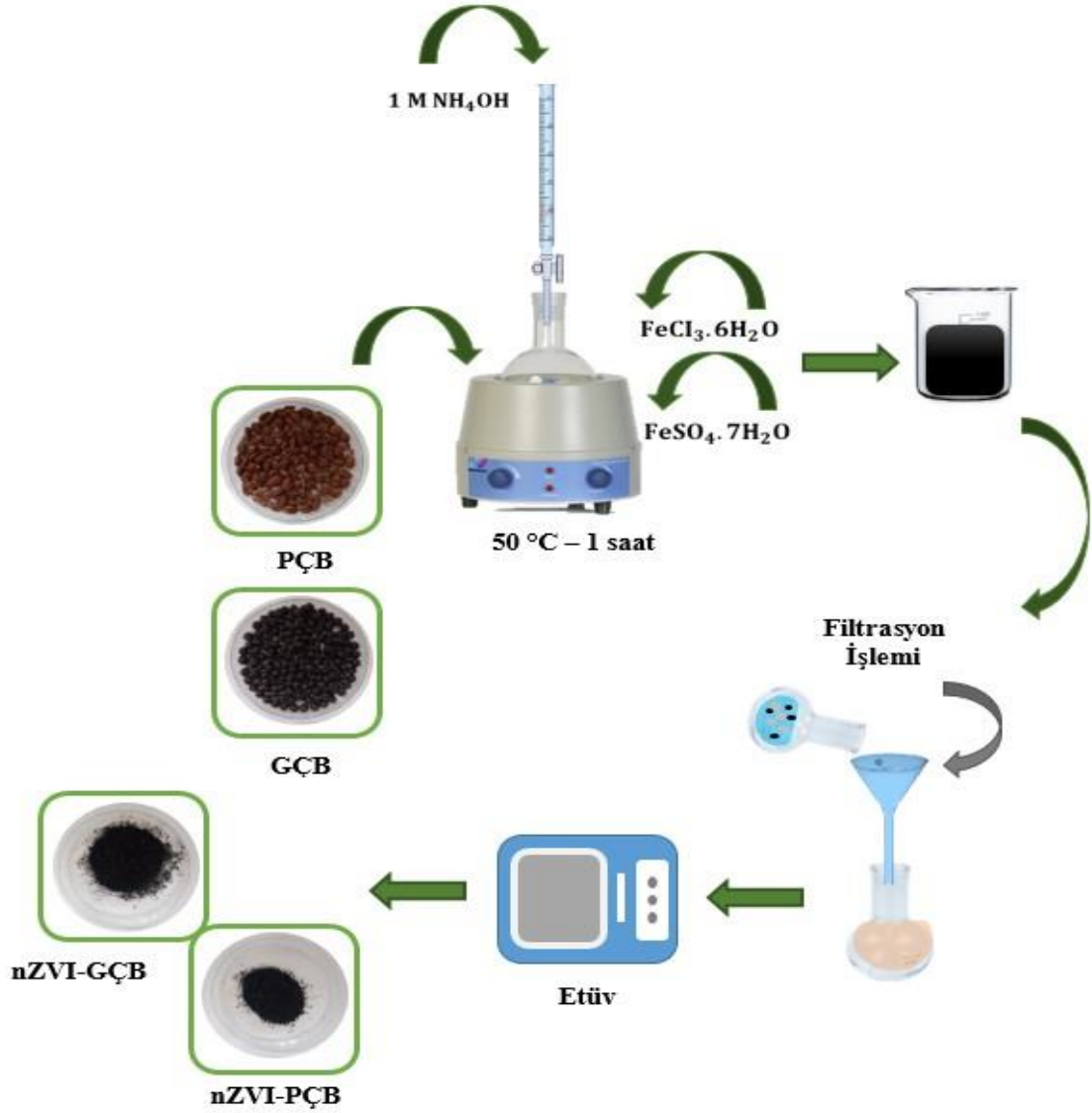
Ag nanoparçacıkları sulu çözelti ortamında indirgenme metoduyla üretilmiştir. Ag yüklü Gülibrişim çekirdeği biyoçarı (eAgNP@GÇB) ve Patlangaç çekirdeği biyoçarı (eAgNP@PÇB) elde etmek için 0,5 g tartılarak üzerine 50 ml ceviz ekstraktı ve konsantrasyonu 1 mM olan AgNO_3 çözeltisinden 250 ml eklenmiştir. Numuneler manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırılarak karanlıkta bekletilmiştir ve çözelti bir gün sonra santrifüjlenmiştir. Enkapsüle edilen gümüş nanoparçacık ile yüklenmiş olan biyoçarlar ultra saf su ile birkaç kez yıkanarak etüvde kurutma işlemi yapılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Yeşil ceviz kabuğu ekstraktı ile enkapsüle Ag nanoparçacıklar hazırlanması akış diyagramı

3.9. Manyetik Nanoparçacıkları Yüklü Biyoçar Hazırlanması

GÇB ve PÇB adsorbanları 5 g tartılarak kesikli reaktör kaplarına eklenmiştir. Bu kaplara 6 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılmış, 50 ml saf su eklenmiş ve çözeltiler orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamı 1 M NH_4OH 'ın damla damla eklenmesiyle pH 10'a ayarlanmıştır. Reaksiyon 1 saat boyunca 50°C 'de karıştırılmıştır. Elde edilen nano Fe^0 yüklü GÇ (nZVI-GÇB) ve PÇ (nZVI-PÇB)'ler filtre kâğıdı ile süzölmüş ve daha sonra kirliliklerden arındırılmak için ultra saf su ile birkaç defa yıkanmıştır. Sentezlenen biyoçarlar etüvde 24 saat 40°C 'de kurutulmuştur. (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Manyetik nanoparçacıklar yüklü biyoçar hazırlanması akış diyagramı

3.10. Biyokütle (GÇ ve PÇ), Biyoçar (GÇB ve PÇB), Enkapsüle Ag Nanoparçacık Yüklü Biyoçar (eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB) ve Fe Nanoparçacık Yüklü Biyoçar (nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB) ile MM ve MY Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

3.10.1. pH'ın boya giderimi üzerine etkisi

MM ve MY boya çözeltileri bulunan kaplar farklı pH değerlerine 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0'a 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Optimum pH etkisinin belirlenmesi için kesikli kaplar içerisine 10 ml 25 ppm MM boyası ve 50 ppm MY boyası ayrı ayrı eklenerek çözelti içerisine 0,01 g GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları sırasıyla eklenmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler santrifüj

cihazından geçirilerek, çözelti ortamında kalan boya derişimi UV-vis spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4'te gösterilmiştir.

3.10.2. Temas süresinin boya giderimi üzerine etkisi

Biyokütlelerin, biyoçarların ve nanobiyoçarların boyaları optimum adsorplama sürelerinin belirlenmesi için farklı sürelerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli kaplar içerisine 10 ml 25 ppm MM boyası ve 50 ppm MY boyası eklenerek içerisine 0,01 g GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB numuneleri ayrı ayrı eklenmiştir. Çözeltiler optimum pH değerlerine ayarlanmıştır. Belirlenen zaman aralıkları içinde (20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dk) karıştırılmıştır. Çözeltiler santrifüj cihazından geçirilerek, çözelti ortamında kalan boya derişimi UV-vis spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4'te gösterilmiştir.

3.10.3. Başlangıç konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi

Deneysel çalışmalar için başlangıçta hazırlanmış olan MM ve MY stok boya çözeltilerinden farklı derişimlerde (15, 25, 50, 75, 100, 125 ppm) 10 ml kesikli kaplar içerisine alınmıştır. 0,01 g GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları tartılarak optimum pH değerlerine ayarlanmıştır ve optimum temas süreleri boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Temas süresi bitiminde çözeltiler santrifüj cihazından geçirilerek, çözelti ortamında kalan boya derişimi UV-vis spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4'te gösterilmiştir.

3.10.4. Adsorban miktarının boya giderimi üzerine etkisi

Boya giderimi üzerinde adsorban miktarının etkisini belirlemek için biyokütlelerin, biyoçarların ve nanobiyoçarların farklı dozajları ile deneysel çalışma yapılmıştır. Kesikli kaplar içerisine 10 ml 25 ppm MM boyası ve 50 ppm MG boyası eklenerek içerisine 0,001; 0,003; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02 g GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları eklenmiştir. Çözeltiler optimum edilmiş pH değerlerine ayarlanmış ve optimum edilmiş temas süreleri boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltiler santrifüj cihazından geçirilerek,

Çözelti ortamında kalan boya derişimi UV-vis spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4’te gösterilmiştir.

3.10.5. Sıcaklığın boya giderimi üzerine etkisi

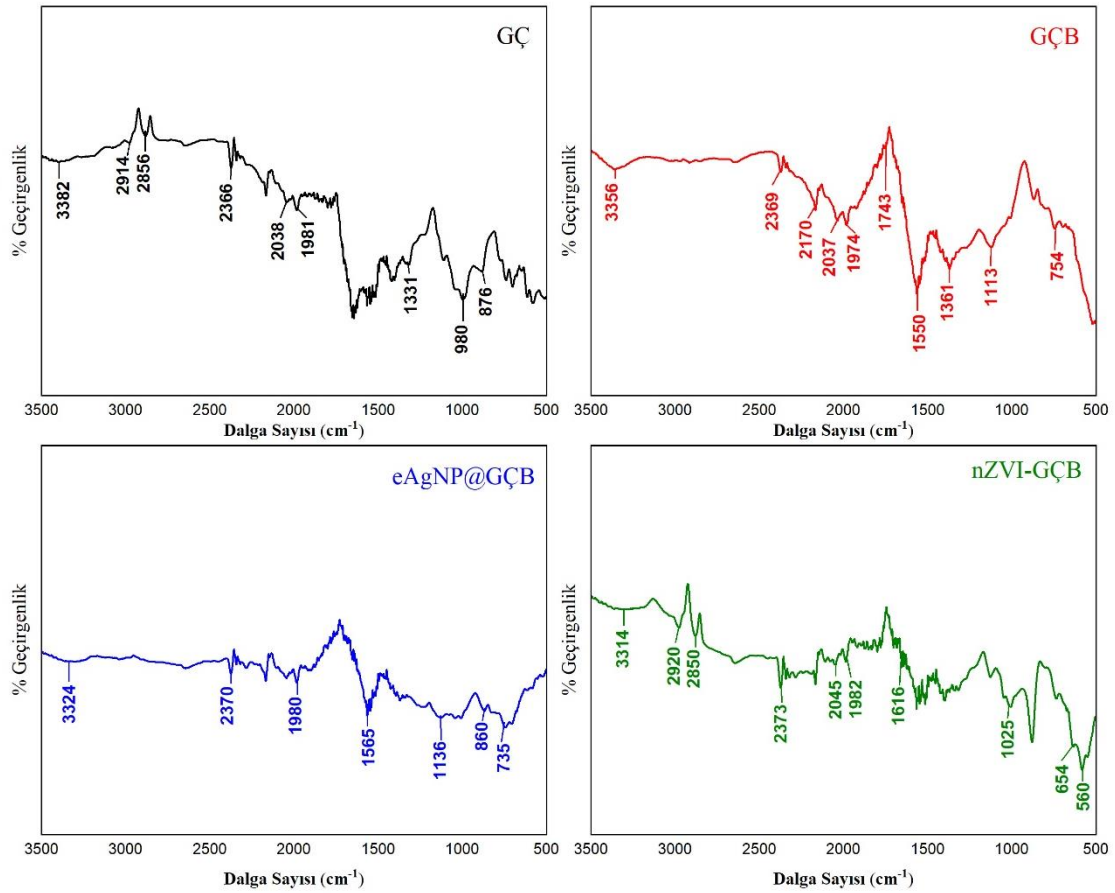
Adsorbanların optimum sıcaklık değ erlerinin belirlenmesi için kesikli kaplar içerisine 10 ml 25 ppm MM boyası ve 50 ppm MY boyası eklenerek içerisine 0,01 g G B, P B, eAgNP@G B, eAgNP@P B, nZVI-G B ve nZVI-P B adsorbanları tartılmıştır.   zelti er optimum pH değ erlerine ayarlanmıştır. MM ve MY boya   zelti eri bulunan kesikli kaplar farklı sıcaklık derecelerine (25, 35, ve 45 C) getirilmiştir. Boya   zelti eri optimize edilmiş temas sürelerince karıştırılmıştır.   zelti er santrifüj cihazından geçirilerek, çözelti ortamında kalan boya derişimi UV-vis spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4’te gösterilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

4.1.1 FTIR analizleri

Adsorbanların karakteristik fonksiyonel gruplarının türü ve içeriğini belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.1.'de GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB ve nZVI-GÇB adsorbanları FTIR spektrumları gösterilmektedir.

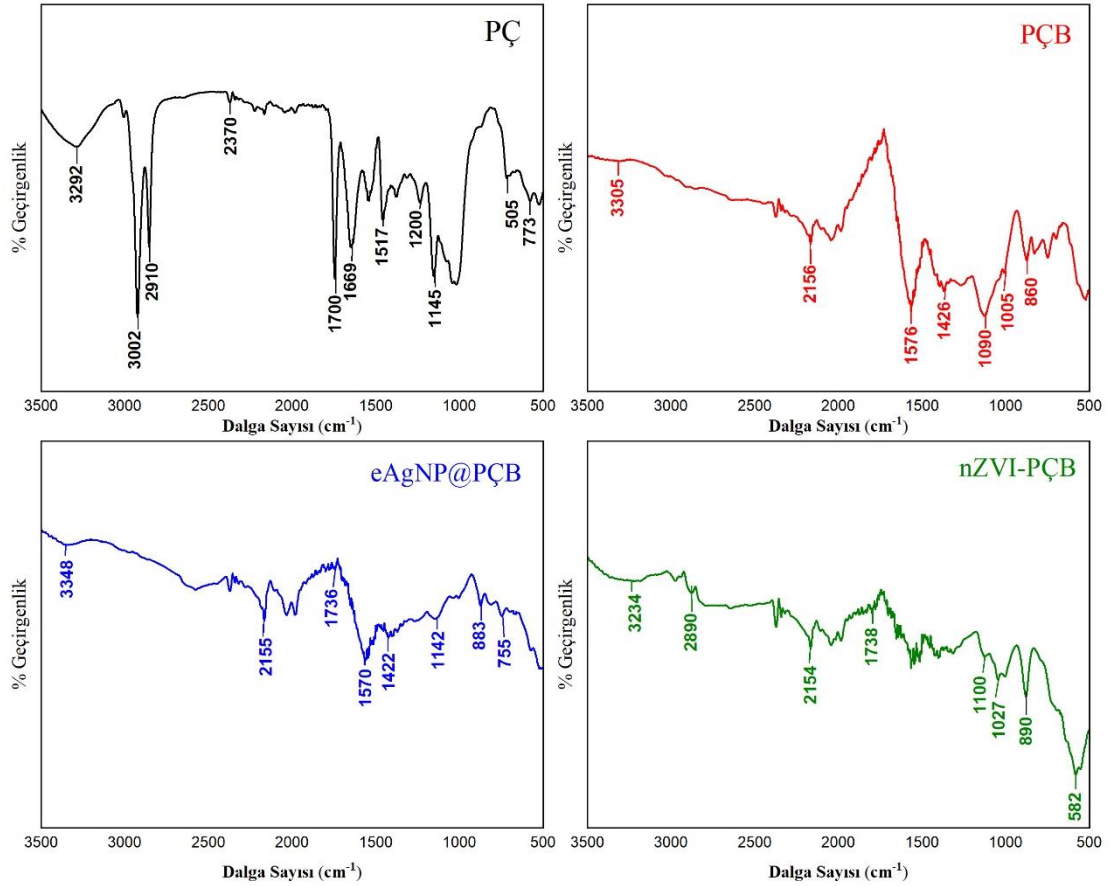


Şekil 4.1. GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB ve nZVI-GÇB adsorbanlarının FTIR spektrumları

GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB ve nZVI-GÇB adsorbanlarında bulunan 3300–3500 cm^{-1} civarında bulunan pikler, –OH ve –NH gruplarının gerilme titreşimiyle ilişkilidir (Taheri ve ark., 2021). GÇB adsorban yüzeyinde hidroksil grubu (-OH) gibi bazı oksijen içeren gruplar tespit edilmiştir. GÇB spektrumunda 1550 cm^{-1} 'de O–H gerilme titreşimi için bir spektral bant bulunmuştur ve bu bant, eAgNP@GÇB adsorbanının FTIR spektrumunda 1565 cm^{-1} 'de daha düşük yoğunluklu bir dalga sayısına kaymıştır. Bu kaymanın sebebi GÇB adsorbanının fito-bileşenlerinin varlığını göstermesidir. Bu durum oksitlendikten sonra yapısındaki (flavonoidler, alkoloidler, seramidler, fenolik glikozitler

ve steroidler gibi) OH fonksiyonel grupları içeren ve biyoçarın yüzeyinde gümüş iyonlarının AgNP'lere indirgenmesiyle sonuçlanmasının sebebidir (Li ve Yang, 2020). Spektrumlarda 1820 ile 2380 cm^{-1} arasındaki diğer aromatik esneme piklerinin, selüloz ve hemiselüloz gibi tam olarak pirolize edilmemiş hammaddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. GÇB spektrumu, karboksilik ve lakton gruplarındaki C-O bağlarının titreşimlerine ve aromatik halkalarda (~ 1550 ve 1743 cm^{-1}) bulunan C-C gruplarının gerilmesine atfedilebilecek bantları içermektedir (Tomczyk ve ark., 2020). GÇ adsorbanında 876 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 1331 cm^{-1} 'de bulunan ve eAgNP@GÇB adsorbanında 735 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 1136 cm^{-1} 'de bulunan pikler parmak izi bölgesine ait piklerdir (Beşergil, 2015). GÇB'de 1000 ile 1300 cm^{-1} arasında değişen pikler çoğunlukla alkollerin ve karboksilik asitlerin yapısındaki C-O gruplarının gerilme titreşimini göstermektedir. 1361 cm^{-1} düzeyindeki tepe noktası, karboksilat grubunun (-COO-) gerilmesiyle oluşmaktadır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2015). GÇB yapısında 754 cm^{-1} 'de bir pik bulunmaktadır, fenoliklerin ve hidrokarbonların CH gerilmesi ile bu piki oluşturduğu düşünülmektedir (Shaikh ve ark., 2022).

nZVI-GÇB spektrumunda 654 ve 560 cm^{-1} 'deki bantlar Fe-O titreşim bağlarını göstermektedir ve Fe bileşenlerinin varlığını doğrulamaktadır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021). FTIR spektrumu, nZVI-GÇB'lerin genellikle lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluştuğunu, alkolik ve karboksilik gruplar gibi fonksiyonel gruplar içerdiğini gösterir. Bu gruplar MM ve MY boyalarının kompleksleşme reaksiyonları ile ilgili olabilir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021). Demir yüklü adsorbanlarda genel olarak fonksiyonel gruplar özellikle -OH grubu (3418 cm^{-1}); 1640 cm^{-1} civarında CO ve 1080 cm^{-1} civarına uzanan Si-O-Si ve -C-O-H gruplarıdır (Agarwal ve ark., 2016). GÇ ve nZVI-GÇB adsorbanlarında 2850 ve 2920 cm^{-1} civarında görülen pikler şiddet derecesi kuvvetli olan C-H bağı alkanlara atfedilebilir (Beşergil, 2015). nZVI-GÇB adsorban spektrumunda 1025 cm^{-1} 'de bulunan pik C-O-C ve C-O gruplarının titreşimleri ile oluşmaktadır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2017). -COOH fonksiyonel grubu, 1616 cm^{-1} 'de gerilim titreşiminin güçlü zirvesini göstermektedir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021).



Şekil 4.2. PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının FTIR spektrumları

Şekil 4.2.'de PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları FTIR spektrumları gösterilmektedir. Adsorbanlarda yüksek dalga boylarında bant veren (3600–3000 cm^{-1}) -OH ve C-O fonksiyonel grupları selülozlardan kaynaklanırken, hemiselülozlar (1700 cm^{-1}) daha yüksek oranda C=O titreşimlerinde bant vermektedirler (Yang ve ark., 2007).

PÇ, FTIR spektrumu incelendiğinde, 3000–3330 cm^{-1} arasında bulunan geniş bant O-H gruplarının gerilme titreşimlerini, 2950 cm^{-1} civarında bulunan alifatik ve aromatik gerilme titreşimlerini, 1680 cm^{-1} civarında bulunan bant karbonil grubunu temsil edebilir (Ardejani ve ark., 2008). 2370 cm^{-1} 'de bulunan pik orta derecede kuvvetli şekilde tanımlanabilir. 1517 cm^{-1} 'de bulunan pik NO₂ bağı nitro bileşiklerine ait kuvvetli bağlardır (Beşergil, 2015). 1500-1800 cm^{-1} pikleri arasında görülen bölge çift bağ bölgesi olarak adlandırılmaktadır. 900-400 cm^{-1} arasındaki bölgede bulunan pikler aromatik C-H ve C-C esneme bağları şeklinde tanımlanabilir (Yang ve ark., 2007). PÇ adsorbanı FTIR spektrumunda 773 ve 505 cm^{-1} pikleri aromatik C-H ve C-C esneme bağlarına karşılık gelmektedir.

PÇB ve nZVI-PÇB adsorbanında 1741 cm^{-1} civarında görülen pikler C=O bağlarının titreşim pikleridir. Fe-O bağının titreşim zirvesinin 582 cm^{-1} 'de görülür ve demir oksitlerin varlığına atfedilir, bu pikler manyetik biyoçarların başarılı sentezini dolaylı olarak doğrular (Yi ve ark., 2020). nZVI-PÇB adsorbanında 582 cm^{-1} 'de görülen pik Fe bileşenlerinin varlığını doğrulamaktadır ve 890 cm^{-1} 'de bulunan pik parmak izi bölgesine aittir.

PÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının her ikisinde de 1600 cm^{-1} civarındaki pikler, aynı fito-bileşenlere atfedilen aromatik C=O halkası gerilmesine atanmıştır. 1430 cm^{-1} yakınındaki zirveler muhtemelen aromatik C-O halkası gerilmesinden kaynaklanmaktadır. PÇB 1090 cm^{-1} 'deki pik noktası C-O gerilme titreşimine atfedilir. PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarında bulunan 2155 cm^{-1} piki, nZVI-PÇB adsorbanında bulunan 2154 cm^{-1} ve 2890 cm^{-1} pikleri $\text{C}\equiv\text{C}$ grubu alkin bileşiğine aittir. eAgNP@PÇB 883 cm^{-1} ve 755 cm^{-1} pikleri parmak izi bölgesi pikleridir (Beşergil, 2015). Aromatik halkadaki =C-H'nin düzlem dışı bükülmesi nedeniyle 860 cm^{-1} 'de küçük bir pik vardır (Yao ve ark., 2020). Ayrıca, 1000 ila 1200 cm^{-1} arasındaki diğer aromatik esneme piklerinin, selüloz ve hemiselüloz gibi tam olarak pirolize edilmemiş PÇ hammaddesinden kaynaklanmaktadır (Eltaweil ve ark., 2022). 1142 cm^{-1} de bulunan pik C-H deformasyon titreşimine aittir. nZVI-PÇB'de bulunan 1027 - 1100 cm^{-1} 'deki pikler, C-O-C ve C-O gruplarının titreşimleri ile oluşmaktadır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2017).

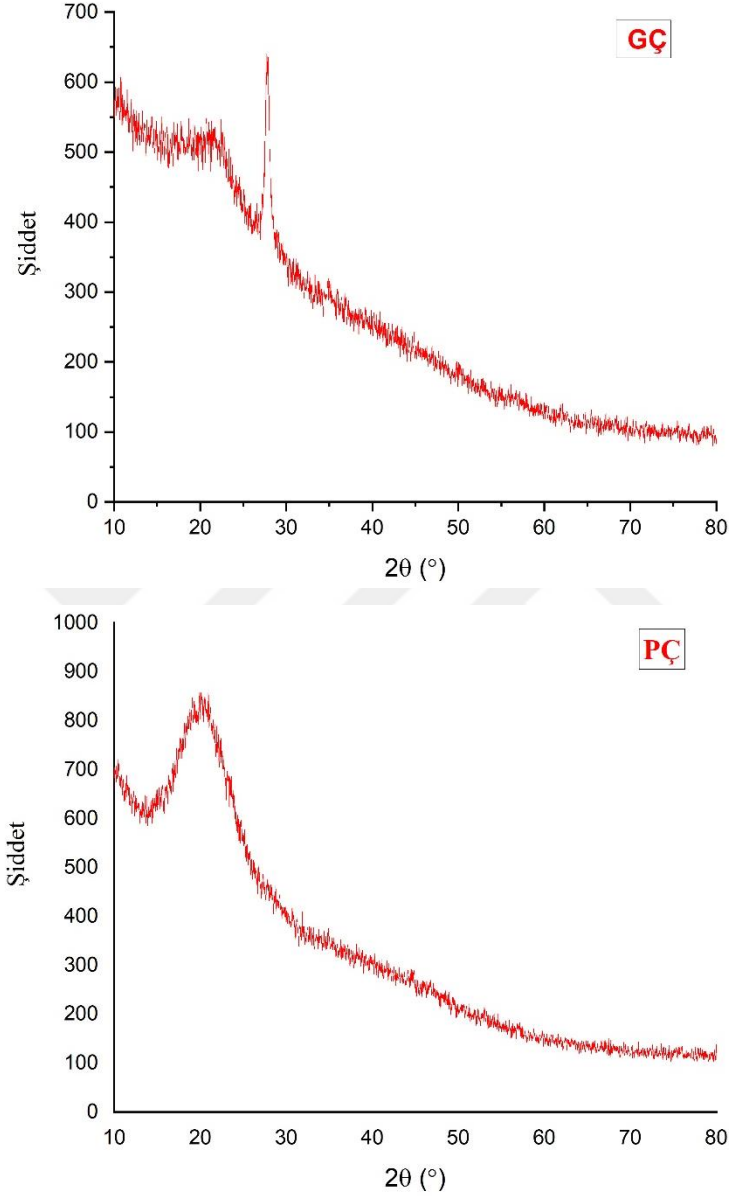
Sonuç olarak, FTIR piklerinin karakterizasyonu sonuçları, atık biyokütlelerin, su ortamından katyonik boyaların biyosorpsiyon sürecine dâhil olabilecek çok sayıda fonksiyonel gruba sahip olduğunu göstermektedir. Çok sayıda organik aktif grubun (-OH, -CO, -COOH, C=O ve -CH gibi) varlığı, boyaların adsorpsiyonuna kuvvetli bir şekilde katkıda bulunmaktadır.

4.1.2. XRD analizleri

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının kristalliliğini belirlemek için yapılmıştır. Bu malzemelerin faz yapılarını değerlendirmek ve belirlemek amacıyla adsorbanların X-ışını kırınım modelleri şekiller ile gösterilmiştir.

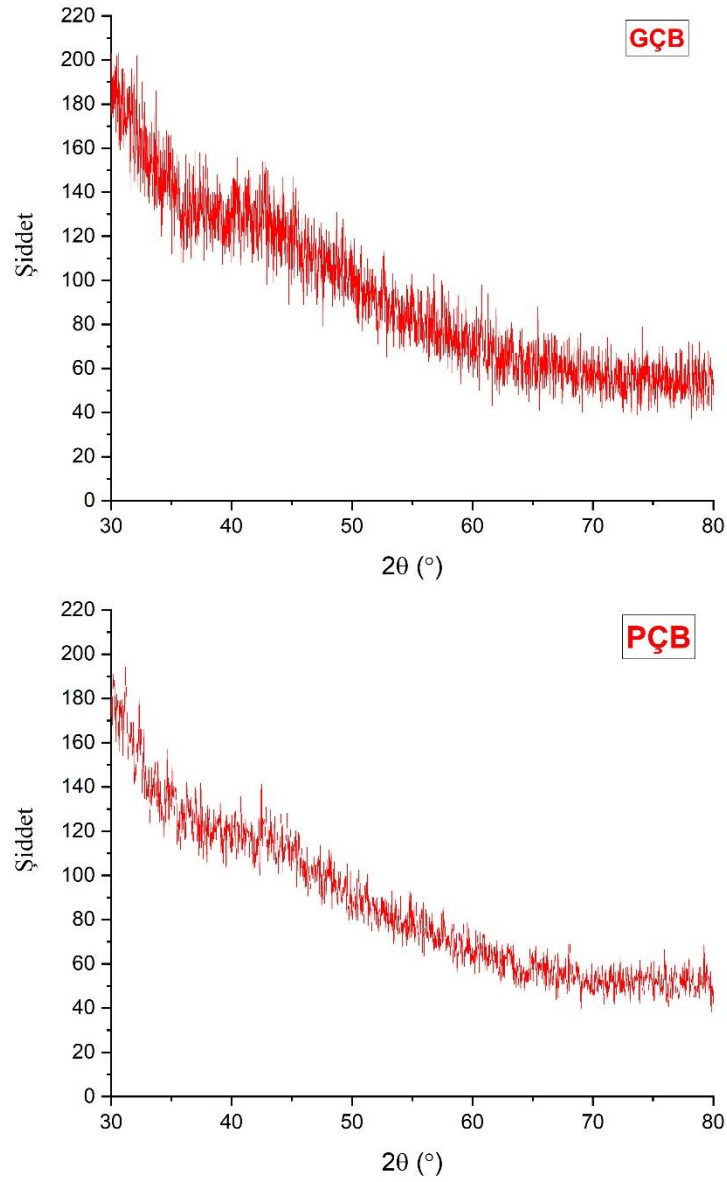
Şekil 4.3.'e göre GÇ ve PÇ adsorbanlarında esas olarak biyokütle bileşiminden (lignin ve hemiselüloz) dolayı tipik bir amorf yapıya işaret eden tepe noktaları vardır (Albanio ve ark., 2021). Bu tepe noktaları GÇ için $2\theta = 21,1^\circ$ ve PÇ için $2\theta = 20,4^\circ$

civarında görülmektedir. GÇ ve PÇ adsorbanlarının grafiklerinde başka belirgin tepe noktaları olmadığı için amorf yapı özelliği gösterir (Eltaweil ve ark., 2020). GÇ adsorbanında $2\theta=27,2^\circ$ verdiği keskin pik ise muhtemelen organik maddeye atfedilir.



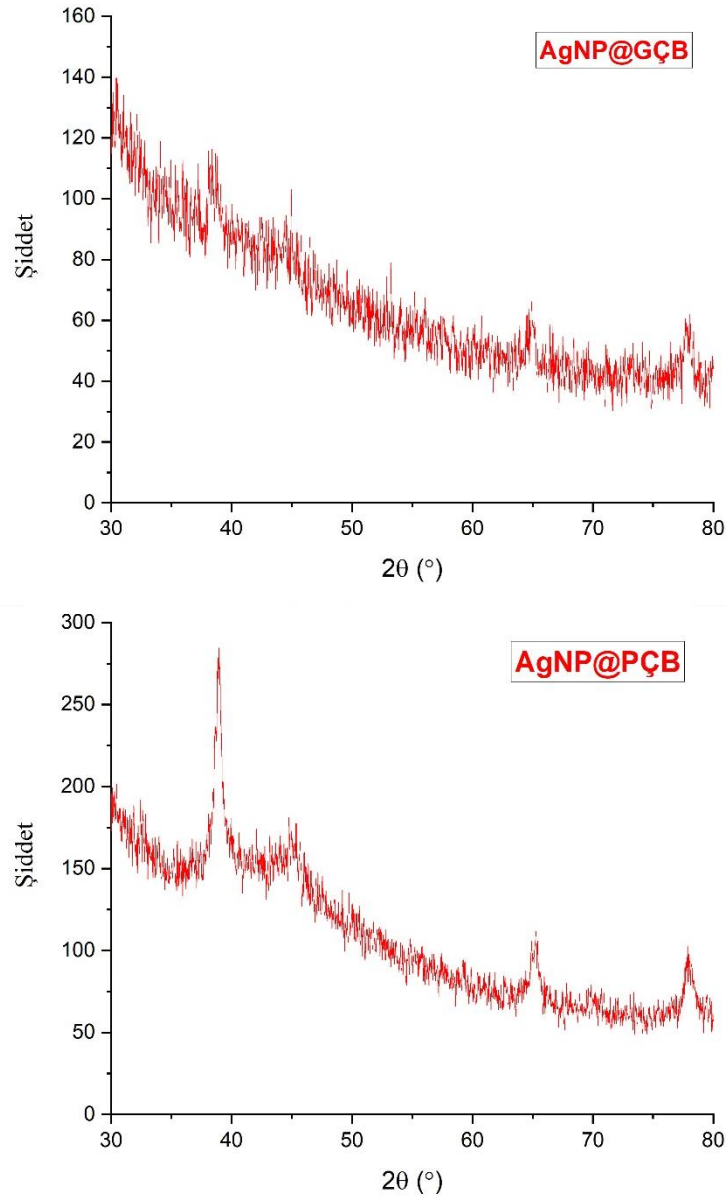
Şekil 4.3. GÇ ve PÇ adsorbanlarının XRD spektrumları

Şekil 4.4.'e göre biyoçarların kristalliliğini gösteren güçlü ve dar XRD zirveleri bulunmaktadır. GÇB XRD grafiğinde $2\theta=36,9^\circ$ tepe noktası CaO varlığını gösteren zirve, $2\theta=41,9^\circ$, $60,4^\circ$, $64,9^\circ$ tepe noktaları CaCO_3 'ün varlığını gösteren zirvelerdir. PÇB XRD grafiğinde $2\theta= 47,5^\circ$ ve $64,9^\circ$ tepe noktaları CaO varlığını gösteren zirveler, $2\theta=43,1^\circ$ ve $57,0^\circ$ tepe noktaları CaCO_3 'ün varlığını gösteren zirvelerdir (Hung ve ark., 2021).



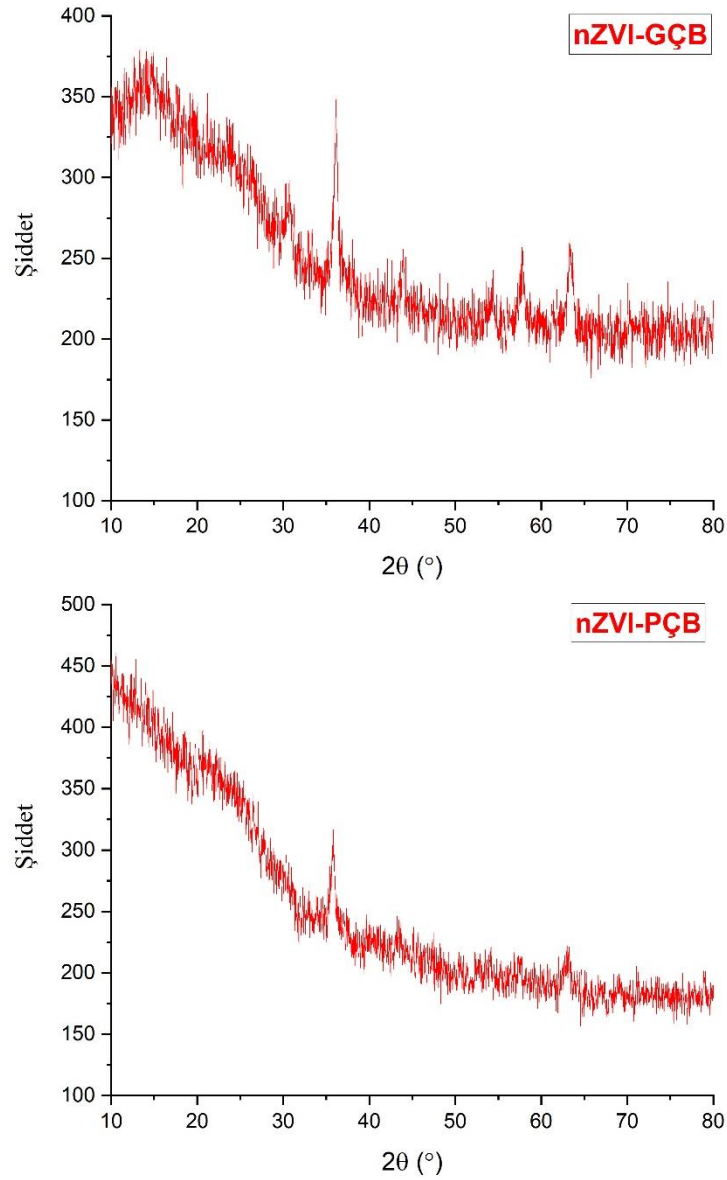
Şekil 4.4. GÇB ve PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları

eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB nanokompozitlerinin X-ışını kırınımı zirveleri Şekil 4.5.'te gösterilmektedir. Nanokompozitlerde Ag elementi yüklü olduğunu gösteren $2\theta=38,1^\circ$, $44,3^\circ$, $64,5^\circ$ ve $77,3^\circ$ tepe noktaları bulunmaktadır. Ekstraktın sentezlediği gümüş nanopartiküller, XRD sonuçlarına göre gözlenebilen kristal yapıya sahiptir (Taheri ve ark., 2021). eAgNP@PÇB nanokompozitinde Ag yüklü biyokütlenin XRD modelinde $2\theta=38,7^\circ$ tepe noktasında önemsiz bir kırınım zirvesi bulunur; bu, biyokütle üzerindeki Ag^+ 'nın kısmen Ag^0 türüne indirgendiğini gösterir (Liu ve ark., 2016).



Şekil 4.5. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları

nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB nanokompozitlerinin X-ışını kırınımı zirveleri Şekil 4.6.'da gösterilmektedir. Nanokompozitlerde $2\theta=30,2^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $53,7^\circ$, $57,2^\circ$, $62,7^\circ$ ve $74,3^\circ$ tepe noktaları bulunmaktadır. Bunlar Fe_3O_4 'ün karakteristik pikleri olup, ana kristalin fazın manyetit olduğunu ve Fe_3O_4 'ün adsorbanlara başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2023). PÇB için $2\theta=24^\circ$ 'deki geniş tepe, amorf karbonun tipik bir kırınım modelini temsil eder. Demir yüklü nanokompozitler esas olarak CaCO_3 ve grafit karbon içerir. Demir nanopartiküllerinin çok yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu ve ısı işlemleri sırasında grafitleşmeyi önemli ölçüde teşvik ettiği rapor edilmektedir (Gao ve ark., 2021).



Şekil 4.6. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının XRD spektrumları

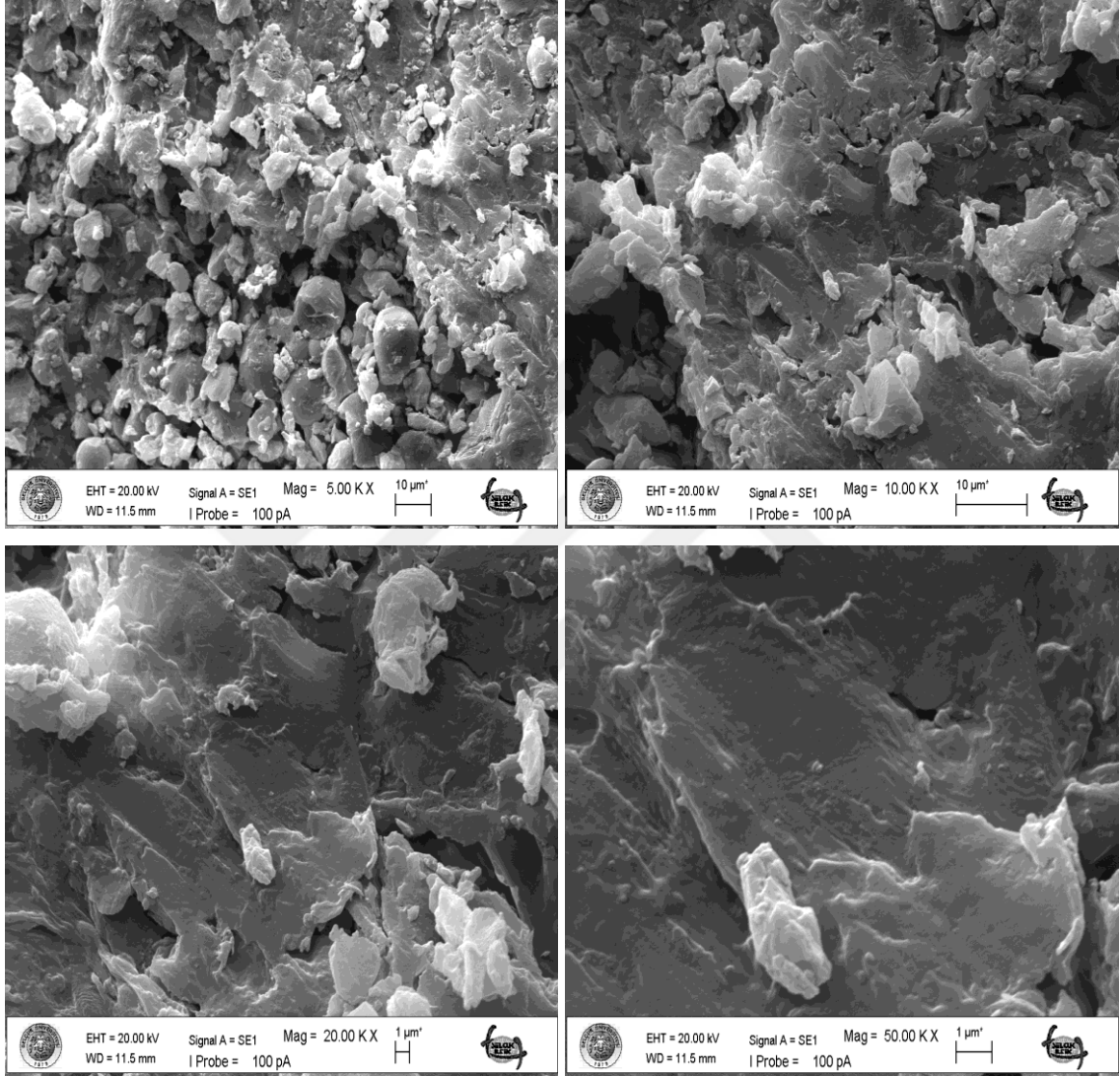
4.1.3. SEM analizleri

Bu çalışma kapsamında yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılan biyokütlelerin, biyoçarların ve nanokompozitlerin yüzeylerinin topografik görüntülerinin alınması ve morfolojik değişimlerini incelemek için SEM analizleri yapılmıştır.

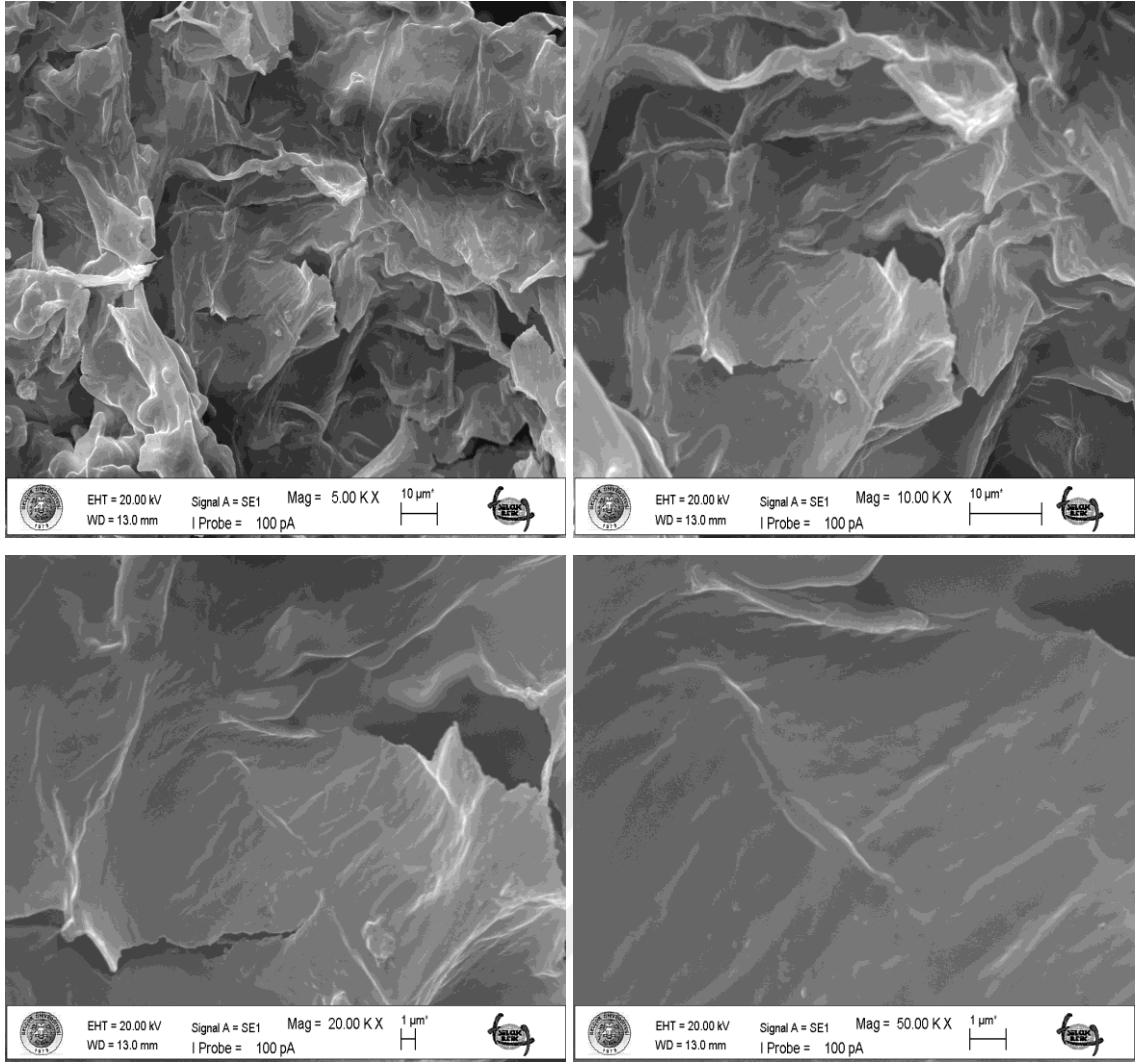
4.1.3.1. GÇ ve PÇ SEM analizi

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de GÇ ve PÇ biyokütlelerine ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. Parçacık yüzeylerinin morfolojik özelliklerini ve elementel bileşimini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. 1-10 μm oran aralığında

incelenen GÇ ve PÇ biyokütlelerinin düz katmanlardan oluştuğu ve gözenekliliğin az olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon için kullanılan biyokütlelerin gözenekli olması istenilen bir durumdur çünkü daha fazla sayıda adsorpsiyon aktif bölgesi sağlayarak boyanın adsorpsiyonunun daha fazla olması istenir.



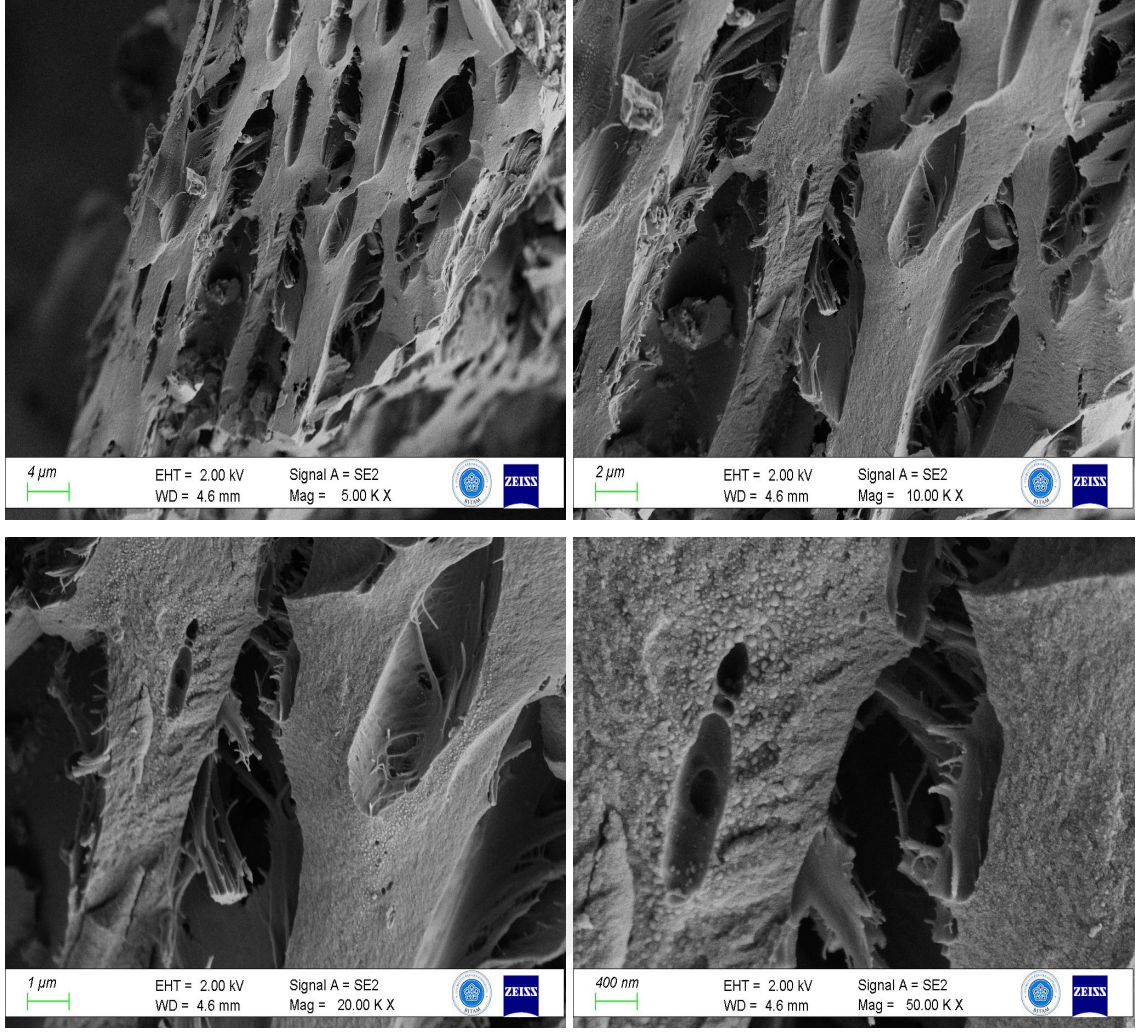
Şekil 4.7. GÇ adsorbanının SEM görüntüleri



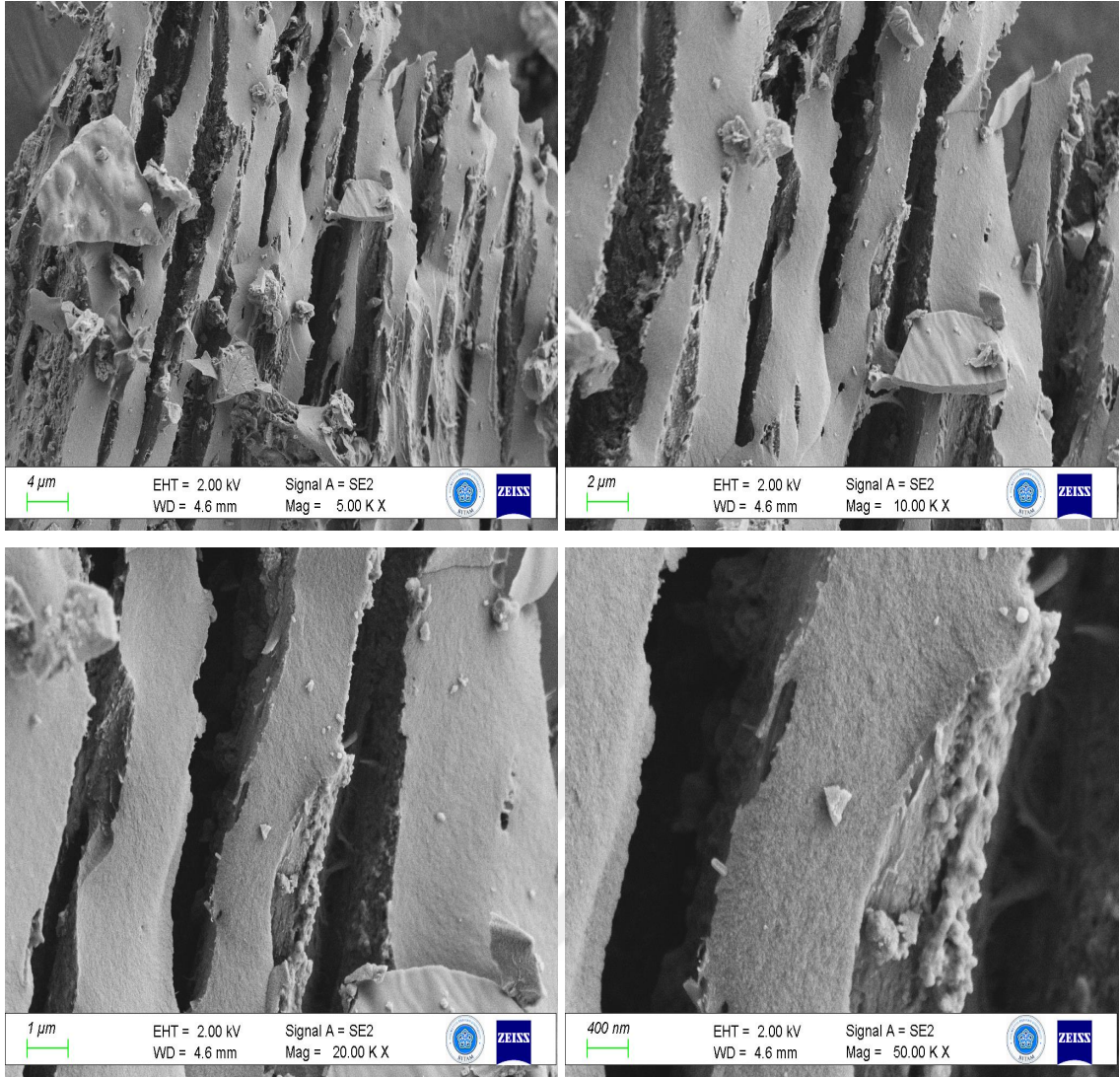
Şekil 4.8. PÇ adsorbanının SEM görüntüleri

4.1.3.2. GÇB ve PÇB SEM analizi

Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da GÇB ve PÇB biyoçarlarına ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. Parçacık yüzeylerinin morfolojik özelliklerini ve elementel bileşimini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Farklı büyütme oranlarında incelenen GÇB ve PÇB biyokütlelerinin piroliz işleminden sonra uçucu maddeyi serbest bırakarak ve lignin içeriği değişerek gözenekler oluşturduğu tespit edilmiştir. Piroliz yöntemi ile üretilen GÇB ve PÇB adsorbanlarında gözenekler ve boşluklar daha fazla gözlemlenebilmektedir. Bu işlemten sonra elverişli gözenek yapısını kazandıkları ve öncesinde olan gözeneklerin çok az bulunduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, biyoçarların ana bileşeninin karbon yapıda olması ve biyokütle hallerinde içerisinde bulunan selüloz, lignin ve organik maddelerin yüksek piroliz sıcaklıklarında bozunduğunu doğrulamaktadır.



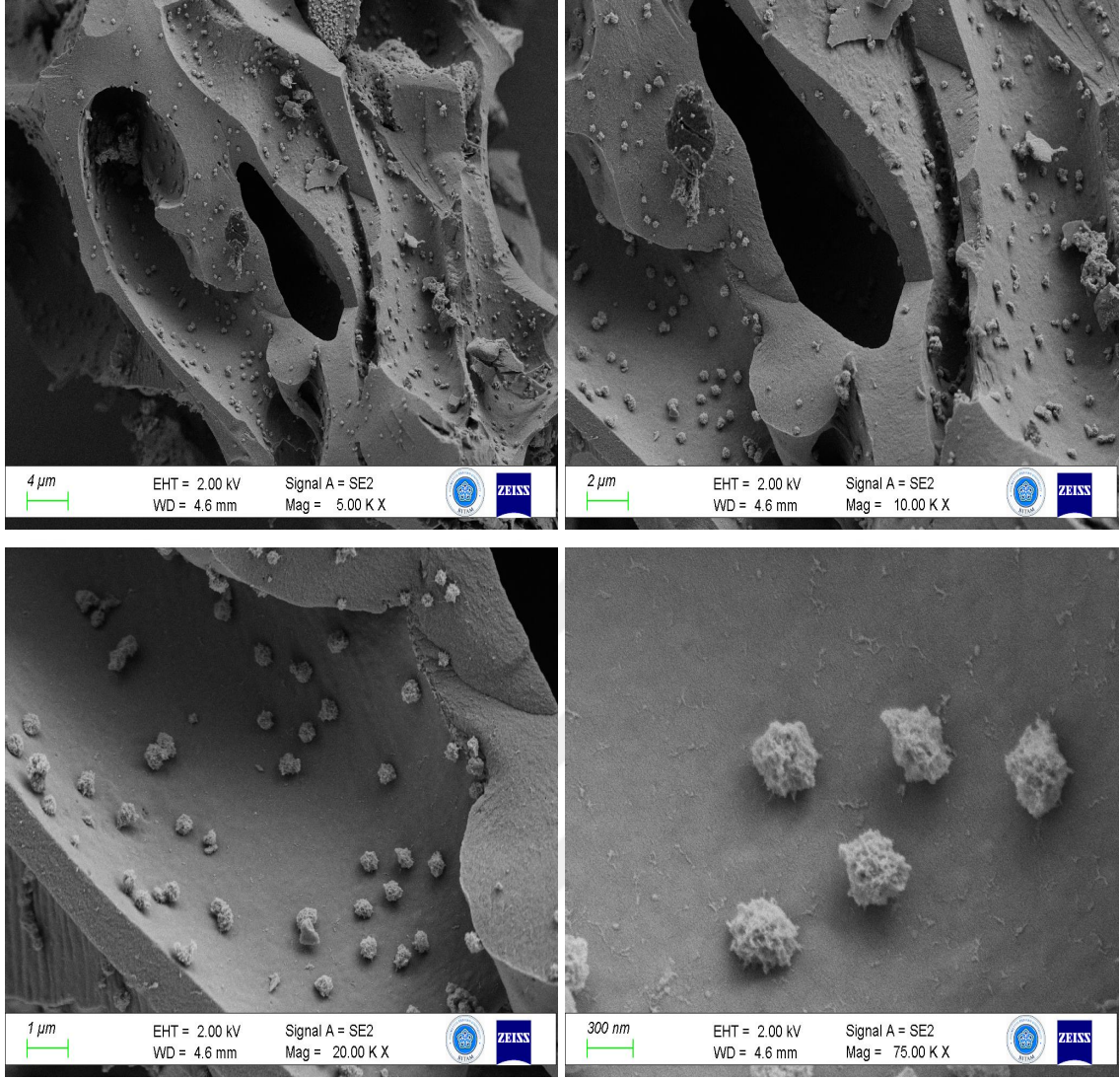
Şekil 4.9. GÇB adsorbanının SEM görüntüleri



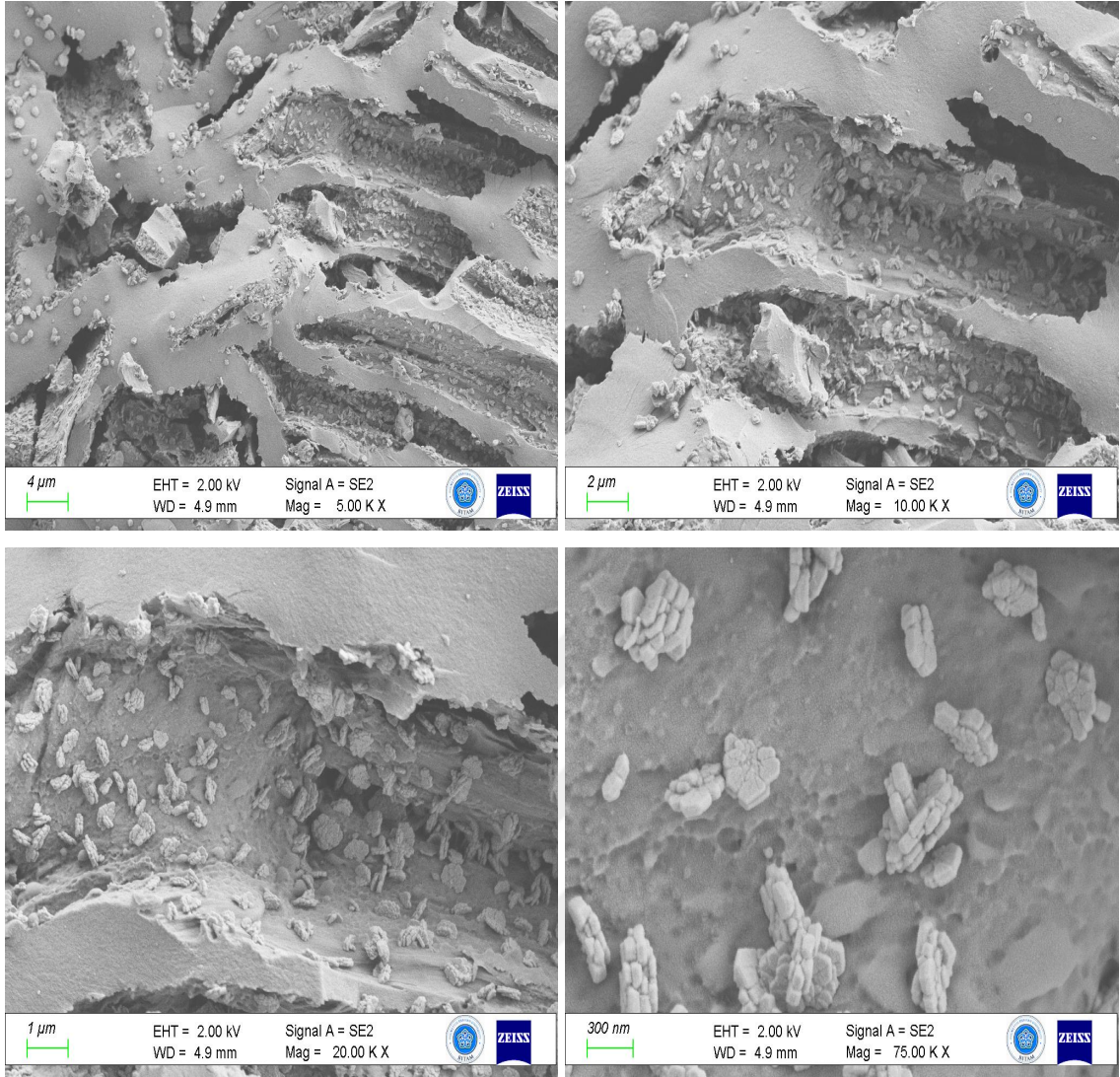
Şekil 4.10. PCB adsorbanının SEM görüntüleri

4.1.3.3. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PCB SEM analizi

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de eAgNP@GÇB ve eAgNP@PCB ait elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Parçacık yüzeylerinin morfolojik özelliklerini ve elementel bileşimini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Belirlenen büyütme oranlarında GÇB ve PCB'nin farklı şekil ve boyutlarda mikro gözenekli yapılar sahip olduğu görülmektedir. Şekillerde yüzeyin görüntüsü ve gözenekleri belirgin şekilde görülmektedir. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PCB yüzeyinde gümüş-nano parçacıkların bazı bölgelerde biraraya gelerek topaklandığı görülmüştür. Gümüş ilavesinden sonra küresel şekilde benzer gümüş nanoparçacıkları eAgNP@GÇB ve eAgNP@PCB yüzeyinde mevcuttur. Bu gümüş-nano elementlerin düzgün dağılımını ve enkapsüle gümüş biyoçar nanokompozitin oluşumunu gösterir.



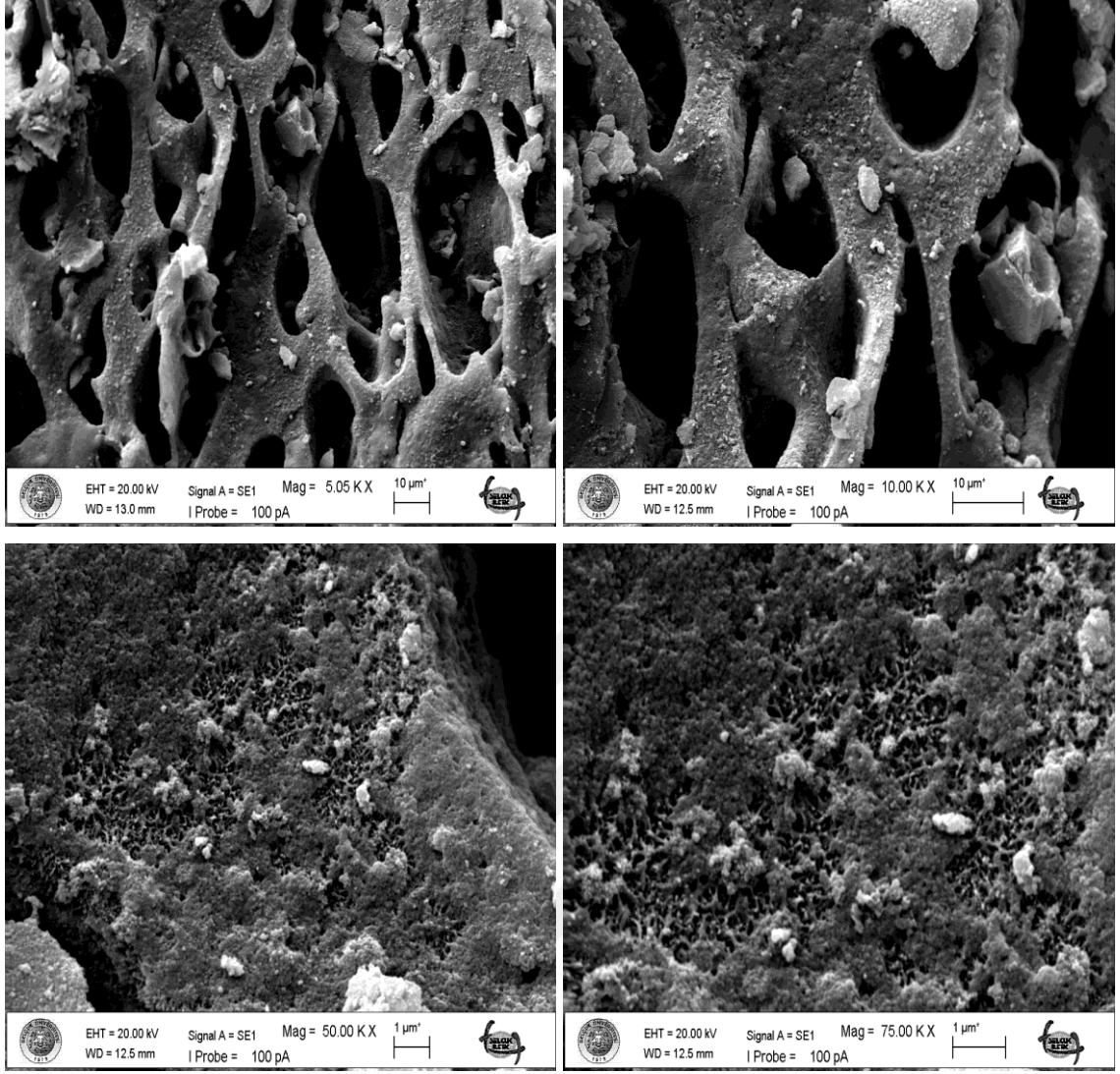
Şekil 4.11. eAgNP@GÇB adsorbanının SEM görüntüleri



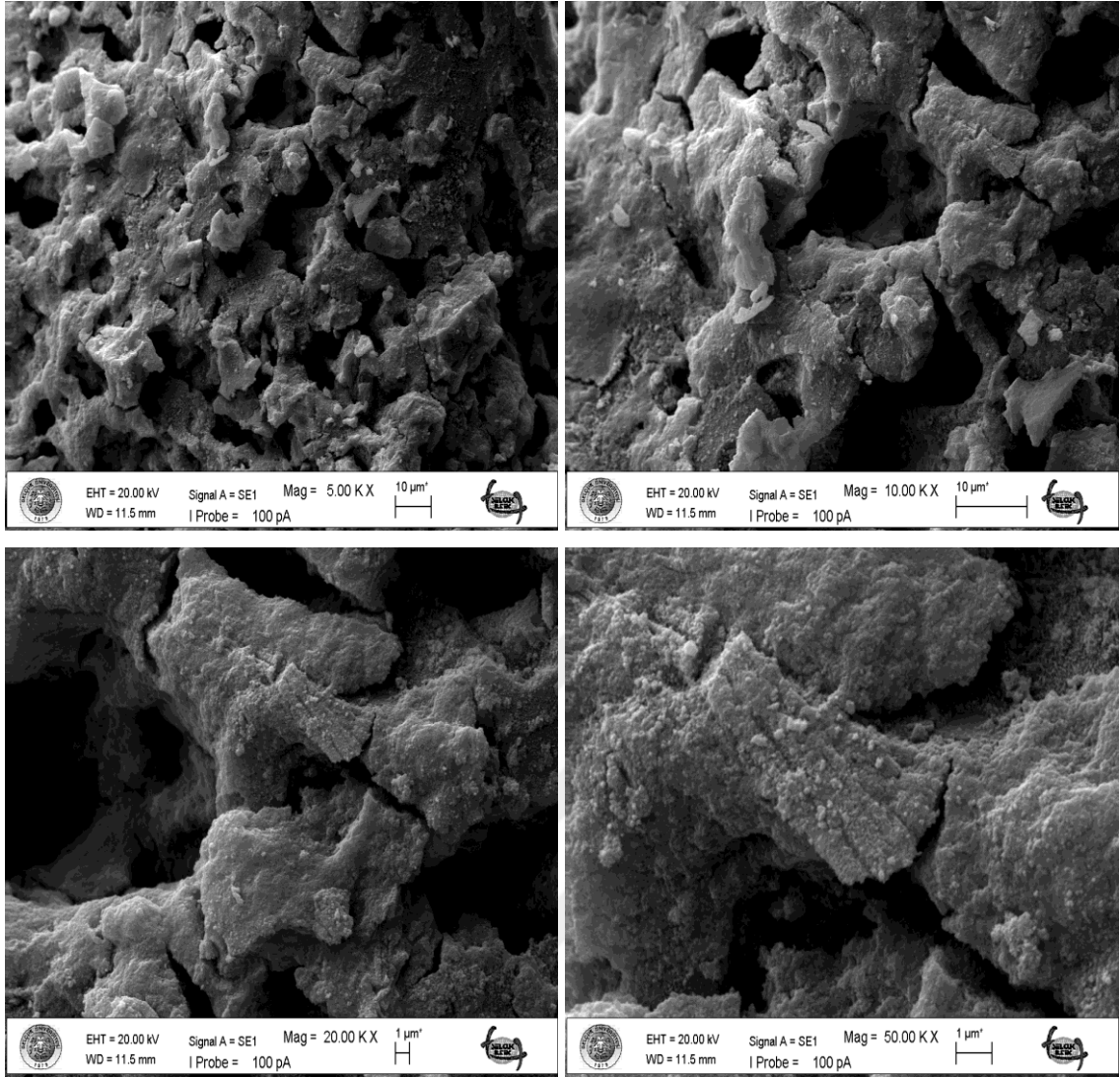
Şekil 4.12. eAgNP@PCB adsorbanının SEM görüntüleri

4.1.3.4. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB SEM analizi

Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.’te nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB nanokompozitlerine ait elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Parçacık yüzeylerinin morfolojik özelliklerini ve elementel bileşimini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. 1-10 µm oran aralığında incelenen nanokompozitlerin yüzeyleri pürüzlü ve bazı boşlukları iç içe geçmiştir. Nanokompozitlerin yüzeyinde düzensiz kıvrımlar ve eşit olmayan şekilde dağılmış gözenekler vardır. nZVI iyonlarının piroliz sırasında biyoçar bünyesine girmesi yalnızca manyetik GÇB ve PÇB’ye Fe^0 iyonları sağlamakla kalmayıp aynı zamanda biyoçarın karbon yapısını da değiştirdiğini göstermektedir (Gao ve ark., 2021).



Şekil 4.13. nZVI-GÇB adsorbanının SEM görüntüleri



Şekil 4.14. nZVI-PCB adsorbanının SEM görüntüleri

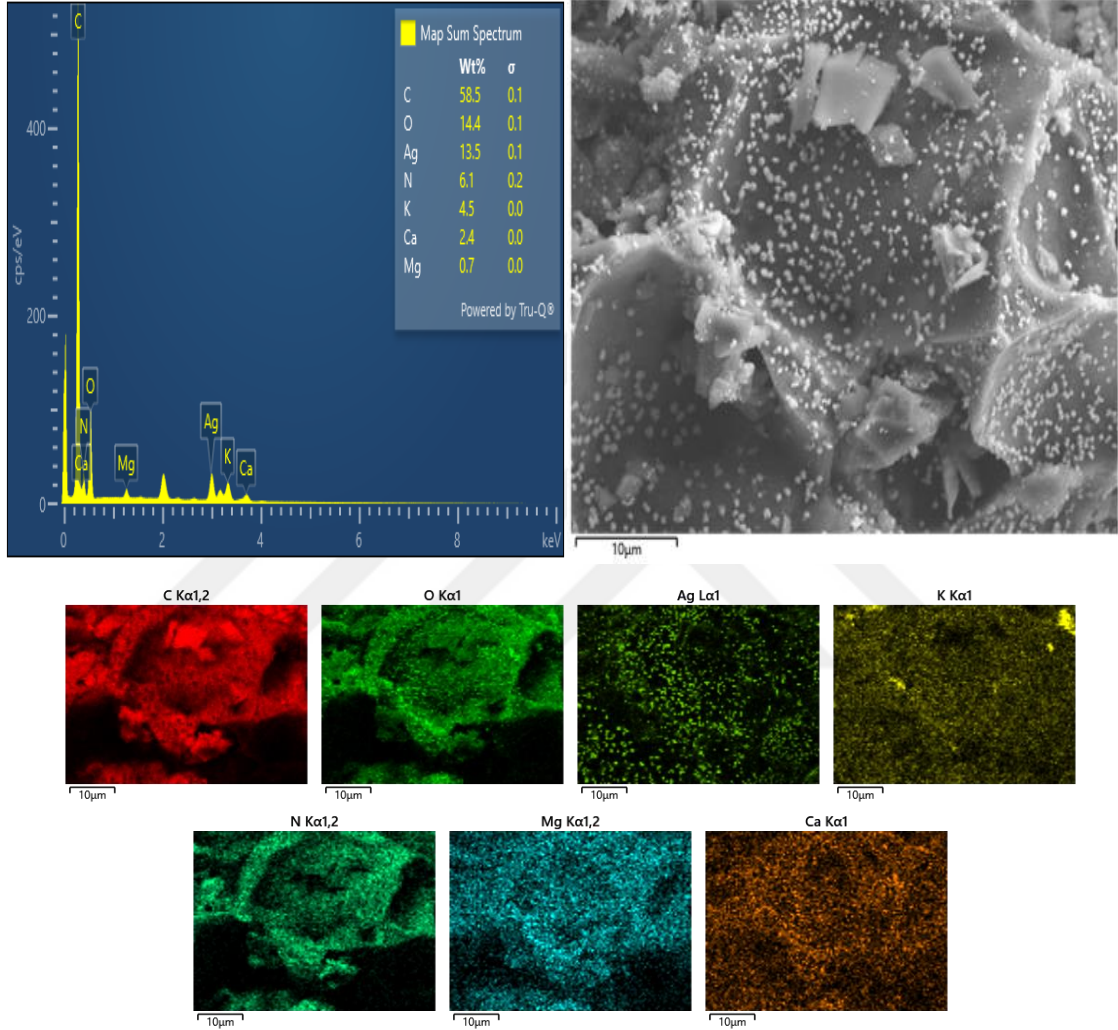
4.1.4. EDX analizleri

Bu deneysel çalışmada adsorban olarak kullanılan biyokütlelerin, biyoçarların ve nanokompozitlerin elementel kompozisyonlarını tanımlamak için yapılan EDX analizi ile % elementel değerleri belirlenmiştir.

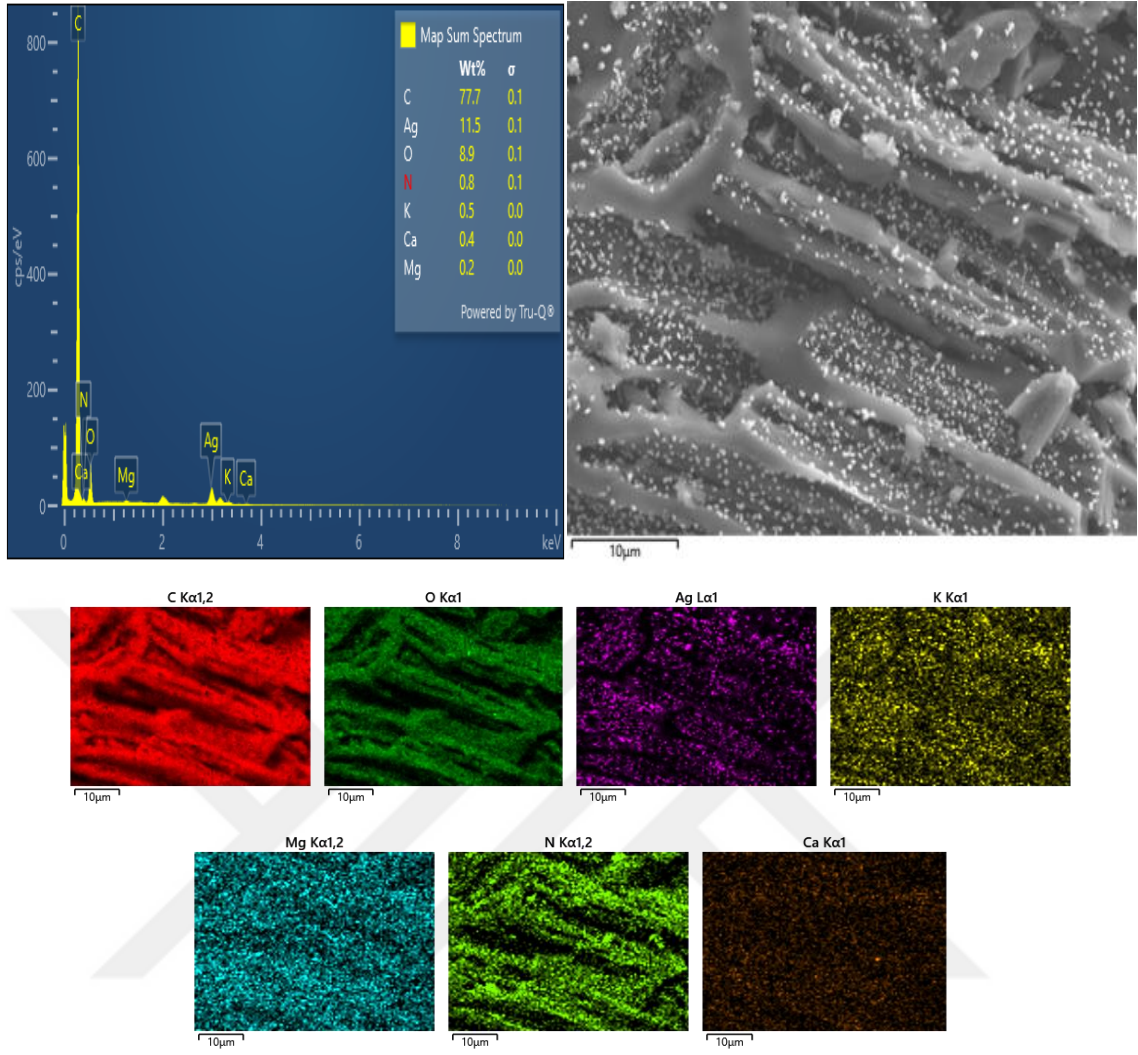
4.1.4.1. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB EDX analizi

Analiz sonuçlarına göre eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB nanokompozitlerinde Ag elementi başarılı şekilde katkılanmıştır. EDX spektrumu, biyoçar malzemeleri için ana bileşenler olarak öngörülen C ve O elementlerinden oluşur (Saravanan ve ark., 2021). Nanokompozitlerin ana bileşenleri olarak kabul edilen çeşitli elementler de değişen miktarlarda bulunmuştur; bunlar arasında N, K, Ca ve Mg elementleri de yer almaktadır. Şekil 4.15.'de eAgNP@GÇB ve Şekil 4.16.'da eAgNP@PÇB nanokompozitlerinde

bulunan tüm elementlerin EDX spektrumları gösterilmektedir. Şekil 4.15, %58,5 C, %14,4 O, %13,5 Ag, %6,1 N, %4,5 K, %2,4 Ca ve az miktarda Mg (%0,7) elementi bulunan eAgNP@GÇB biyoçarı için yüzey kimyasal bileşimini göstermektedir. Şekil 4.16, %77,7 C, %8,9 O, %11,5 Ag, %0,8 N, %0,5 K, %0,4 Ca ve az miktarda Mg (%0,2) elementi bulunan eAgNP@PÇB biyoçarı yüzey kimyasal bileşimini göstermektedir.



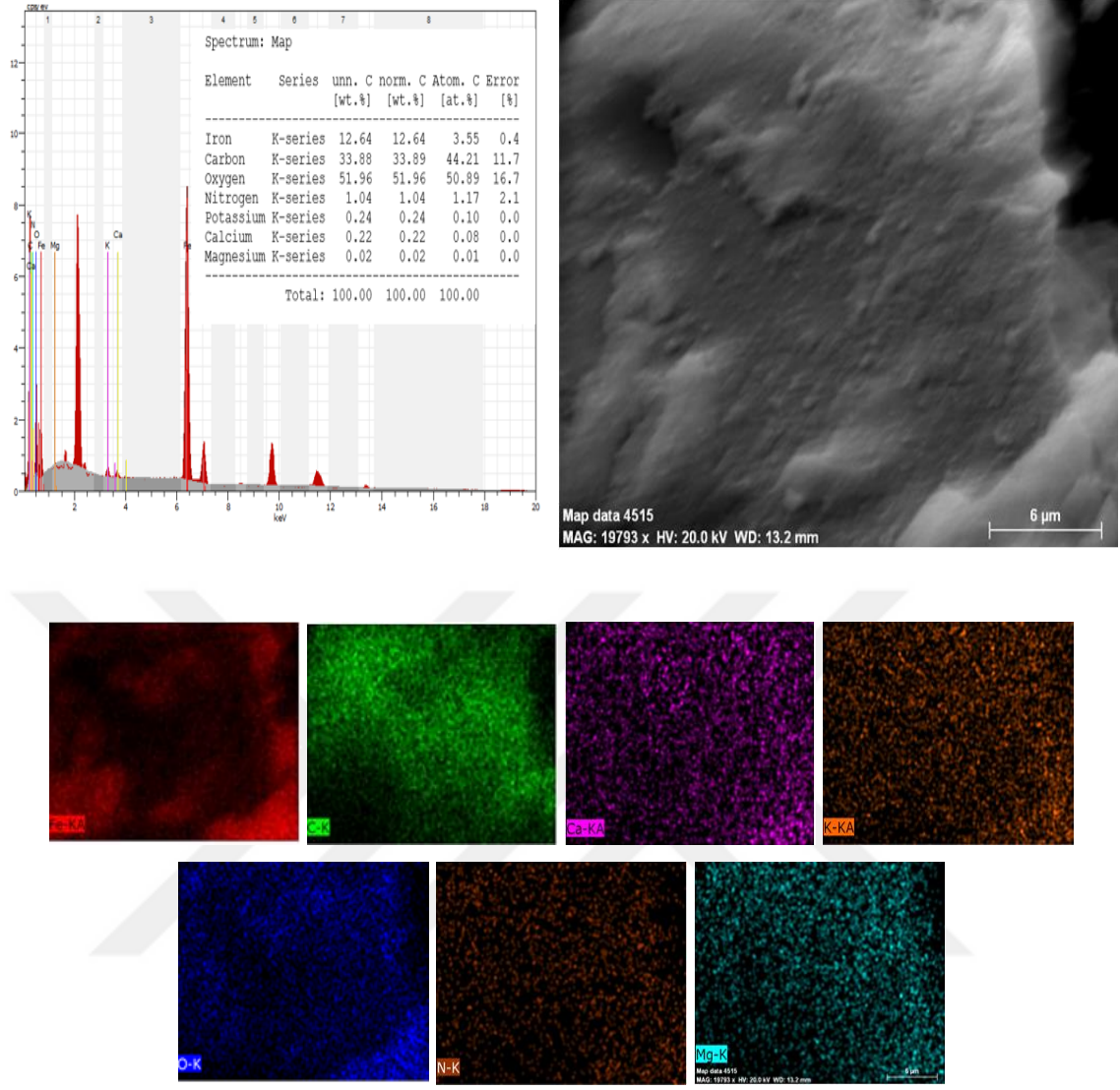
Şekil 4.15. eAgNP@GÇB adsorbanının EDX görüntüleri



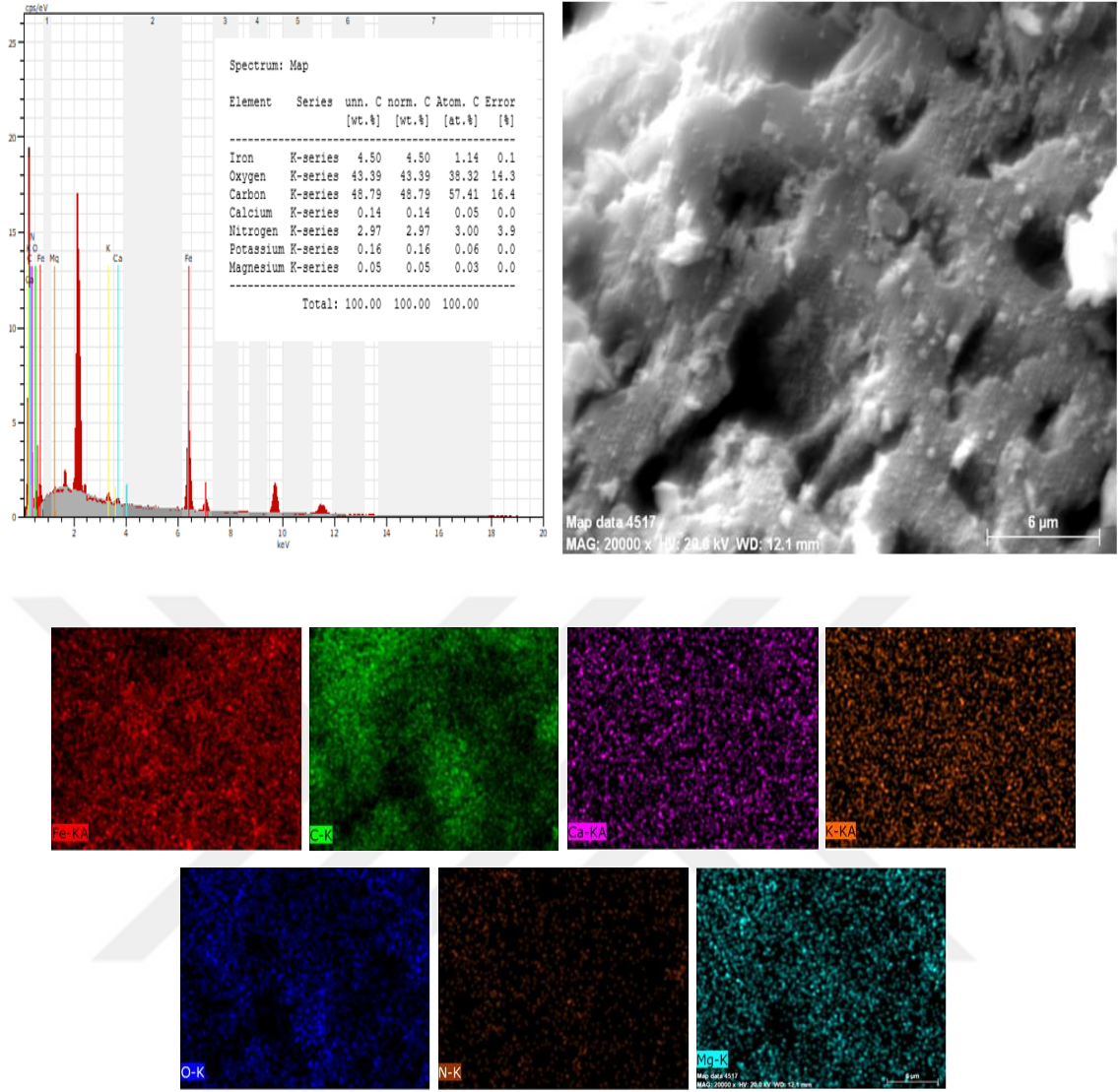
Şekil 4.16. eAgNP@PCB adsorbanının EDX görüntüleri

4.1.4.2. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB EDX analizi

Şekil 4.17.'de ve Şekil 4.18.'de görüldüğü gibi analiz sonuçlarından nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB nanokompozitleri yapısında Fe elementi başarılı şekilde girmiştir. Şekil 4.18.'de her bir atomun yüzdesi verilmiş olup, adsorbanın yapısında %O ve %C miktarının yüksek değerde olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin EDX analizi % elementel oranı olarak grafiklere yansıtılmıştır. Şekil 4.17.'de nZVI-GÇB ve Şekil 4.18.'de nZVI-PÇB nanokompozitlerinde bulunan tüm kimyasal elementlerin EDX spektrumu gösterilmektedir. nZVI-GÇB'de yapısının en fazla %51,96 O, %33,88 C ile birlikte %12,64 Fe, %1,04 N, %0,24 K, %0,22 Ca ve %0,02 Mg elementlerini de içerdiği görülmektedir. nZVI-PÇB'de yapısının en fazla %43,39 O, %48,79 C ile birlikte %4,50 Fe, %2,97 N, %0,16 K, %0,14 Ca ve %0,05 Mg elementlerini içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.17. nZVI-GÇB adsorbanının EDX görüntüleri



Şekil 4.18. nZVI-PCB adsorbanının EDX görüntüleri

4.2. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Boya adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin ölçülmesi için GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarından 0,01 g alınmış ve pH çalışmalarında boya çözeltilerinin başlangıç pH'ı 2,0-9,0 arasında değiştirilmiştir. pH 9'dan sonra ortam çok bazik olmaktadır bu nedenle boyaların adsorpsiyonunda azalmalar görüldüğü için yüksek pH'larda çalışılmamıştır.

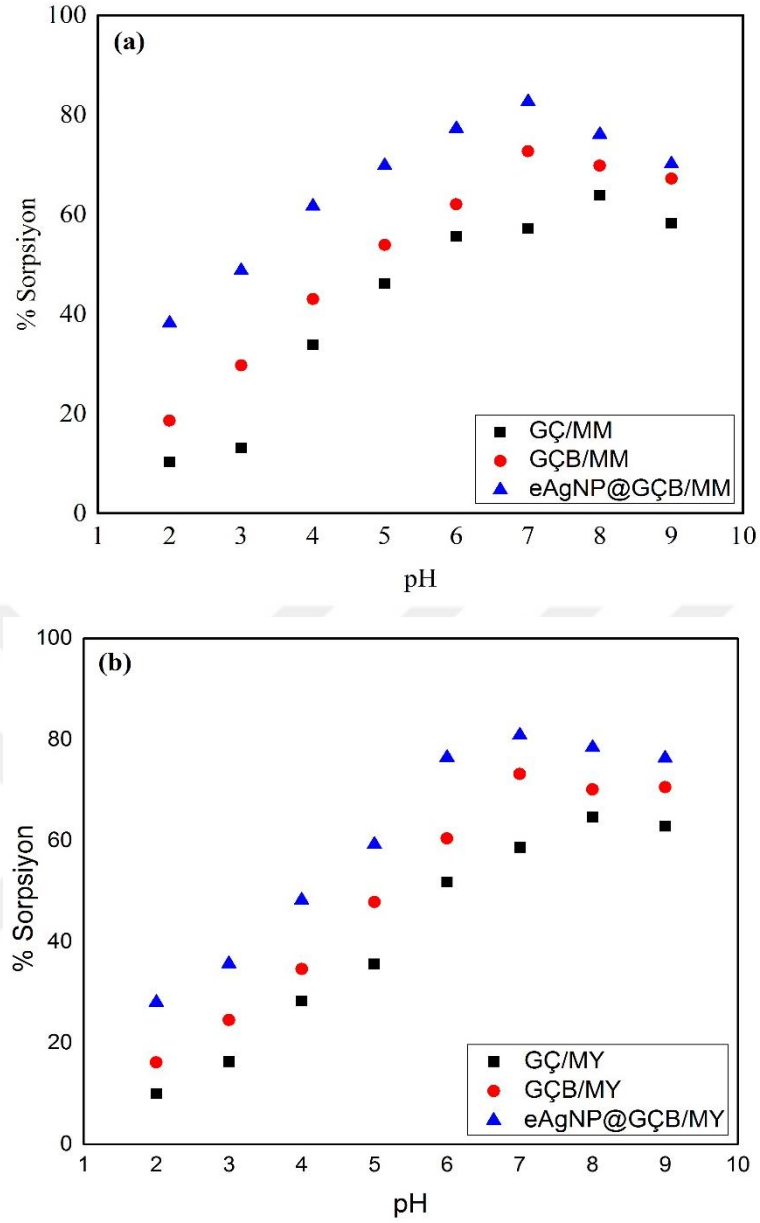
Şekil 4.19'da GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB adsorbanlarının, Şekil 4.20'de GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının, Şekil 4.21.'de PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarının, Şekil 4.22.'de PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya sulu çözeltilerinde

boya giderimine pH etkisi gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde pH, denge çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Kullanılan adsorbanların boyar madde tutma miktarı ortamın pH'sına göre farklılık göstermektedir. Başlangıçtaki çözelti pH'ının ayarlanması genellikle biyoçarın yüzey aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların etkilenmesi ile adsorpsiyonu etkilemektedir (Leng ve ark., 2015).

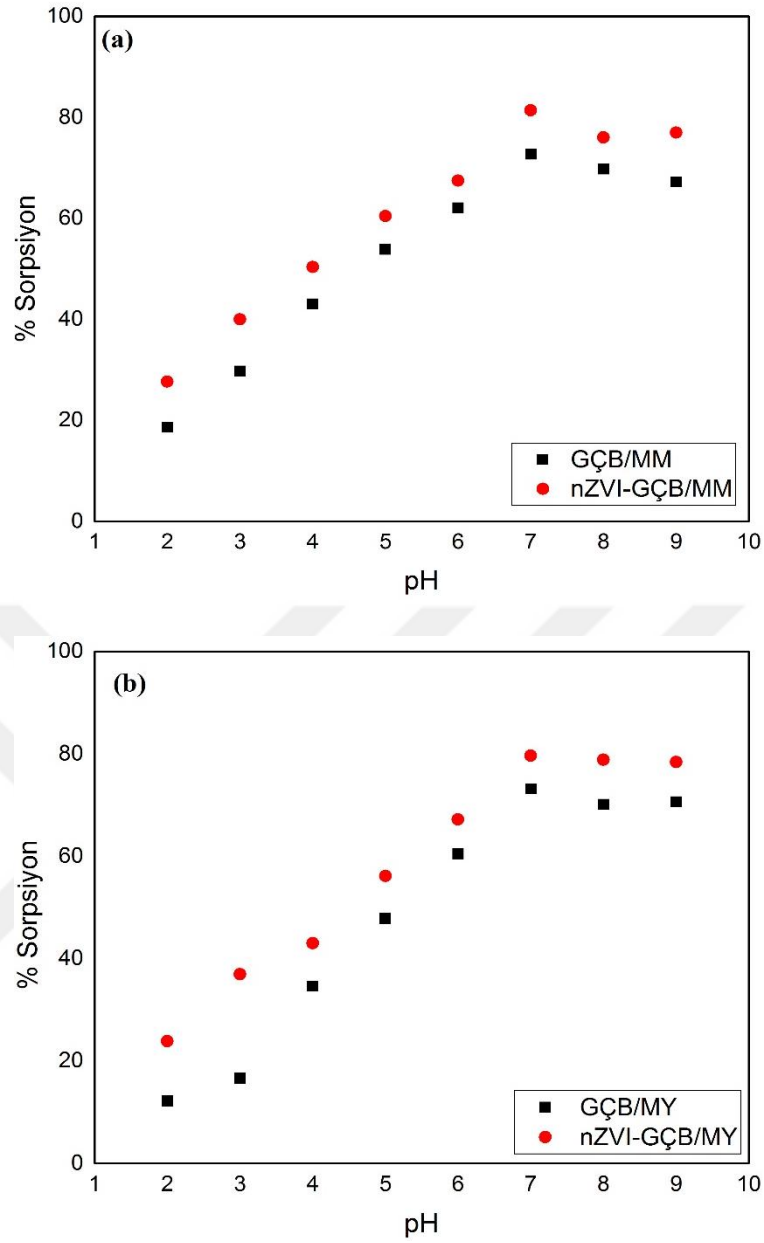
pH ile ilgili çalışmalarda, tüm adsorbanlar için adsorplanan boya miktarının pH 2'den 7'ye yükseldiği ve pH 7-8 aralığında sabit kaldığı ve pH 8'den pH 10'a kadar düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi, adsorbanların yüzey yüklerine pH'ın etkisidir. Bir boya anyonik olduğunda, H^+ iyonlarının varlığındaki artış nedeniyle adsorban yüzeyi pozitif yüklü olur ve elektrostatik olarak anyonik boyaların tutulmasını destekler nitelikte olur. Bir boya katyonik olduğunda, pH (>4) tercih edilir, çünkü daha yüksek pH değerlerinde OH^- iyonlarının varlığını artırır, bu da adsorban yüzeyini negatif yapar. Bu sebeple pozitif yüklü katyonik boya ile negatif yüklü biyoçar yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim artmış olur ve katyonik boyaların adsorban yüzeyine tutunması artar (Srivatsav ve ark., 2020).

Deneyde kullanılan MM ve MY katyonik boyadır, sulu çözeltilerde kimyasal ve elektriksel özellikleri nedeniyle adsorpsiyon üzerinde farklı etkiler oluşturur. Biyoçar yüzeyi düşük pH değerleri pozitif yüklü olmakta ve MM ve MY'nin yüzey tarafından elektrostatik itilmesine maruz kalarak absorplama potansiyelini azaltmaktadır. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB'lerin yüzey alanları, MM ve MY için bir elektrik yükü etkisi oluşturarak boyaların adsorban yüzeyine yapışmasını sağlamaktadır. Farklı çözelti pH değişimlerine karşı MM ve MY boyalarının adsorplama kapasitelerinde farklı değerler görülmektedir. Katyonik boyaların manyetik nano biyoçarlar tarafından adsorpsiyonu, çözelti pH'ının belirli seviyelerinde meydana gelen negatif yüklerin sayısından etkilenir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021).

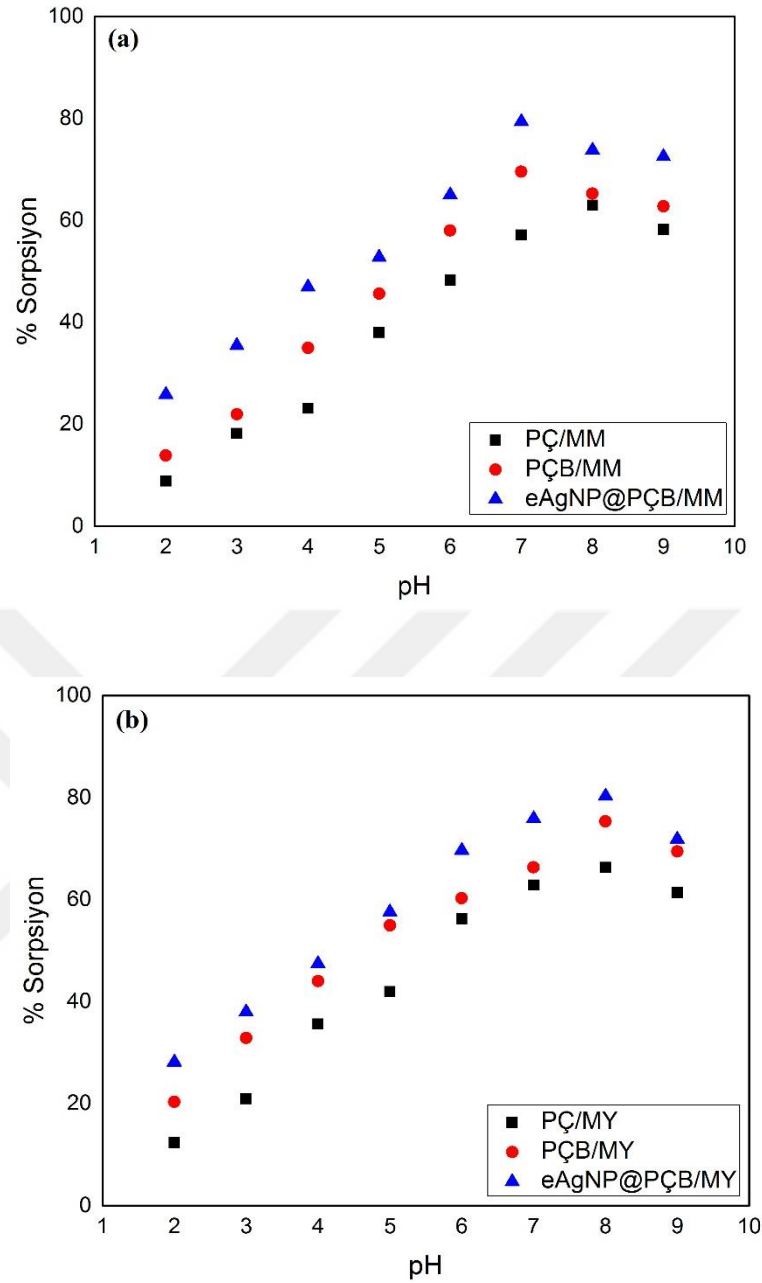
Deneyler sonucunda optimum pH değerleri MM boya çözeltileri kullanıldığında GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB 6,8-7,4 arasında, GÇ ve PÇ için 7; MY boya çözeltileri kullanıldığında GÇB, eAgNP@GÇB ve nZVI-GÇB için 6,5-7,2, GÇ, PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB ve nZVI-PÇB için 7 olarak belirlenmiştir.



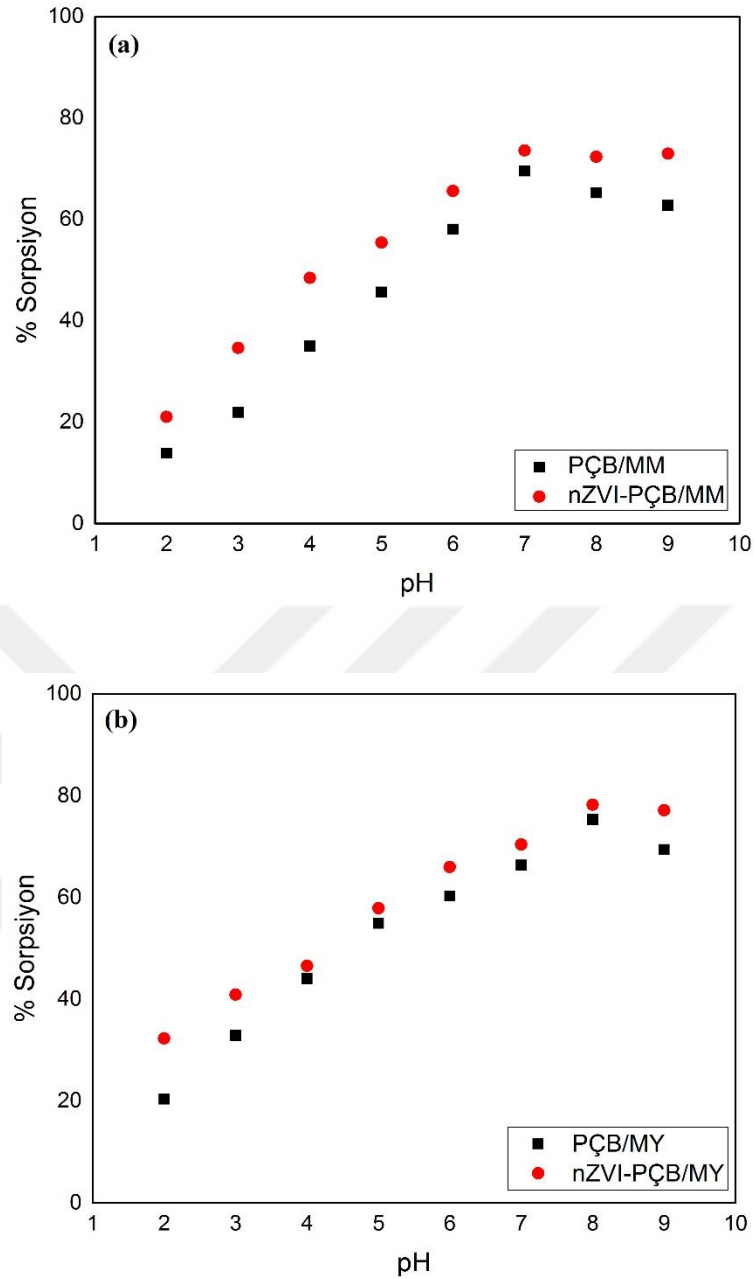
Şekil 4.19. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (a) GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, $25 \pm 1^\circ\text{C}$) (b) GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, $25 \pm 1^\circ\text{C}$).



Şekil 4.20. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (a) GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, $25 \pm 1^\circ\text{C}$) (b) GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, $25 \pm 1^\circ\text{C}$).



Şekil 4.21. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (a) PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (b) PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



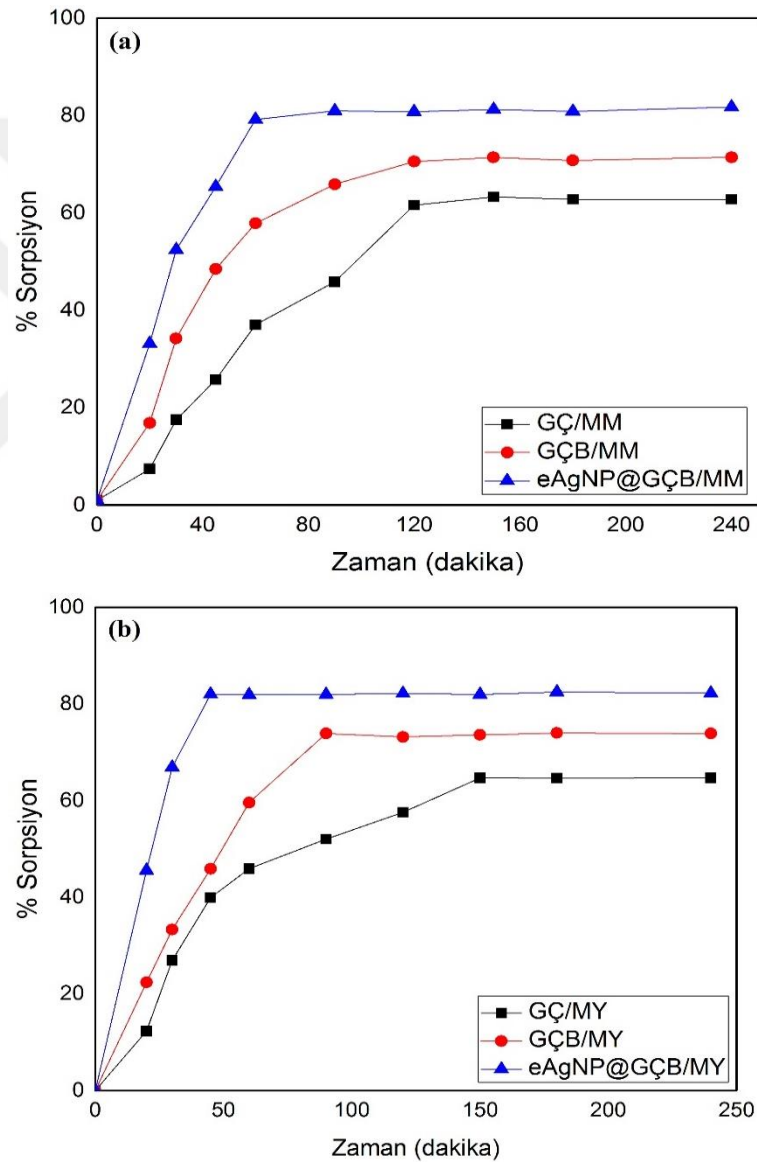
Şekil 4.22. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi (a) PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (b) PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

4.3. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisinin İncelenmesi

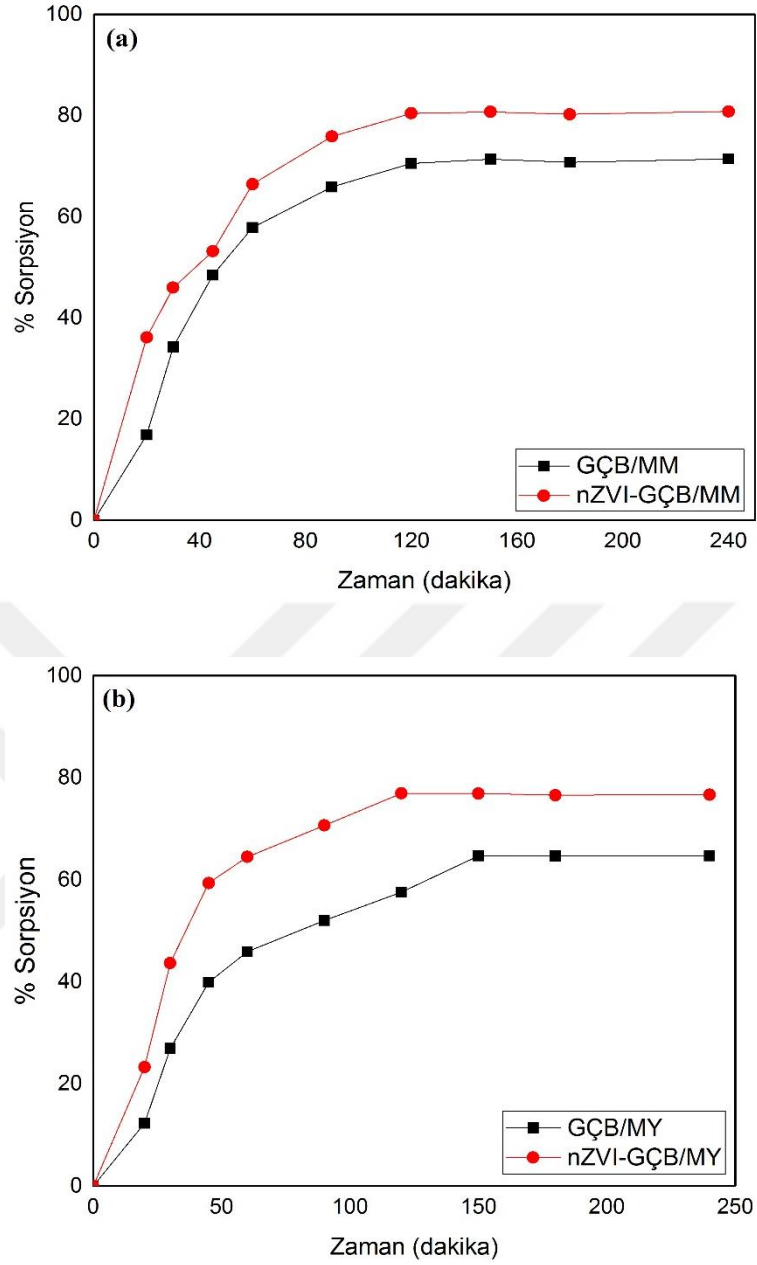
25 °C'de, 25 ppm MM ve 50 ppm MY boya çözeltilerinden 10 ml alınarak içerisine GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, nZVI-GÇB, nZVI-PÇB, eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarından 0,01 g tartılıp 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 dk zaman aralıklarında boya giderim çalışmaları yapılmıştır. Boya sorpsiyon değerleri (% olarak)

hesaplanmıştır. Şekil 4.25.'te GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB için, Şekil 4.26.'da GÇ ve nZVI-GÇB için, Şekil 4.27.'de PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB için, Şekil 4.28'de PÇ ve nZVI-PÇB için MM ve MY boyar madde iyonlarının zamana karşı boya giderim değerleri gösterilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde boyaların adsorpsiyonu kademeli bir şekilde artmış ve bir süre sonra da sabit kalıp dengeye erişmiştir.

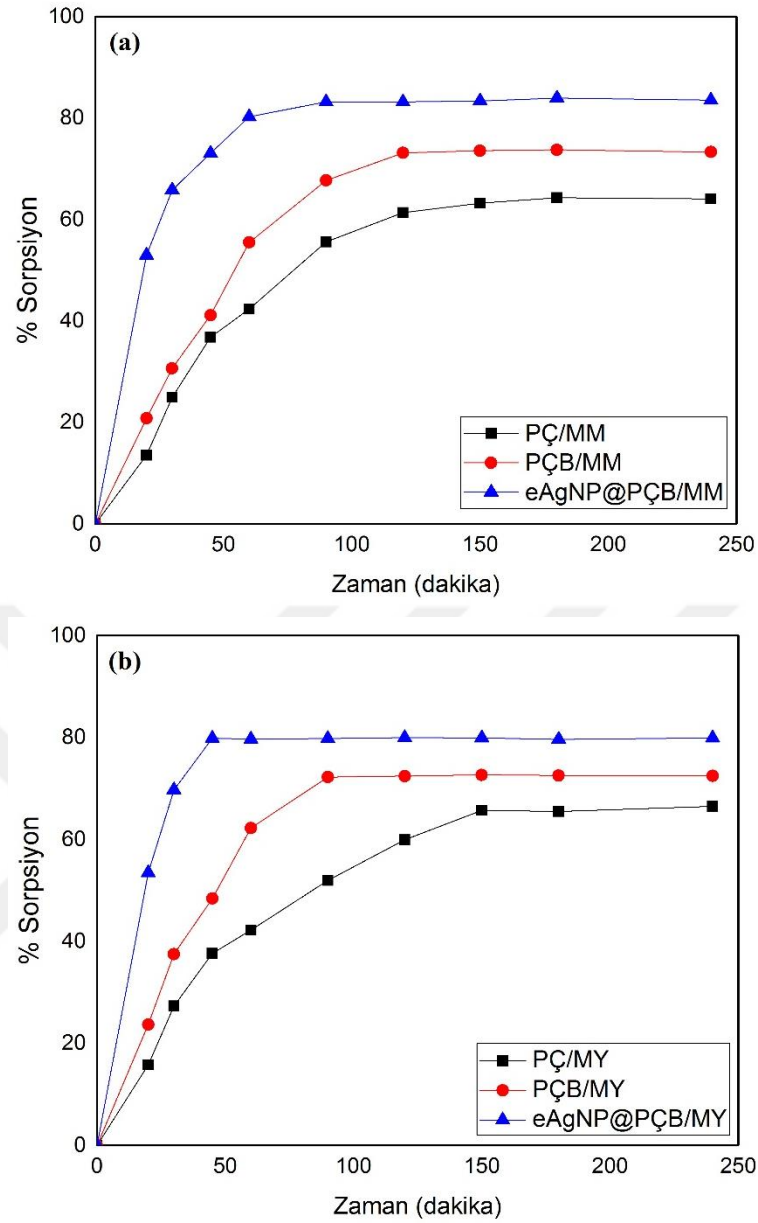
Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini etkileyen faktörlerin, kullanılan adsorbanın yapı özelliklerinin, ortam koşullarının ve boyar maddelerin yapısal özelliklerine bağlı olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı adsorbanlar için dengeye ulaşma süreçleri farklı olmuştur.



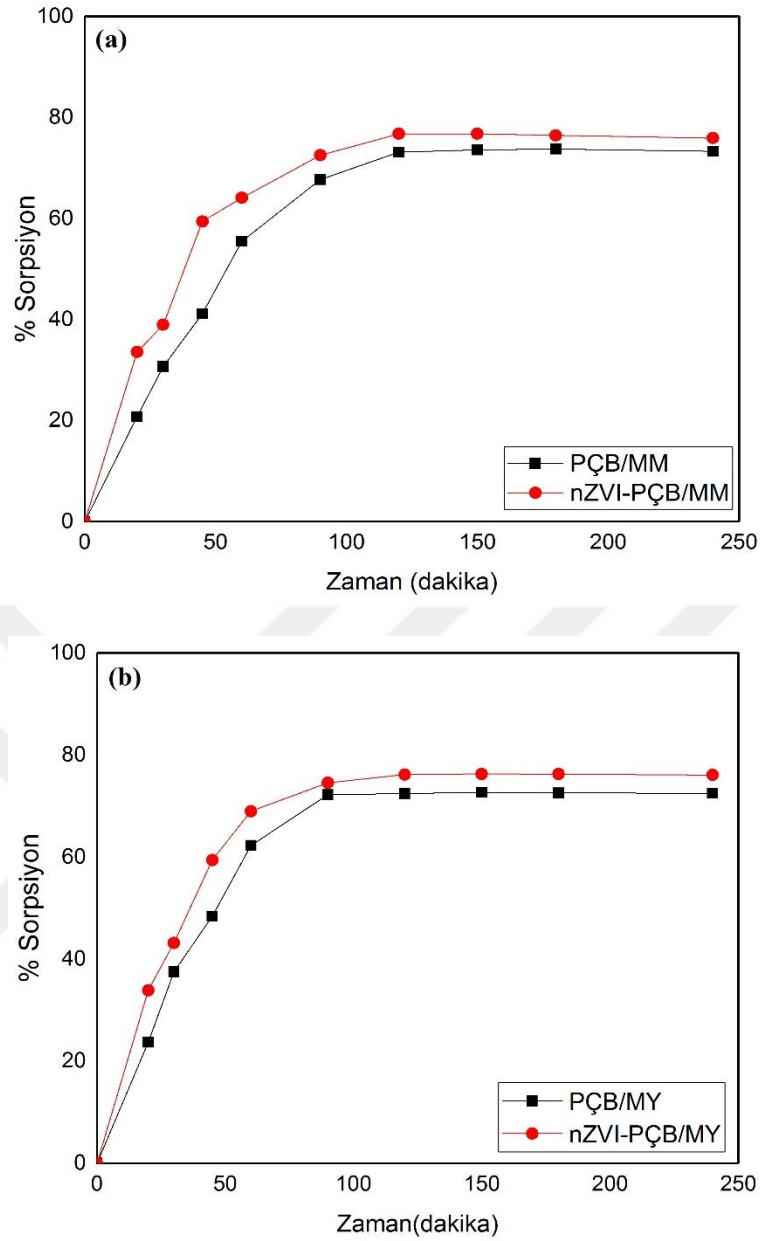
Şekil 4.23. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (a) GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C) (b) GÇ, GÇB, eAgNP@GÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C).



Şekil 4.24. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (a) GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (b) GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



Şekil 4.25. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (a) PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM boyası giderimi (Ortam şartları: MM boyası derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C) (b) PÇ, PÇB, eAgNP@PÇB adsorbanlarının MY boyası giderimi (Ortam şartları: MY boyası derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C).



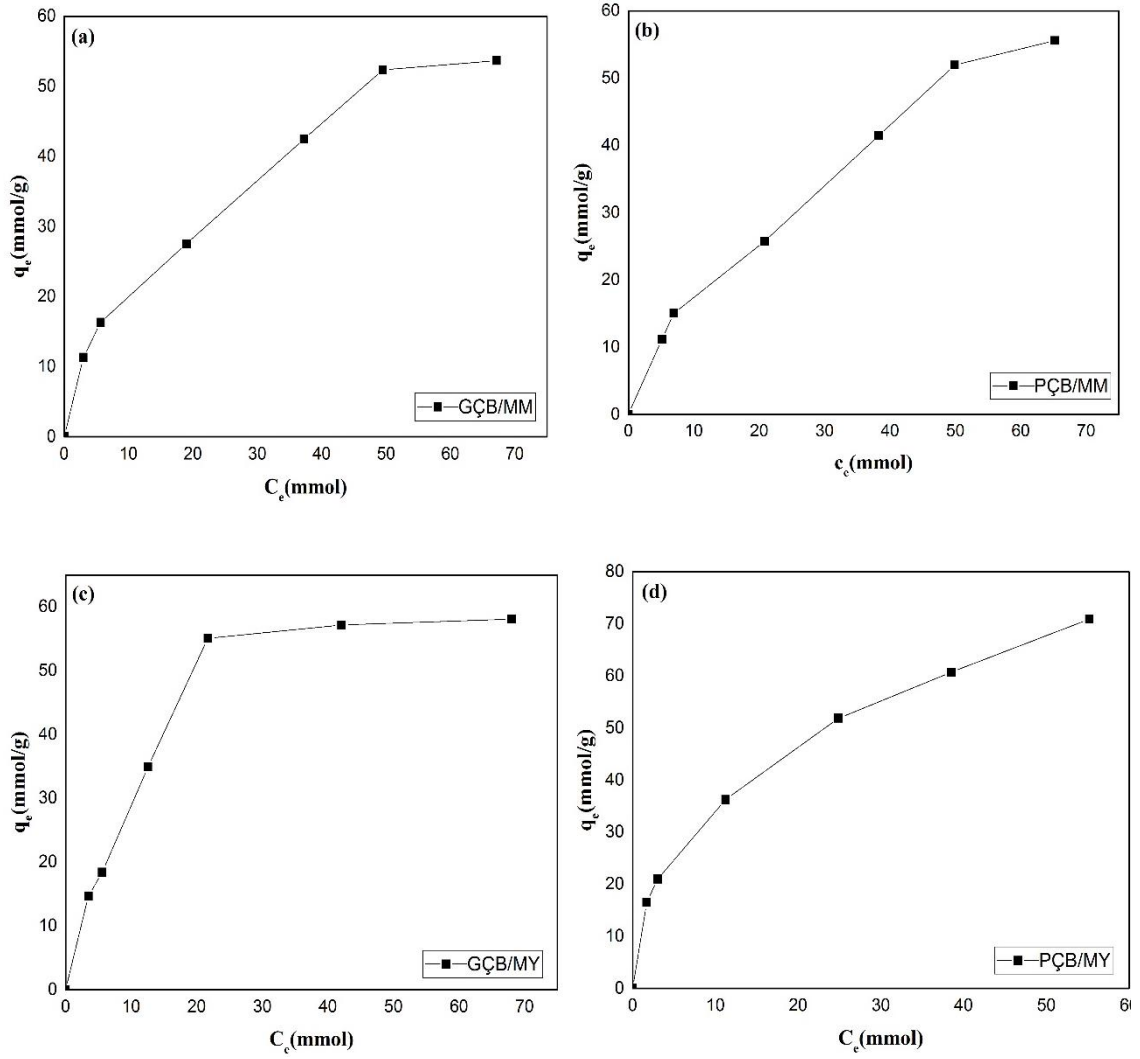
Şekil 4.26. Boya giderimi üzerine temas süresinin etkisi (a) PÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (b) PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Deneyler sonucunda grafiklerde gösterildiği gibi MM ve MY boyası için GÇ ve PÇ 150 dakikada; MM boyasında GÇB ve PÇB 120 dakikada, MY boyasında 90 dakikada; MM ve MY boyası için nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB 120 dakikada; MM boyası için eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB 60 dakikada, MY boyası için eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB 45 dakikada boyalar ile temas ettirilerek optimum değerler bulunmuştur.

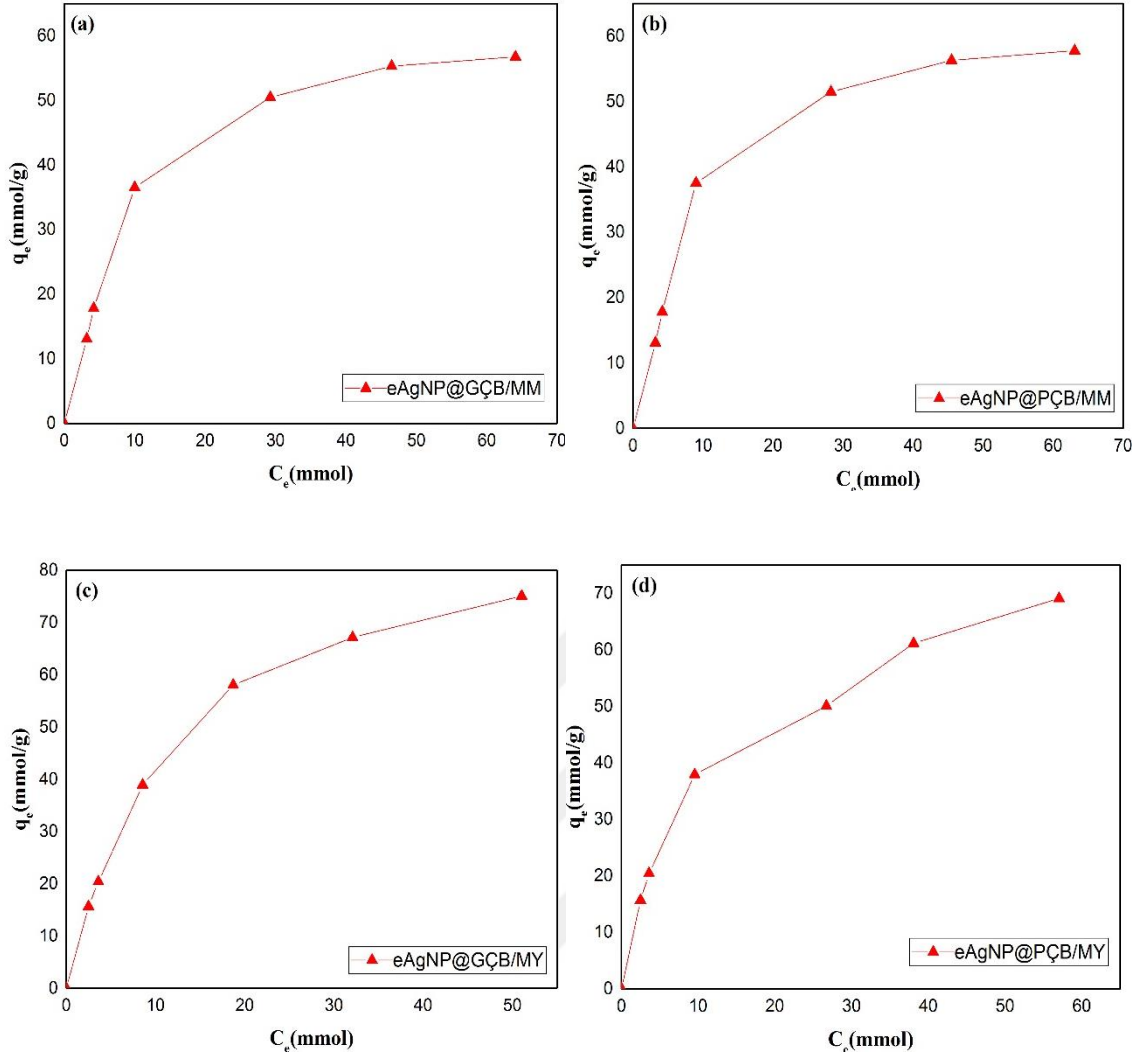
4.4. Boyaların Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Farklı konsantrasyonlar da hazırlanan MM ve MY boya çözeltileri GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları ile kesikli kaplar içerisinde karıştırılarak konsantrasyon etkisi çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel aşamada adsorbanlar için boya giderim kapasiteleri hesaplanmıştır. MM ve MY boyar madde iyonlarının adsorbanlar üzerindeki etkisi için; Şekil 4.27’de GÇB ve PÇB, Şekil 4.28’de eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB, Şekil 4.29’da nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Adsorban-boya dengesine ulaşıldığında adsorban miktarı ve çözelti içerisinde kalan boya derişim konsantrasyonu için izoterm hesaplamaları yapılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm hesaplamaları yapılarak Çizelge 4.1. Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.3’te izoterm parametreleri verilmiştir. Langmuir izotermi, A_s ve K_b parametrelerini hesaplamak için formül (1.2) kullanılmıştır. Freundlich izotermi, K_F ve n parametreleri hesaplamak için formül (1.5) kullanılmıştır. Temkin izotermi, B_T ve K_t parametreleri hesaplamak için formül (1.8) kullanılmıştır.

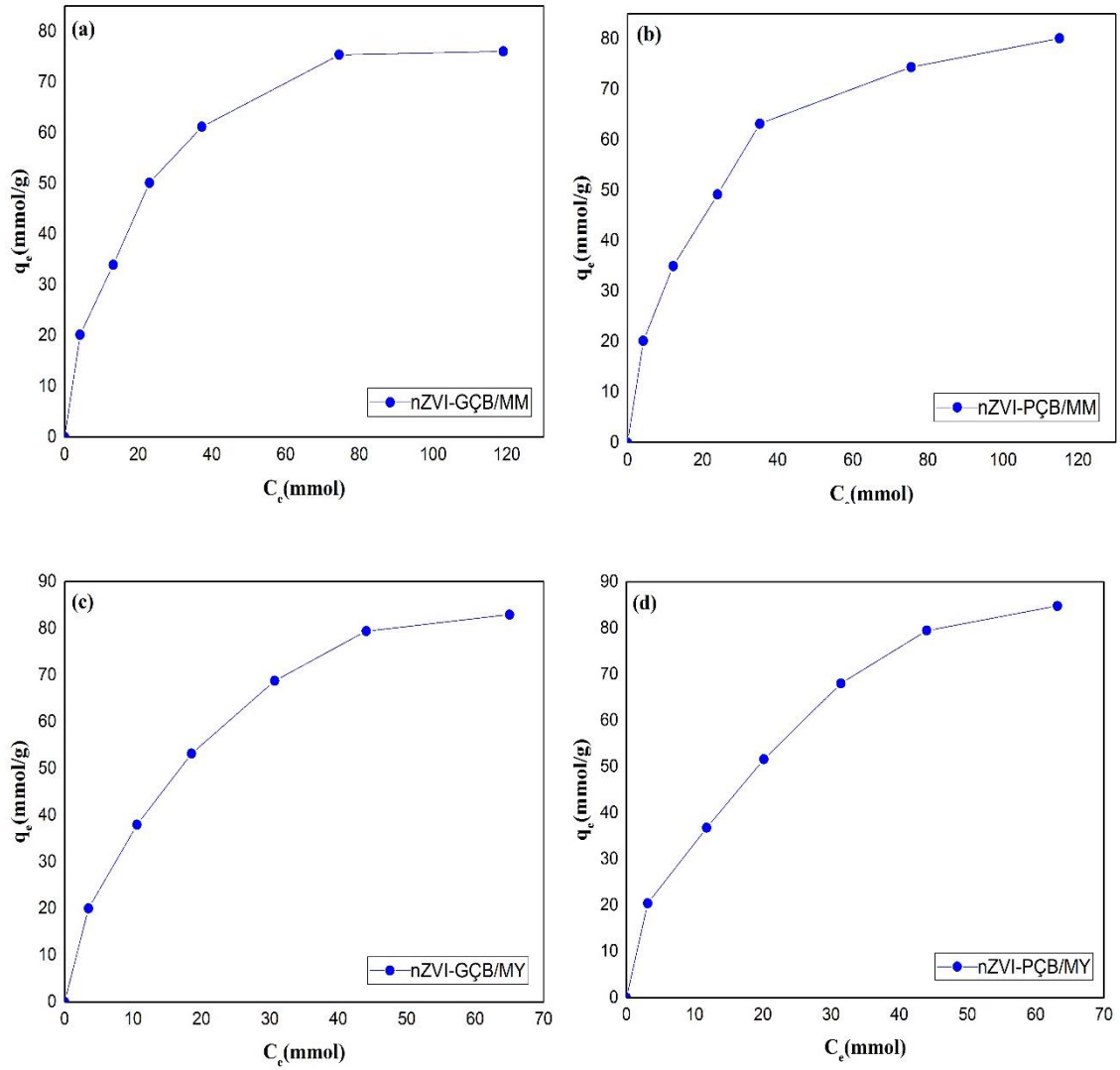
MM ve MY konsantrasyonu arttığında adsorbanlar tarafından boya giderim miktarı da artmaktadır. Konsantrasyon artışıyla adsorpsiyon bir miktar azalmakta fakat bununla ters orantılı olarak adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Freundlich izotermindeki K_F adsorpsiyon kapasitesini, n sabit bir değeri göstermektedir. Langmuir izotermindeki, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir terimi, A_s ise adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. A_s ve K_b ’nin yüksek değerleri adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. A_s değeri büyük ise adsorplama kapasitesi büyük anlamına gelmektedir. K_b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanmaktadır. Genellikle adsorpsiyon ısısı büyük olduğunda K_b büyüktür ve Adsorbanın yüzey alanı büyük olduğunda A_s büyüktür. Aynı durum Freundlich izoterm sabitleri K_F ve n için de geçerlidir. Langmuir eşitliğinde A_s terimi n ’ye, K_b ise K_F ’ye karşılık gelir (Özsoy, 2007). Temkin izotermine q_e birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, C_e dengede adsorplanmayan çözünen derişimini, A_T adsorpsiyon kapasitesini, B_T ise adsorpsiyon ısısıyla ilgili bir sabiti göstermektedir (Zeybek, 2019). B_T değeri pozitif bir değer ise adsorpsiyon süreci ekzotermiktir. $R^2 > 0,99$ olduğunda boya reaktif gruplar arasında güçlü etkileşim olduğu ve adsorpsiyon verileri için iyi bir uyum elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.27. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (a)-(b) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



Şekil 4.28. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (a)-(b) eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MY boyasında giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



Şekil 4.29. Boya giderimi üzerine konsantrasyonun etkisi (a)-(b) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Çizelge 4.1. GÇB ve PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

Adsorbanlar		Boyarmadde	Parametreler			
Langmuir İzotermi	GÇB	MM	A_s	K_b	R^2	R_L
	GÇB	MY	69,204	0,044	0,972	0,312
	PÇB	MM	78,616	0,063	0,962	0,242
	PÇB	MY	70,671	0,037	0,993	0,519
Freundlich İzotermi	GÇB	MM	K_F	n	R^2	
	GÇB	MY	5,192	1,74	0,932	
	PÇB	MM	8,590	1,98	0,901	
	PÇB	MY	4,140	1,59	0,980	
Temkin İzotermi	GÇB	MM	B_T	K_T	R^2	
	GÇB	MY	16,128	0,407	0,959	
	PÇB	MM	16,623	0,693	0,902	
	PÇB	MY	17,431	0,321	0,940	
	GÇB	MM				
	GÇB	MY				
	PÇB	MM				
	PÇB	MY				

Çizelge 4.2. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

Adsorbanlar		Boyarmadde	Parametreler			
Langmuir İzotermi	eAgNP@GÇB	MM	A_s	K_b	R^2	R_L
	eAgNP@GÇB	MY	79,491	0,065	0,981	0,235
	eAgNP@GÇB	MM	95,147	0,078	0,999	0,203
	eAgNP@GÇB	MY	85,543	0,060	0,970	0,250
Freundlich İzotermi	eAgNP@GÇB	MM	K_F	n	R^2	
	eAgNP@GÇB	MY	9,112	2,09	0,902	
	eAgNP@GÇB	MM	8,559	1,59	0,963	
	eAgNP@GÇB	MY	9,293	2,08	0,900	
Temkin İzotermi	eAgNP@GÇB	MM	B_T	K_T	R^2	
	eAgNP@GÇB	MY	14,967	0,861	0,973	
	eAgNP@GÇB	MM	20,687	0,769	0,964	
	eAgNP@GÇB	MY	15,291	0,877	0,958	
	eAgNP@GÇB	MM				
	eAgNP@GÇB	MY				
	eAgNP@GÇB	MM				
	eAgNP@GÇB	MY				

Çizelge 4.3. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

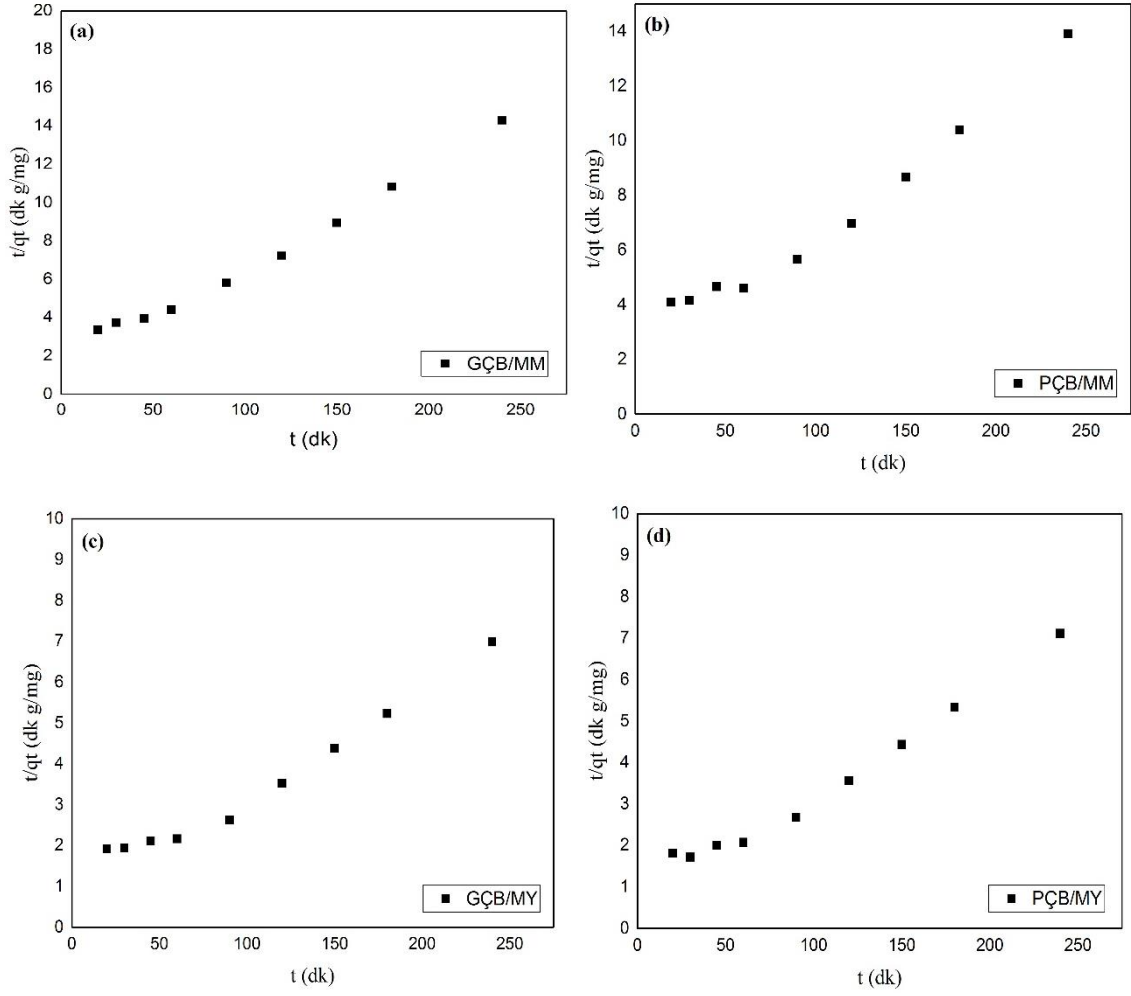
Adsorbanlar		Boyar Madde	Parametreler			
Langmuir İzotermi	nZVI-GÇB	MM	A_s	K_b	R^2	R_L
	nZVI-GÇB	MY	78,125	0,080	0,974	0,200
	nZVI-PÇB	MM	94,429	0,076	0,988	0,209
	nZVI-PÇB	MY	81,169	0,076	0,978	0,207
Freundlich İzotermi	nZVI-GÇB	MM	83,126	0,101	0,980	0,165
	nZVI-GÇB	MM	K_F	n	R^2	
	nZVI-GÇB	MY	11,948	2,38	0,967	
	nZVI-PÇB	MM	11,292	1,97	0,975	
Temkin İzotermi	nZVI-PÇB	MM	11,914	2,34	0,957	
	nZVI-PÇB	MY	11,442	2,00	0,947	
	nZVI-GÇB	MM	B_T	K_T	R^2	
	nZVI-GÇB	MY	18,382	0,647	0,965	
	nZVI-PÇB	MM	23,032	0,601	0,977	
	nZVI-PÇB	MM	19,064	0,621	0,980	
	nZVI-PÇB	MY	22,632	0,615	0,939	

Deneyler sonucunda grafiklerde ve çizelgelerde gösterildiği gibi boyar maddeler çalışılan tüm adsorbanlar için verilen adsorpsiyon izotermi uyum sağlamakla birlikte Langmuir izotermi daha uygun olduğu görülür. Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanan korelasyon katsayıları genel olarak $R^2 > 0,90$ 'dır. Langmuir izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R) ve boyutsuz faktörü (R_L) değerleri ile bulunmaktadır. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerlerdir ve sonuç 1'e yaklaştıkça uygunluğu artmaktadır (Başbüyük ve Forester, 2003). Langmuir izotermi hesaplanan boyutsuz faktörü R_L 0 ile 1 arasında değerler olarak hesaplanmıştır. Sıfırdan küçük değerler ise izoterm uygun bir değer olmadığını göstermektedir (Gözetin ve Savran, 2018). Denge çalışmalarında çizilen adsorpsiyon izoterm eğrileri Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir. n parametresi ile prosesin tipi belirlenmektedir. $n=1$ olduğunda, proses doğrusaldır, $n<1$ olduğunda fizikseldir, $n>1$ olduğunda kimyasaldır (Gündüz ve Bayrak, 2017). Temkin izotermi B_T değerlerinin pozitif değer olması sıcaklık artışıyla adsorpsiyon ısı kapasitesinin arttığını göstermektedir (Gözetin ve Savran, 2018).

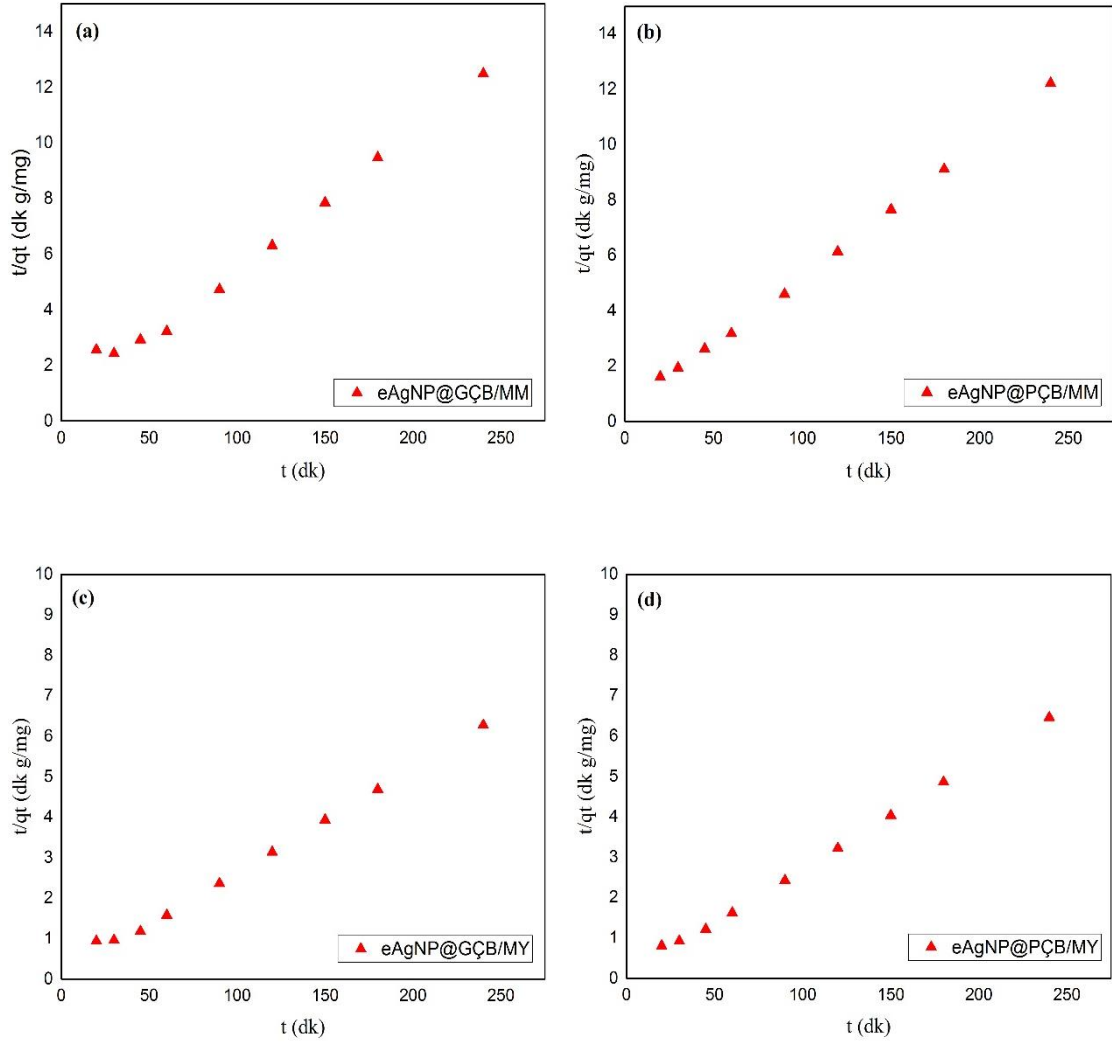
4.4.1. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik değerleri, adsorpsiyon hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi kontrol etmek için GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları MM ve MY boya çözeltilerinde incelenmiştir. MM boyası için GÇB adsorbanının deneysel kapasitesi 16,33

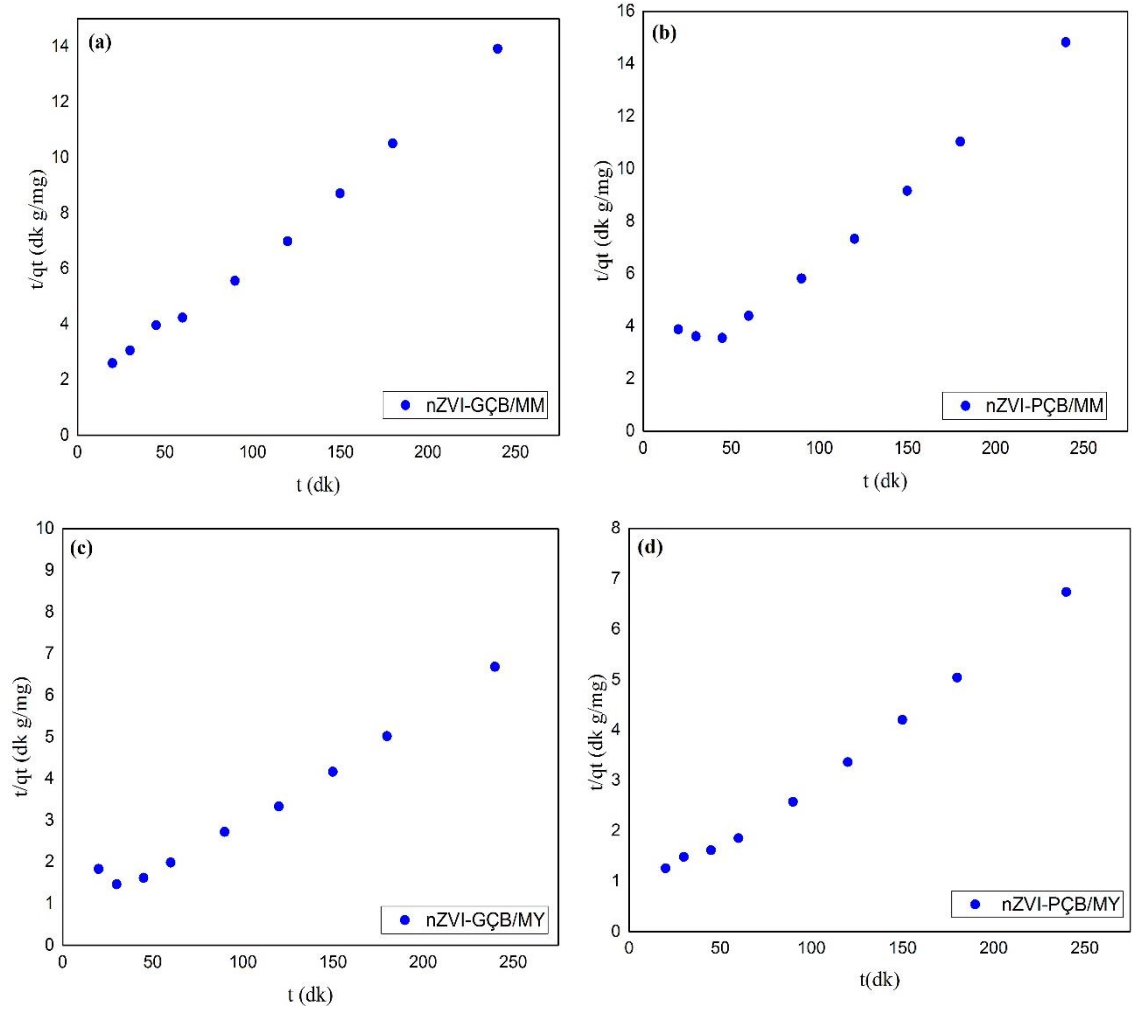
mg/g iken; yalancı birinci derece kinetik modele göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 11,84 mg/g ve yalancı ikinci derece kinetik modele göre 20,06 mg/g olarak bulunmuştur. MY boyası için GÇB adsorbanının deneysel adsorpsiyon kapasitesi 34,94 mg/g iken; yalancı birinci derece kinetik modele göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,87 mg/g ve yalancı ikinci derece kinetik modele göre 42,77 mg/g olarak bulunmuştur. q_e (deneysel) ve q_e (hesaplanan) değerleri birbirine yakın olması ve R^2 değerlerinin 1'e yakın veya $>0,999$ olması durumunda yalancı birinci derece kinetik modele uygunluğu belirtilmektedir (Ayub ve ark., 2020). Hesaplanan değerlere göre adsorbanın yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu ve korelasyon katsayıları hesaplandığında adsorbanın yalancı ikinci derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.4.'te kalan tüm adsorbanların sonuçları verilmiş olup sonuçlarının hepsinin yalancı ikinci derece kinetik modele daha yakın olduğu ve korelasyon katsayıları incelendiğinde adsorbanların yalancı ikinci derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. (Chen ve ark., 2019) çalışmalarında kullandıkları dört farklı boyanın kinetik verilerinin, yalancı ikinci dereceden modele uyum sağladığı benzer şekilde görülmektedir.



Şekil 4.30. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (a)-(b) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



Şekil 4.31. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (a)-(b) eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).



Şekil 4.32. Boya giderimi üzerine kinetik çalışmalar (a)-(b) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (c)-(d) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Çizelge 4.4. GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda kinetik çalışma parametreleri

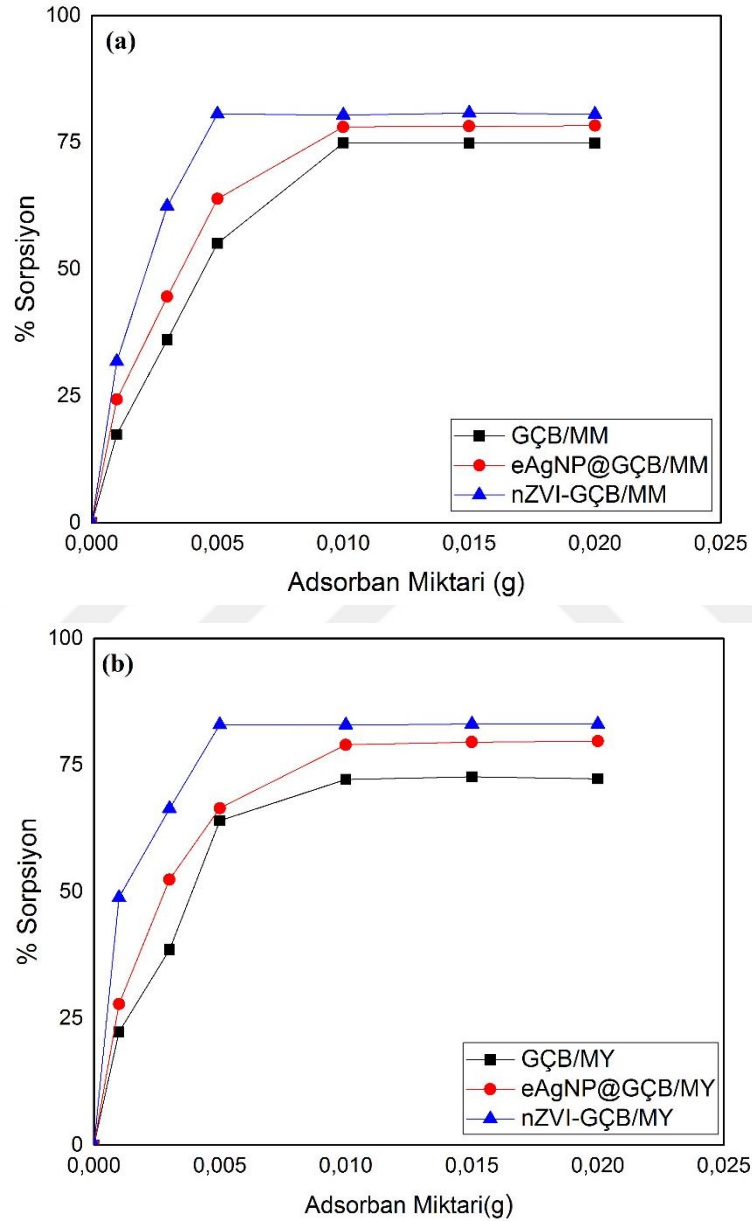
Adsorban	Boyar Madde	1. Derece Kinetik					2. Derece Kinetik		
		C ₀	Q _{edeney}	Q _{emodel}	k ₁	R ²	Q _{emodel}	k ₂	R ²
GÇB	MM	25	16,325	11,84	0,0104	0,836	20,06	0,0014	0,984
GÇB	MY	50	34,942	25,87	0,0132	0,850	42,77	0,0005	0,964
PÇB	MM	25	15,054	10,01	0,0161	0,843	22,49	0,0008	0,961
PÇB	MY	50	36,255	28,48	0,0113	0,897	40,30	0,0007	0,973
eAgNP@GÇB	MM	25	17,825	12,26	0,0171	0,849	21,23	0,0025	0,987
eAgNP@GÇB	MY	50	38,942	30,11	0,0237	0,858	40,31	0,0007	0,973
eAgNP@PÇB	MM	25	17,825	11,97	0,0193	0,899	21,24	0,0057	0,998
eAgNP@PÇB	MY	50	36,982	27,24	0,0223	0,918	38,13	0,0059	0,998
nZVI-GÇB	MM	25	20,136	17,11	0,0097	0,890	19,74	0,0018	0,992
nZVI-GÇB	MY	50	37,936	30,22	0,0226	0,841	42,42	0,0007	0,972
nZVI-PÇB	MM	25	20,136	15,82	0,0167	0,860	19,28	0,0016	0,971
nZVI-PÇB	MY	50	40,994	35,81	0,0108	0,821	39,98	0,0012	0,990

4.5. Biyokütle, Biyoçar ve Modifiye Edilmiş Biyoçarların Boya Adsorpsiyonu Üzerine Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi

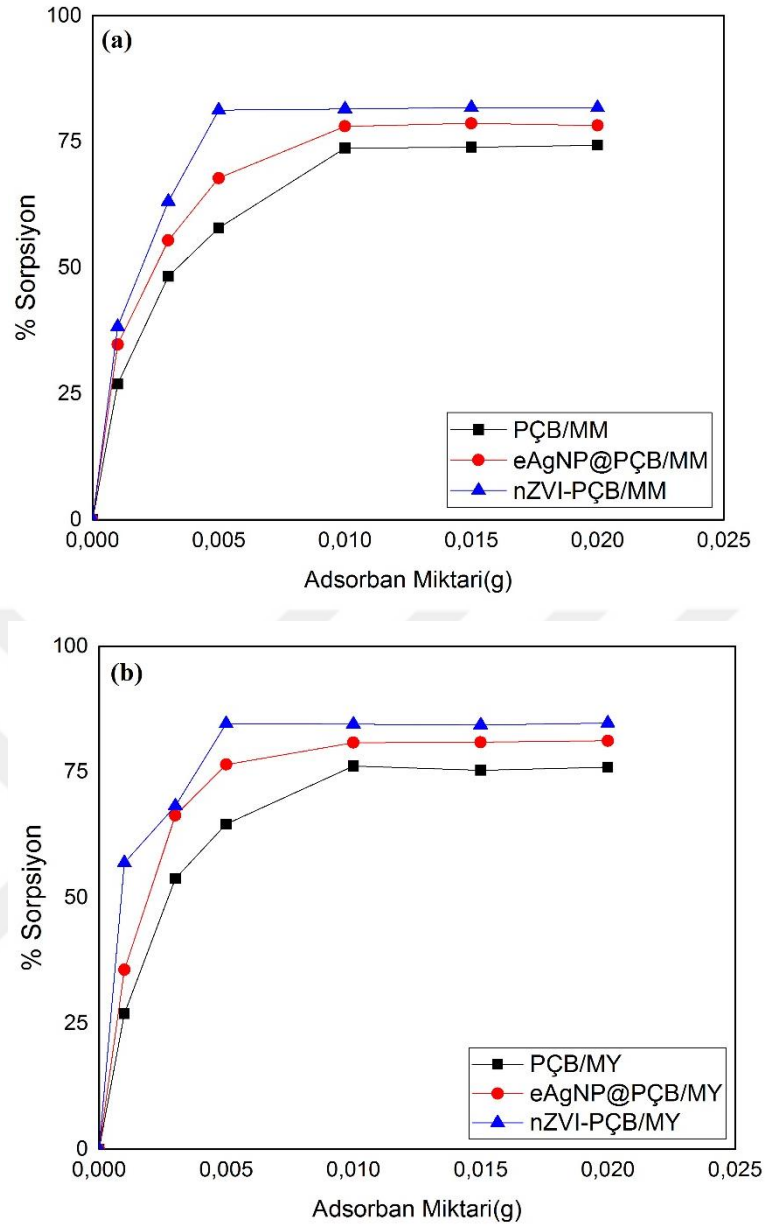
Farklı miktarlarda tartılan adsorbanlar MM ve MY boya çözeltileri ile muamele edilmiştir. Şekil 4.33'te GÇB, eAgNP@GÇB, nZVI-GÇB ve Şekil 4.34'de PÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boyalarının sulu çözeltilerinde boya giderimine adsorban miktarının etkisi gösterilmiştir. Bu çalışmada oluşturulan grafiklerde görüldüğü gibi adsorban miktarının artması ile yüzde adsorpsiyon değeri artmakta ve belirli bir adsorban dozajı değerinden sonra adsorpsiyon sabit bir değerde kalmaktadır. Gözlemlenen süre sonunda adsorban miktarının artması ile yüzde adsorpsiyon değerlerinde küçük değişimler olmuştur.

Biyoçar kullanılarak adsorpsiyon işlemi ile boya giderimi yapılan bir çalışmada, giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi, adsorban dozajından büyük ölçüde etkilenmiştir. Adsorban dozajında küçük bir artış olmasına rağmen, giderim yüzdesi önemli ölçüde artmıştır (yaklaşık %80) ve belirli bir maksimum adsorban dozajına ulaştıktan sonra adsorbsiyon miktarı sabit kalmıştır (Wang ve ark., 2020).

Adsorbent dozajının 0,001 g'dan 0,02 g'a çıkarılmasından sonra renk gideriminin arttığı ve dengeye ulaştıktan sonra belirli sabit bir değerde kaldığı gözlemlenmektedir. Renk giderim yüzdesi, adsorban miktarı ile artmıştır. Grafiklerde gösterildiği gibi MM ve MY boyasında GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB için 0,01 g; MM ve MY boyasında nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB için 0,005g adsorban miktarları optimum değerler olarak bulunmuştur.



Şekil 4.33. Boya giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi (a) GÇB, eAgNP@GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; pH 6-7; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ±1 °C) (b) GÇB, eAgNP@GÇB, nZVI-GÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; pH 6-7; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ±1 °C).

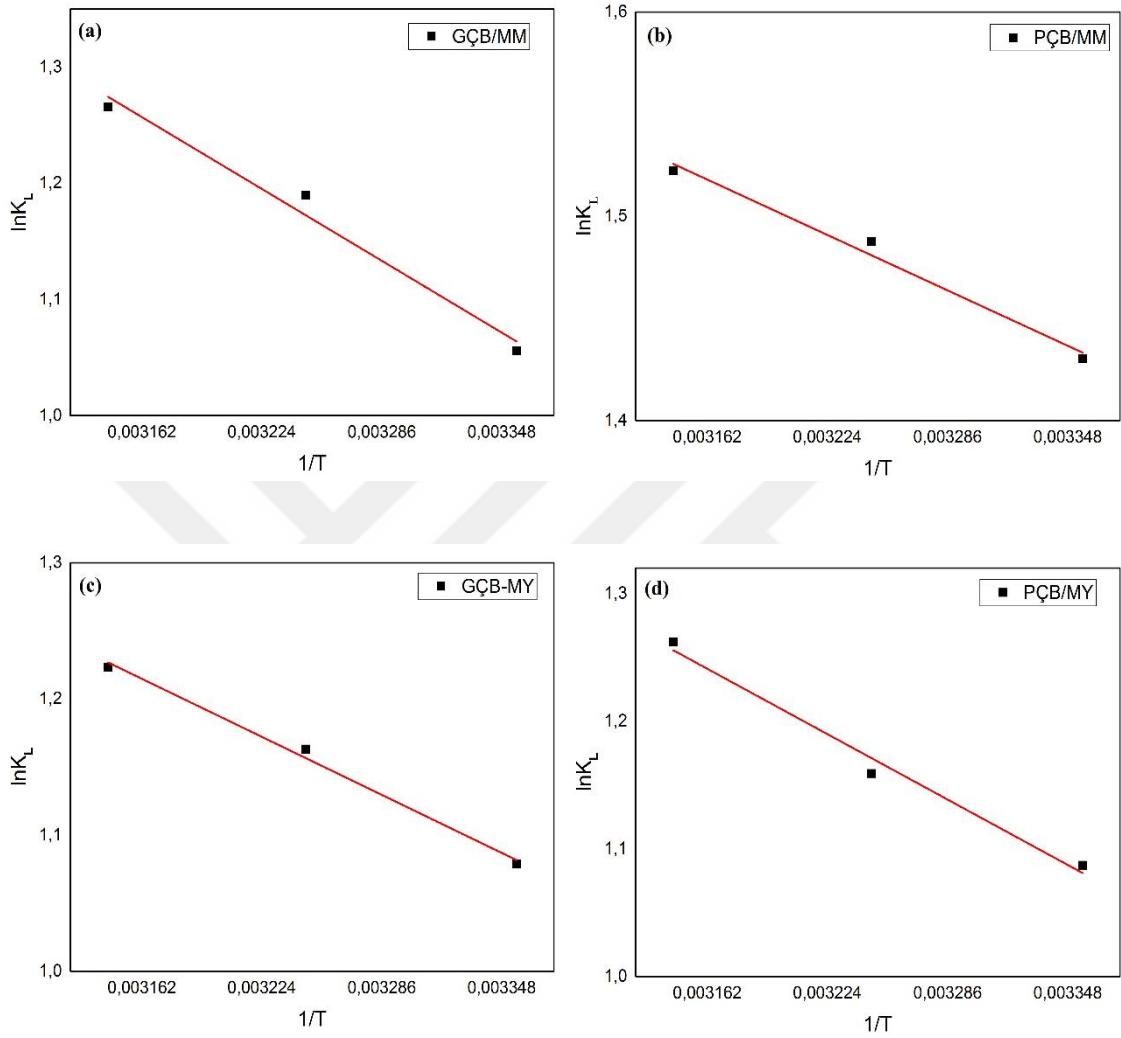


Şekil 4.34. Boya giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi (a) PÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; pH 6-7; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C) (b) PÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; pH 6-7; temas süresi, 240 dakika; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

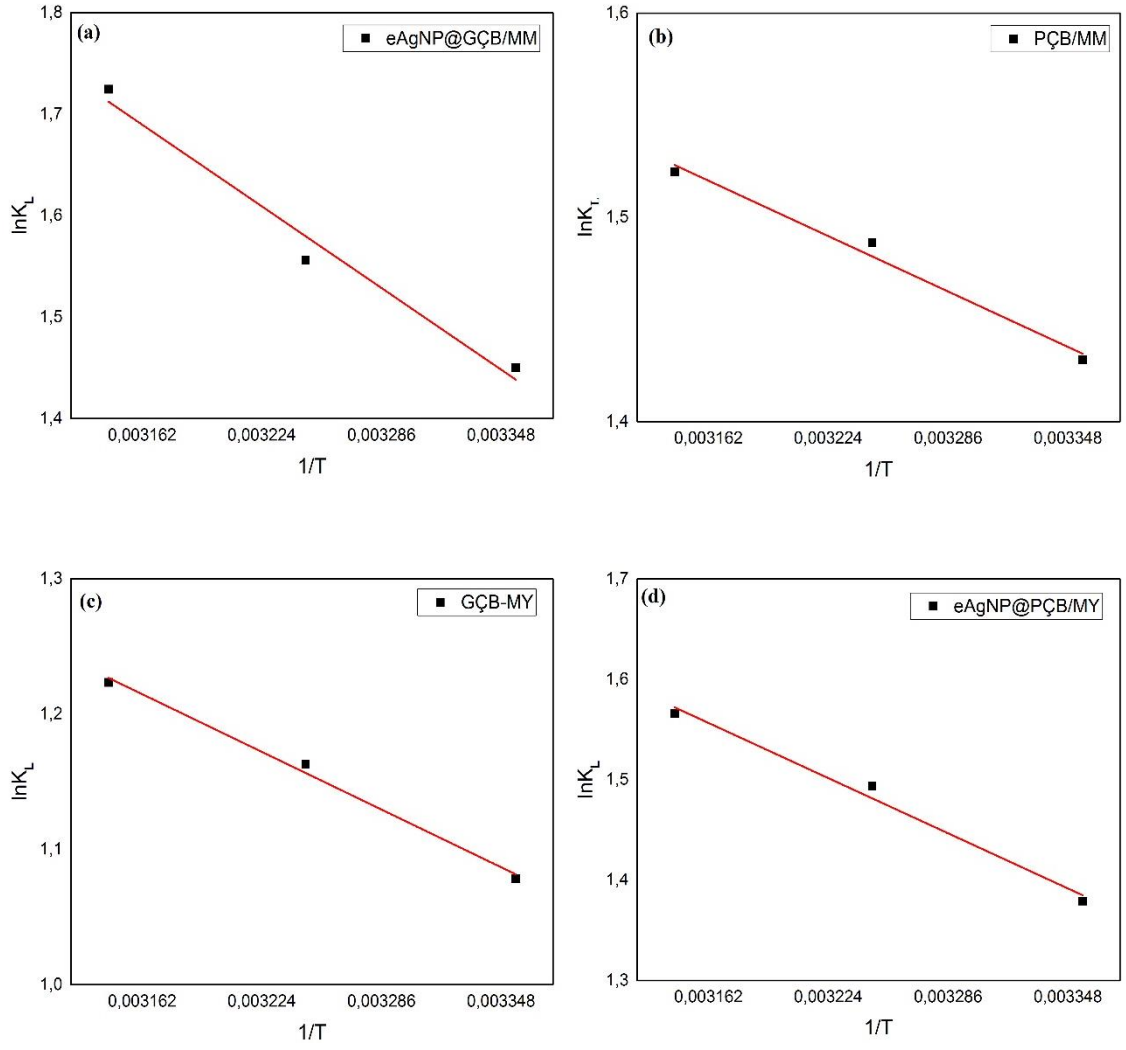
4.6. Boya Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Boya giderim yöntemlerinde adsorpsiyon üzerine termodinamik çalışmalar, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) parametreleri kullanılarak, giderim sürecinin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirlemek için 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. K_L , denge sabiti (L/mol), R , gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T , Kelvin (K) cinsinden bir sıcaklıktır. K_L , farklı sıcaklıklarda çizilen Langmuir izoterm değerleri dikkate alınarak formül (1.13) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu deneysel çalışmada MM ve MY boya ları içerisinde GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB,

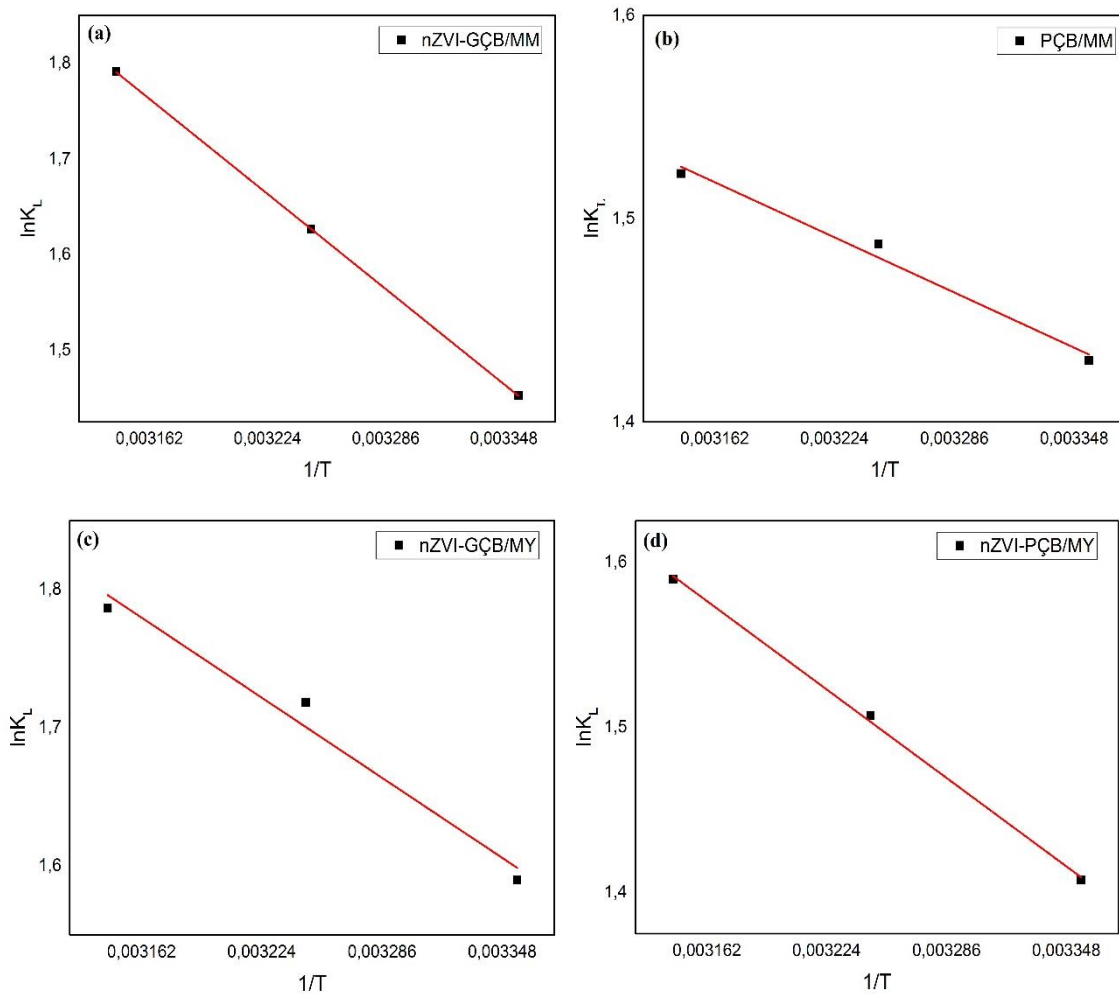
nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları ile farklı sıcaklıklar denenmiştir. Elde edilen veriler ile $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişki grafikleri çizilerek Şekil 4.35. Şekil 4.36. ve Şekil 4.37.'de gösterilmiştir. ΔS° , ΔH° ve ΔG° parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (a)-(b) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7) (c)-(d) GÇB ve PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7).



Şekil 4.36. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (a)-(b) $eAgNP@GÇB$ ve $eAgNP@PÇB$ adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7) (c)-(d) $eAgNP@GÇB$ ve $eAgNP@PÇB$ adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7).



Şekil 4.37. Boya giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (a)-(b) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM boya giderimi (Ortam şartları: MM boya derişimi, 25 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7) (c)-(d) nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MY boya giderimi (Ortam şartları: MY boya derişimi, 50 mg/L; temas süresi 240 dakika; adsorban miktarı, 0,01 g; pH 6-7).

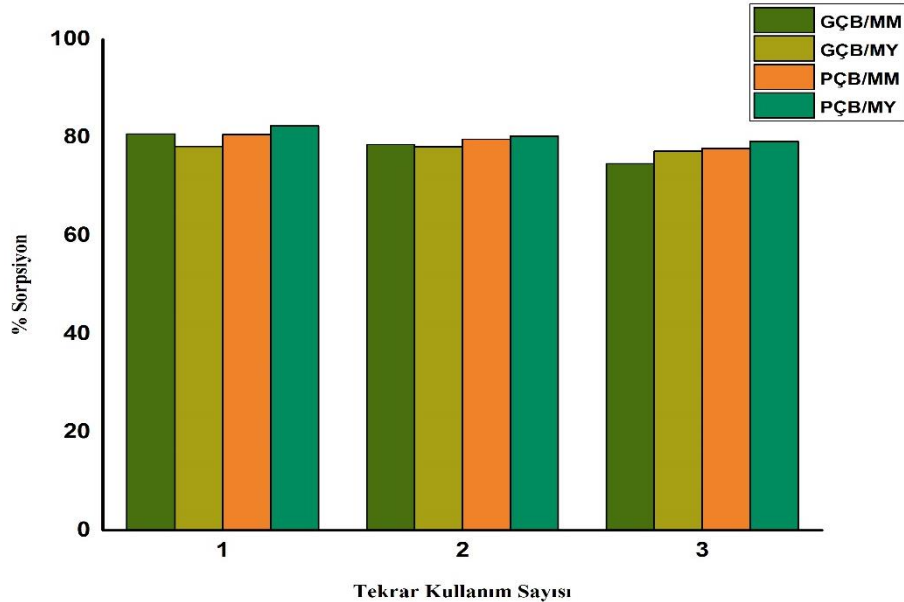
Çizelge 4.5. GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının MM ve MY boya adsorpsiyonunda termodinamik parametreler

		ΔS° (JK mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔG° (J mol ⁻¹)			R^2
				T= 298.15 K	T= 308.15 K	T= 318.15 K	
GÇB	MM	36,66	8291,32	-2615,25	-3046,65	-3345,75	0,960
GÇB	MY	28,17	5714,90	-2672,06	-2978,36	-3234,38	0,987
PÇB	MM	24,12	3637,87	-3543,16	-3808,78	-4024,55	0,970
PÇB	MY	32,04	6870,04	-2693,04	-2967,67	-3335,90	0,971
eAgNP@GÇB	MM	48,15	10785,68	-3592,60	-3984,39	-4559,64	0,955
eAgNP@GÇB	MY	39,83	8099,70	-3755,19	-4202,51	-4549,70	0,976
eAgNP@PÇB	MM	41,29	9933,70	-2342,58	-2846,54	-3164,41	0,946
eAgNP@PÇB	MY	36,24	7370,73	-3416,81	-3825,00	-4139,76	0,974
nZVI-GÇB	MM	56,78	13322,12	-3599,19	-4164,84	-4734,90	0,999
nZVI-GÇB	MY	39,36	7768,71	-3939,36	-4400,35	-4723,59	0,951
nZVI-PÇB	MM	45,10	10995,78	-2407,77	-2977,54	-3304,63	0,926
nZVI-PÇB	MY	35,81	7181,67	-3486,87	-3859,35	-4202,56	0,997

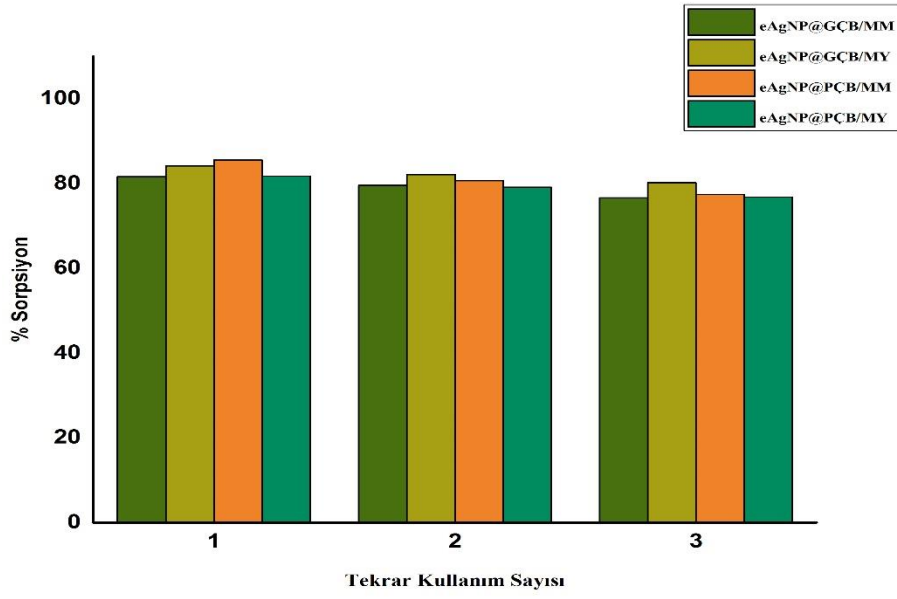
Deneyler sonucunda biyoçarların ve nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin ve yüzde giderim oranının artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. ΔG° 'nin negatif bir değer vermesi adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini ve boya adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir (Gözeten ve Savran, 2018). Düşük sıcaklıklarda (298 K) adsorpsiyon daha uygundur. ΔG° 'nin negatif değer olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.7. Adsorbanların Geri Kazanımı (Rejenerasyonu)

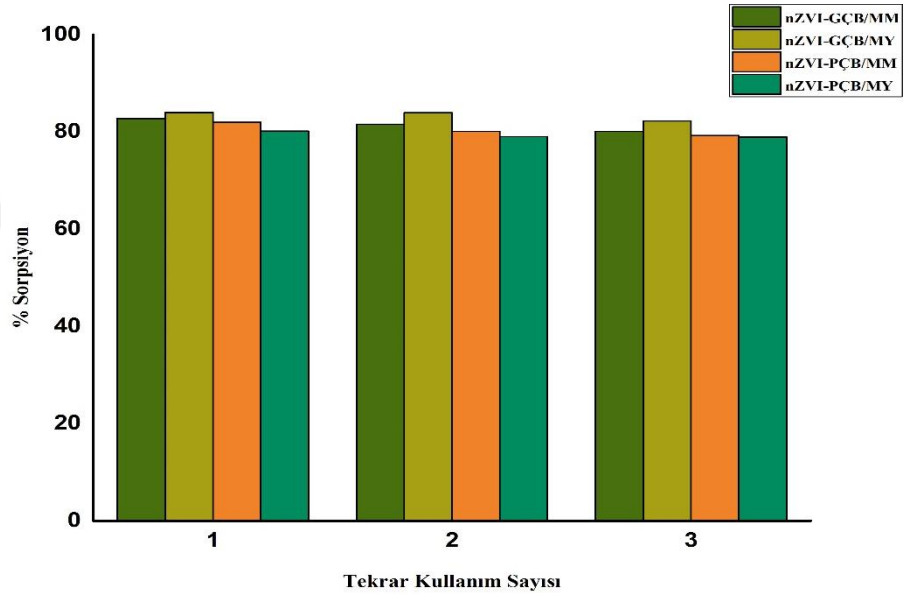
Adsorbanların yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için kesikli kaplar içerisine ayrı ayrı 10 ml 25 ppm MM boyası ve 50 ppm MY boyası eklenip içerisine 0,01 g GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları tartılmıştır ve optimize edilmiş temas süresince karıştırılıp santrifüj işlemi yapılmıştır. Santrifüj edilen adsorbanlar seyreltik HCl ve deiyonize su ile birkaç defa yıkanmıştır. Yıkanan adsorbanlar etüvde 24 saat 40°C'de kurutulmuştur. Her aşamada süzülen numunelerin UV-vis spektroskopisi ile sonuçları ölçülmüştür. Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta adsorbanlar için % giderim gösterilmiştir. Adsorbanlara 3 defa giderim çalışması yapıldığında % sonucunda çok fazla değişiklik olmadığı gözlenmiştir ve adsorbanların tekrar kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021)'in çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.38. GÇB ve PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması



Şekil 4.39. eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması



Şekil 4.40. nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının boyaların gideriminde tekrar kullanılması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden MM ve MY boya larını sulu ortamdan uzaklaştırmak için, doğal adsorban olan Gülibrişim (*Albizia julibrissin*) ağacı meyve çekirdeği ve Patlangaç (*Colutea cilicica*) ağacı meyve çekirdeği biyokütleleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, GÇ ve PÇ, sentezlenen GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanları kullanılmıştır. Çözelti pH'ı, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık gibi parametrelerin denge üzerine etkileri incelenmiştir. Hesaplanan deneysel verilerden adsorpsiyon izoterm leri çizilerek hangi izoterm e uygun olduğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmaları Langmuir izoterm, Freundlich izoterm ve Temkin izoterm eşitliklerine göre incelenerek uygun izoterm lerden adsorban kapasiteleri hesaplanmıştır. Adsorbanların kapasite miktarları MM boyasında GÇB 69,204 mg/g, PÇB 70,671 mg/g, AgNP@GÇB 79,491 mg/g, AgNP@PÇB 85,543 mg/g, nZVI-GÇB 78,125 mg/g, nZVI-PÇB 81,169 mg/g'dır. MY boyasında GÇB 78,616 mg/g, PÇB 61,425 mg/g, AgNP@GÇB 95,147 mg/g, AgNP@PÇB 80,257 mg/g, nZVI-GÇB 94,429 mg/g, nZVI-PÇB 83,126 mg/g olarak bulunmuştur. Gümüş ve demir nanoparçacık yüklü biyoçarların adsorpsiyon kapasite miktarları saf biyoçarlar ile karşılaştırıldığında, adsorbanların biyoçar halinin boya gideriminde daha az etkili olduğu görülmüştür. Yapılan tüm deneysel sonuçlara göre gümüş ve demir yüklü biyoçar adsorbanların biyoçar haline göre daha avantajlı olduğu görülmektedir. Biyoçarların ve modifiye edilmiş biyoçarların sulu çözeltilerden boyaların uzaklaştırılmasında verimli kullanılabilecek adsorbanlar olduğu gösterilmiştir. Çekirdeklerin, biyoçarların ve sentezlenen nanokompozitlerin, yapısını incelemek için SEM, EDX, FTIR, XRD cihazları ile analizleri yapılmıştır.

- SEM analiz sonuçları adsorbanların yapısı incelendiğinde nanokompozit ve biyoçarların gözenekli yapıda olduğu görülür.
- EDX analiz sonuçlarına göre nanokompozitlerin elementel haritaları çıkarıldığında çekirdek yapılarında bulunan C ve O'dan sonra en yüksek oranların katkılanan Ag ve Fe elementleri olduğu görülmektedir.
- Adsorbanların karakteristik fonksiyonel gruplarının türü ve içeriğini belirlemek için yapılan FT-IR analizleri, çok sayıda organik aktif grubun (-OH, -CO, -COOH ve -CH gibi) varlığını ve bu grupların boyaların adsorbanlar tarafından daha çok adsorpsiyonuna katkısı olduğunu ortaya koymuştur.

- Kullanılan adsorbanların her bir kristal fazının kendine özgü atomik dizilimlerini göstermek için XRD analizleri yapılmıştır. X-Işını Kırınım cihazıyla yapılan analizler biyokütlelerin amorf yapıda olduğu, biyoçarların karbon ve mineral içerikleri olduğu ve nanokompozitlerin katkılanma istenen Ag^0 ve Fe^0 nano tanecikleri içerdiğini kanıtlanmıştır.
- GÇ, PÇ, GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB, eAgNP@PÇB, nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB adsorbanlarının boya giderimi incelenmiştir. Boya gideriminde ortam pH'sı etkili bir parametre olmuştur. Denge çalışmaları için adsorbanların pH'ı 6,5-7,5 aralığında optimum olduğu belirlenmiştir.
- Adsorbanlar üzerinde yapılan temas süresinin etkisi çalışmaları sonucunda boya gideriminde en etkili adsorbanların nanokompozitler olduğu, daha sonrasında biyoçar ve en son saf biyokütle hallerinin olduğu sıralaması yapılmıştır.
- Adsorbanlar üzerinde yapılan adsorban miktarı etkisi çalışmaları sonucunda adsorban dozlarının artırılmasıyla adsorplanan boya miktarlarının Adsorpsiyon yüzdesi artmakta ve belirli bir süreden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır. Adsorban miktarları MM ve MY boyasında GÇB, PÇB, eAgNP@GÇB ve eAgNP@PÇB için 0,01 g; MM ve MY boyasında nZVI-GÇB ve nZVI-PÇB için 0,005 g adsorban miktarları maksimum adsorpsiyon değerlerini vermiştir. Demir yüklü biyoçarlar, biyoçar ve gümüş yüklü biyoçar adsorbanlarına göre daha az miktarda kullanıldığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmektedir.
- Çalışmalar sonucunda hesaplanan değerler ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunlukları incelenmiştir. Kullanılan izotermilerin R^2 değerleri çoğunlukla $>0,90$ üzerinde bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir izotermine daha uygun davranış sergilemiştir. Freundlich izotermine hesaplanan R^2 değerlerinin uygun olması sebebiyle, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Temkin izoterm sonuçları incelendiğinde adsorbanlar ve reaktif boya grupları arasında güçlü etkileşim olduğu belirlenmiştir.
- Adsorbanlar üzerinde yapılan kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen verilerde kullanılan adsorbanın yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayı sonuçlarına göre boya giderimi yalancı ikinci derece kinetik modele daha uygun olmuştur.

- Denge çalışmaları sonucunda sıcaklığın etkisi incelendiğinde biyoçarların ve nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzde giderim oranları küçük miktarda sıcaklık ile azda olsa artış göstermiştir.
- Adsorbanların boya çalışmalarında yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için yapılan rejenerasyon işlemleri adsorbanların daha çok kullanılabilir olduğunu göstermiştir.
- Yapılan çalışmalar ile bitkisel atık kabul edilen biyokütleler değerlendirilmiştir. Doğa dostu düşük maliyetli yeşil sentez metodu ile üretilen nanokompozitler boya adsorpsiyonunun artmasını sağlamıştır. Nanodemir yüklü kompozit ile yapılan boya giderim çalışmalarında adsorpsiyon esnasında ortamda filtrasyon ve santrifüjleme gibi işlemlere gerek duyulmadan mıknatıs kullanarak ve sulu ortamda ikincil kirlilik olma ihtimali olmamasını sağlayan nanokompozitlerin daha etkin kullanılmasını sağlamıştır.

Sonuç olarak elde edilen adsorbanların karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarındaki verileri beraber değerlendirildiğinde, çalışılan biyokütlelerin pirolizi ve üretilen nanokompozitleri ile adsorbanların, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde etkili ve yüksek kapasiteye sahip adsorbanlar olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu biyokütlelerin biyoçara dönüştürülmesi ve modifiye edilerek daha güçlü özellik kazandırılması ile çevre kirliliğine katkıları daha iyi olacaktır. Doğal kaynakların verimli kullanımı ve atık olarak sınıflandırılan biyomalzemelerin modifiye edilmesi ile üretilen yeni adsorbanların arıtım tesislerinde organik toksik maddelerin giderilmesinde kullanılması ekonomiye katkı sağlayacaktır.

ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen adsorbanların, atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılmasının yanında diğer organik kirliliklerin sucul ortamdan gideriminde kullanılabileceği düşünülmektedir. Yapılan araştırmaların, sentezlenen yeni adsorbanlara başka nanometaller ve kompozitler eklenerek ileride yapılacak su kirliliği giderim çalışmalarına öncülük edebileceği düşünülmektedir.

İlerleyen zamanlarda yapılacak olan çalışmalarda adsorbanların aktif karbonlara dönüştürülüp yüzey alanı genişletilerek por yapısı artırılıp, farklı nano maddeler veya kompozitler üretilerek boya gideriminde daha etkili olacağı düşünülmektedir. Böylece daha az miktarlarda adsorban kullanılarak daha yüksek değerlerde boyar madde giderimi yapılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Ademiluyi, F. T. ve David-West, E. O., 2012, Effect of chemical activation on the adsorption of heavy metals using activated carbons from waste materials, *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Mashhadi, S. ve Ghasemi, M., 2016, Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1340-1347.
- Akgül, G., 2017, Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4), 485-499.
- Albanio, I. I., Muraro, P. C. L. ve Da Silva, W. L., 2021, Rhodamine B dye adsorption onto biochar from olive biomass waste, *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(5), 214.
- Altundal, Z. ve Bayrak, Y., 2021, *Sulu çözeltilerden katyonik boyar madde giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trakya Üniversitesi.
- Ardejani, F. D., Badii, K. H., Limaee, N. Y., Shafaei, S. Z. ve Mirhabibi, A. R., 2008, Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type, *Journal of hazardous materials*, 151(2-3), 730-737.
- Ayub, A., Raza, Z. A., Majeed, M. I., Tariq, M. R. ve Irfan, A., 2020, Development of sustainable magnetic chitosan biosorbent beads for kinetic remediation of arsenic contaminated water, *International journal of biological macromolecules*, 163, 603-617.
- Balcı, B. ve Erkurt, F. E., 2017, Bir Nano Adsorbent ile Reaktif Black 39 Boyar Maddesinin Distile Sudan ve Sentetik Atıksudan Giderimi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1), 177-186.
- Başbüyük, M. E. S. U. T. ve Forster, C. F., 2003, An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Bayram, O., Moral, E., Köksal, E., Göde, F. ve Pehlivan, E., 2023, Removal of methyl blue and malachite green from water using biodegradable magnetic Tamarindus Indica fruit seed biochar: Characterization, equilibrium study, modelling and thermodynamics, *Sustainable Chemistry for the Environment*, 3, 100023.
- Beşergil, B., 2015, Ir Spektrumlar, Organik Fonksiyonel Grupların Tanımlanması [online], http://besergil.cbu.edu.tr/IR_fonks_grup_abs.pdf, [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2024].
- Bujdák, J., 2020, Adsorption kinetics models in clay systems, The critical analysis of pseudo-second order mechanism, *Applied Clay Science*, 191, 105630.
- Chavan, R. B., 2013, Health and environmental hazards of synthetic dyes, *Garment and Fashion Design at the University of Bahir Dar*, Bahir Dar, Ethiopia.

- Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H. ve Zhou, M., 2019, Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism, *Journal of Molecular Liquids*, 285, 62-74.
- Chouhan, N., 2018, Silver nanoparticles: Synthesis, characterization and applications, 1-39, London, UK: IntechOpen.
- Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Streit, A. F. M., Godinho, M., Perondi, D., Collazzo, G. C. ve Dotto, G. L., 2019, Biochars from animal wastes as alternative materials to treat colored effluents containing basic red 9, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103446.
- Çelik, M. S., Çetinus, Ş. A., Yenidünya, A. F., Çetinkaya, S. ve Tüzün, B., 2023, Biosorption of Rhodamine B dye from aqueous solution by *Rhus coriaria* L. plant: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1272, 134158.
- Çetinkaya, M. Ç., 2021, Adsorpsiyon bio-oksidasyon prosesinin arıtılabilirlik etkinliğinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N. ve Wankasi, D., 2020, Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics, *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166-182.
- Elmorsi, T. M., Mohamed, Z. H., Shopak., W. ve İsmail, A. M., 2014, Kinetic and equilibrium isotherms studies of adsorption of Pb (II) from water onto natural adsorbent, *Journal of Environmental Protection*, 5(17), 1667-1681.
- Eltaweil, A. S., Mohamed, H. A., Abd El-Monaem, E. M. ve El-Subruiti, G. M., 2020, Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, *Advanced Powder Technology*, 31(3), 1253-1263.
- Eltaweil, A. S., Abdelfatah, A. M., Hosny, M. ve Fawzy, M., 2022, Novel biogenic synthesis of a Ag@ Biochar nanocomposite as an antimicrobial agent and photocatalyst for methylene blue degradation, *ACS omega*, 7(9), 8046-8059.
- Erkurt, F. E., 2006, Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eser, F., Mutlu Altundağ, E., Gedik, G., Demirtaş, I., Onal, A. ve Selvi, B., 2017, Anti-inflammatory effect of D-pinitol isolated from the leaves of *Colutea cilicica* Boiss et Bal. on K562 cells, *Turkish Journal of Biochemistry*, 42(4), 445-450.
- Forgacs, E., Cserhádi, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, *Journal Physical chemistry*, 57(385471), 1100-1107.

- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2002, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Advances in Environmental Research*, 7(1), 239-247.
- Gandev, S., 2007, Budding and grafting of the walnut (*Juglans regia* L.) and their effectiveness in Bulgaria, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 13(6), 683.
- Ganguly, P., Sarkhel, R. ve Das, P., 2020, Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis, *Surfaces and Interfaces*, 20, 100616.
- Gao, F., Xu, Z. ve Dai, Y., 2021, Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: A comparative study of performance based on the preparation method, *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101916.
- Gour, A. ve Jain, N. K., 2019, Advances in green synthesis of nanoparticles, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 47(1), 844-851.
- Gözetin, İ. ve Savran, A., 2018, Metil Kırmızısının Silikajel Üzerindeki Çözültiden Adsorpsiyonu: Denge İzotermi Ve Kinetik İncelemeler, *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 581-589.
- Gözükızıl, M. F., 2013, Tekstil endüstrisi atıksularından fenton prosesi ve biyosorpsiyon yöntemi ile renk giderimi ve örnek tesis modeli, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gündüz, F. ve Bayrak, B., 2017, Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M. ve Gürses, M. S., 2016, Classification of dye and pigments. *Dyes and pigments*, 31-45.
- Ho, Y. S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hung, C. M., Huang, C. P., Cheng, J. W., Chen, C. W. ve Dong, C. D., 2021, Production and characterization of a high value-added seaweed-derived biochar: Optimization of pyrolysis conditions and evaluation for sediment treatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105071.
- Iqbal, T., Tufail, S. ve Ghazal, S., 2017, Synthesis of silver, chromium, manganese, tin and iron nano particles by different techniques, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(1), 19-52.
- Karakurt, S., 2019, Removal of carcinogenic arsenic from drinking water by the application of ion exchange resins, *Oncogen Journal*, 2(1), 5.
- Kaushal, I., Saharan, P., Kumar, V., Sharma, A. K. ve Umar, A., 2019, Superb sono-adsorption and energy storage potential of multifunctional Ag-Biochar composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 240-249.

- Khan, I., Saeed, K. ve Khan, I., 2019, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- Koşar, B., 2020, Sulardan mikrokirletici gideriminde ozonlama, perokson (O_3/H_2O_2) ve adsorpsiyon proseslerinin arıtma performansının karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koyuncu, İ., Öztürk, İ., Aydın, A. F., Alp, K., Arıkan, O. A., İnsel, G. H. ve Karaaslan Y. O. T., 2012, Atıksu Arıtma Tesisleri Tasarım Rehberi, *Atıksu Arıtma Tesisleri*, Türkiye, İstanbul.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lau, C. S., Carrier, D. J., Beitle, R. R., Bransby, D. I., Howard, L. R., Lay Jr, J. O. ve Clausen, E. C., 2007, Identification and quantification of glycoside flavonoids in the energy crop *Albizia julibrissin*, *Bioresource technology*, 98(2), 429-435.
- Leng, L. J., Yuan, X. Z., Huang, H. J., Wang, H., Wu, Z. B., Fu, L. H. ve Zheng, G. M., 2015, Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge, *Fuel Processing Technology*, 129, 8-14.
- Li, W. ve Yang, H. J., 2020, Isolation and identification of lignans and other phenolic constituents from the stem bark of *Albizia julibrissin* Durazz and evaluation of their nitric oxide inhibitory activity, *Molecules*, 25(9), 2065.
- Liu, W. J., Ling, L., Wang, Y. Y., He, H., He, Y. R., Yu, H. Q. ve Jiang, H., 2016, One-pot high yield synthesis of Ag nanoparticle-embedded biochar hybrid materials from waste biomass for catalytic Cr (VI) reduction, *Environmental Science: Nano*, 3(4), 745-753.
- Lorenz, K. ve Lal, R., 2014, Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration, *Journal of plant nutrition and soil science*, 177(5), 651-670.
- Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. ve Kundahl, G., 2004, *The handbook of nanotechnology: Business, policy, and intellectual property law*, John Wiley & Sons.
- Nehdi, I., 2011, Characteristics, chemical composition and utilisation of *Albizia julibrissin* seed oil, *Industrial crops and products*, 33(1), 30-34.
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O. ve Oyewola, O. J., 2022 Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, *Results in Engineering*, 16, 100678.
- Özsoy, H. D., 2007, Palmiye kını ve susam kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerinden krom iyonlarının gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2015, Natural biosorbents (garlic stem and horse chesnut shell) for removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *Environmental monitoring and assessment*, 187, 1-10.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2017, Removal of metals by Fe₃O₄ loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): kinetics and modelling study, *Powder technology*, 317, 23-30.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2019, Fast decolorization of cationic dyes by nano-scale zero valent iron immobilized in sycamore tree seed pod fibers: kinetics and modelling study, *International Journal of Phytoremediation*, 21(11), 1130-1144.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2021 Biosorption of methylene blue and malachite green on biodegradable magnetic *Cortaderia selloana* flower spikes: modeling and equilibrium study, *International Journal of Phytoremediation*, 23(1), 26-40.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2023, An ecologically sustainable specific method using new magnetic alginate-biochar from acorn cups (*Quercus coccifera* L.) for decolorization of dyes, *Polymer Bulletin*, 80, 11167 - 11191.
- Patra, J. K. ve Baek, K. H., 2015, Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 219-219.
- Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats., P. ve Banerjee, U. C., 2005, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Critical reviews in environmental science and technology*, 35(3), 219-238.
- Rathi, B. S. ve Kumar, P. S., 2021, Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, *Environmental Pollution*, 280, 116995.
- Saravanan, P., Josephraj, J., Thillainayagam, B. P. ve Ravindiran, G., 2021, Evaluation of the adsorptive removal of cationic dyes by greening biochar derived from agricultural bio-waste of rice husk, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- Sargın, İ., Arslan, G. ve Kaya M., 2016, Microfungal spores (*Ustilago maydis* and *U. digitariae*) immobilised chitosan microcapsules for heavy metal removal, *Carbohydrate polymers*, 138, 201-209.
- Sevimli, M. F., 2000, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sewu, D. D., Jung, H., Kim, S. S., Lee, D. S. ve Woo, S. H., 2019, Decolorization of cationic and anionic dye-laden wastewater by steam-activated biochar produced at an industrial-scale from spent mushroom substrate, *Bioresource technology*, 277, 77-86.
- Shaikh, W. A., Islam, R. U. ve Chakraborty, S., 2021, Stable silver nanoparticle doped mesoporous biochar-based nanocomposite for efficient removal of toxic dyes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104982.

- Shaikh, W. A., Chakraborty, S., Islam, R. U., Ghfar, A. A., Naushad, M., Bundschuh, J., Mondal, N. K., 2022, Fabrication of biochar-based hybrid Ag nanocomposite from algal biomass waste for toxic dye-laden wastewater treatment, *Chemosphere*, 289, 133243.
- Shaikh, W. A., Kumar, A., Chakraborty, S., Islam, R. U., Bhattacharya, T. ve Biswas, J. K., 2022, Biochar-based nanocomposite from waste tea leaf for toxic dye removal: From facile fabrication to functional fitness, *Chemosphere*, 291, 132788.
- Sharma, J., Sharma, S. ve Soni, V., 2023, Toxicity of malachite green on plants and its phytoremediation: a review, *Regional studies in marine science*, 62, 102911.
- Srivastava, S., Sinha, R. ve Roy, D., 2004, Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3), 319-329.
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P. ve Bhatnagar, A., 2020, Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review, *Water*, 12(12), 3561.
- Şamdan, C., 2013, Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi, Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Taha, N. A. ve Al-wadaan, M. A., 2011, Utility and importance of walnut, *Juglans regia* Linn: A. *Afr. J. Microbiol. Res*, 5(32), 5796-5805.
- Taheri, S., Heravi, M. M. ve Mohammadi, P., 2021, Green Synthesis of Ag Nanoparticles by Celery Leaf Extract Supported on Magnetic Carbon-Based Biochar Substrate, as a Green Catalyst for Reduction Reactions, *Research Square*, 14-15.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N. ve Iqbal, M., 2016, Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2431-2439.
- Tasmakıran, A. F., 2010, Ziraî ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tee, G. T., Gok, X. Y. ve Yong, W. F., 2022, Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review, *Environmental Research*, 212, 113248.
- Temkin, M. J. ve Pyzhev, V., 1940, Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Tomczyk, A., Szewczuk-Karpisz, K., Sokolowska, Z., Kercheva, M. ve Dimitrov, E., 2020, Purification of aqueous media by biochars: feedstock type effect on silver nanoparticles removal, *Molecules*, 25(12), 2930.

- Wang, H., Zhao, W., Chen, Y. ve Li, Y., 2020, Nickel aluminum layered double oxides modified magnetic biochar from waste corncob for efficient removal of acridine orange, *Bioresource technology*, 315, 123834.
- World Health Organization, W. H. O., 1989, *Evaluation of certain food additives and contaminants: thirty-third report of the Joint.*
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. ve Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yao, X., Ji, L., Guo, J., Ge, S., Lu, W., Chen, Y. ve Song, W., 2020, An abundant porous biochar material derived from wakame (*Undaria pinnatifida*) with high adsorption performance for three organic dyes, *Bioresource technology*, 318, 124082.
- Yi, Y., Huang, Z., Lu, B., Xian, J., Tsang, E. P., Cheng, W. ve Fang, Z., 2020, Magnetic biochar for environmental remediation: A review, *Bioresource technology*, 298, 122468.
- Yıldız, S., Namal, O. Ö. ve Çekim, M., 2013, Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1), 55-67.
- Zeybek, Z., 2019, Sulardaki metal kirliliğinin doğal adsorbanlar ile giderimi, Doktora Tezi, Konya Teknik Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhang, W. X., 2003, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *Journal of nanoparticle Research*, 5, 323-332.
- Zhang, M. M., Liu, Y. G., Li, T. T., Xu, W. H., Zheng, B. H., Tan, X. F. ve Wang, S. F., 2015, Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of Cr (VI) from aqueous solution, *Rsc Advances*, 5(58), 46955-46964.
- Zheng, L., Wu, G., Wang, B., Wu, L. J. ve Zhao, Y. Y., 2004, Isolation and identification of chemical constituents from *Albizia julibrissin* Durazz, *Beijing da xue xue bao, Yi xue ban= Journal of Peking University, Health Sciences*, 36(4), 421-425.