

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAL KABAĞI KABUĞUNDAN SÜLFÜRİK ASİTLE (H_2SO_4) HAZIRLANMIŞ
BİYOKÖMÜR İLE METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

Demet BAL

ARALIK 2020

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAL KABAĞI KABUĞUNDAN SÜLFÜRİK ASİTLE (H_2SO_4) HAZIRLANMIŞ
BİYOKÖMÜR İLE METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

Hazırlayan
Demet BAL

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ÖZER

İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Jüri Üyeleri
Doç. Dr. Asude ATEŞ
Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÖKLÜ
Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül DEMİR YETİŞ

ARALIK 2020

ONAY

DEMET BAL tarafından hazırlanan “**Bal Kabağı Kabuğundan Sülfürik Asitle (H₂SO₄) Hazırlanmış Biyokömür İle Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden Giderimi**” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvanı, Adı ve Soyadı

(Başkan)

Ünvanı, Adı ve Soyadı

(Danışman)

Ünvanı, Adı ve Soyadı

(Üye)

Ünvanı, Adı ve Soyadı

(Üye) (varsa)

Ünvanı, Adı ve Soyadı

(Üye) (varsa)

İmza

Bu tezin kabulü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../...gün ve .../... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zeki ARGUNHAN

Enstitü Müdürü

BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI
ETİK BEYANI

Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre hazırlamış olduğum “**Bal Kabağı Kabuğundan Sülfürik Asitle (H₂SO₄) Hazırlanmış Biyokömür İle Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden Giderimi**” adlı tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez hazırlanırken tüm aşamalarda bilimsel etik ilkelerine uygun davrandığımı, tez kapsamında sunulan tüm verileri bilimsel etik ilkelerine uygun elde ettiğimi, tezde faydalandığım tüm eserlere atıf yaptığımı ve kaynaklar kısmında bu eserleri gösterdiğimi beyan ederim. / / 20...



Demet BAL
İmza

ÖZET

BAL KABAĞI KABUĞUNDAN SÜLFÜRİK ASİTLE (H₂SO₄) HAZIRLANMIŞ BİYOKÖMÜR İLE METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

Demet BAL

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ÖZER

İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Aralık 2020, 41 sayfa

Bu çalışma, metilen mavisi (MM) katyonik boyasının bal kabuğu kabağından sülfürik asitle hazırlanmış biyokömür (BKKB) üzerine adsorpsiyon davranışını araştırmayı amaçlamaktadır. Zira bir atıktan düşük maliyetli bir adsorban oluşturmak amaçlanmış çok tabakalı yüzey alanı 3,92 m²/g olan biyokömür elde edilmiştir. Adsorban karakterizasyonu için yüzey alanına ek olarak kısmi ve elementel analizler ile FTIR analizi yapılmış, SEM görüntüleri alınmıştır. MM boyasının BKKB ile adsorpsiyonunu karakterize etmek için çözelti pH'sı, temas süresi, MM başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozu değişimlerinin etkileri incelenmiş ve orijinal çözelti pH'sında 24 saatlik temas süresi uygun bulunmuştur. Denge modellemesi sonuçları, Langmuir izoterminin, BKKB ile MM adsorpsiyonu için en yüksek r² katsayısına dayalı olarak en uyumlu model olduğunu göstermiştir ki bu, tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi de 208,33 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Kinetik modelleme sonuçları BKKB üzerine MM boyasının adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışının yalancı 2. derece modeli ile daha iyi açıklanabileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar BKKB'nin atık sulardan MM uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak değerlendirilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Balkabağı, Biyokömür, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon.

ABSTRACT

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH BIOCHAR PREPARED FROM PUMPKIN PEEL WITH SULFURIC ACID (H₂SO₄)

Demet BAL

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate Education Institute

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Çiğdem ÖZER

Co-Supervisor: Prof. Dr Mustafa İMAMOĞLU

December 2020, 41 pages

This study aims to investigate the adsorption behavior of methylene blue (MB) cationic dye on biochar prepared with sulfuric acid from pumpkin (PB). It was aimed to create a low cost adsorbent from agricultural waste, and biochar with a multilayer surface area of 3.92 m² g⁻¹ was obtained. For adsorbent characterization, FTIR analysis was performed with partial and elemental analyzes in addition to the surface area, and SEM images were taken. In order to characterize the adsorption of MB dye with PB, the effects of solution pH, contact time, initial MB concentration and adsorbent dose changes were examined and 24 hours contact time was found suitable at the original solution pH. Equilibrium modeling results showed that the Langmuir isotherm is the most compatible model for MB adsorption with PB, based on the highest coefficient r², indicating that monolayer adsorption is dominant. With the Langmuir isotherm, the maximum adsorption capacity was calculated as 208.33 mg g⁻¹. Kinetic modeling results showed that the kinetic behavior of the adsorption mechanism of MB dye on PB can be explained better with the pseudo second order kinetic model. The results obtained show that it is possible to evaluate PB as an effective adsorbent for MB removal from waste waters.

Keywords: Pumpkin, Biochar, Methylene Blue, Adsorption.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, sahip olduğu değerli fikirleri, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan, desteğini ve zamanını hiç esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ÖZER ile çalışmanın her aşamasında danışmanlığını ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yapılmasında yardım ve katkılarından dolayı yüksek lisans arkadaşlarım Emrullah URGAN ve Ayşenur GÜVEN'e teşekkür ederim.

Yüksek Lisansı yapmamı isteyen, eğitim öğretim hayatım boyunca desteğini sevgisini hoşgörüsünü esirgemeyen, aslî unvanının yanına 'baba' unvanını da ekleyen, hakkını ne yapsam ödeyemeyeceğim anneciğim Yüksel BAL'a ve ailemin tüm fertlerine çok teşekkür ederim.

Beni bir yerlerden izlediğine inandığım, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan ve hayırlı bir insan olabilmem için hayatı boyunca her türlü zorluğa göğüs geren, ilgisini, sevgisini, merhametini esirgemeyen, mezun olup iyi bir mühendis olacağıma olan inancını her zaman hissettiğim, çok erken kaybettiğim canım babam Abdulsemet BAL'a sonsuz teşekkürler ederim.

ÖNSÖZ

Nüfus artışı ile temel ihtiyaç olan suya gereksinim artmakta fakat kullanıma uygun su miktarı her geçen gün azalmaktadır. Bu sebeple kirlenmiş suların arıtılması her geçen gün önem kazanmaktadır. Boyar maddelerle kirlenmiş suların arıtılması da suların iyileştirilmesinin önemli konularındandır. Boyalı suların arıtılmasında kullanılan geleneksel yöntemlere alternatif olarak doğal kaynaklı, sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler geliştirilmesi de son dönem araştırmacıların hedefleri arasındadır.

Bu tez çalışmasında atık sularda sıklıkla rastlanan bir boya çeşidinin geleneksel bir yöntem olan adsorpsiyon ile giderilmesinde adsorban olarak kullanılacak, doğal kökenli biyokömür hazırlanmıştır. Bu sebeple bu tezin, boya ile kirlenmiş suların arıtımında kullanılabilecek doğal bir madde önerisi sunarak, suların iyileştirmesinde doğal maddeler kullanılması ile ilgilenen araştırmacıların ilgisini çekeceğini düşünmekteyim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Suyun Boyar Maddelerle Kirlenmesi	2
1.1.1. Metilen Mavisi	3
1.1.2. Boya İle Kirlenmiş Atıksuları Arıtma Yöntemleri	4
1.2. Adsorpsiyon	5
1.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	6
1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	7
1.2.2.1. Langmuir izotermi	8
1.2.2.2. Freundlich izotermi	8
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği	9
1.2.3.1. Yalancı 1. Derece Kinetik Modeli	9
1.2.3.2. Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli	10
1.3. Biyokömür	10
1.3.1. Genel Özellikleri ve Türleri	10
1.3.2. Bal Kabağı	11
1.4. Yapılan Çalışmalar	11
2. MATERYAL VE YÖNTEM	15
2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	15
2.2. BKKB'nin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	15

2.2.1. Kısmi ve Elementel Analiz	15
2.2.2. pH _{PZC} tayini.....	17
2.2.3. FT-IR analizi.....	17
2.2.4. BET analizi	17
2.2.5. SEM-EDS analizi.....	17
2.3. Boya Stok Çözeltisi.....	18
2.4. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	18
2.5. Kolon Deneyi	19
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	20
3.1. Biyokömürün Karakterizasyonu	20
3.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna pH Değişiminin Etkisi.....	24
3.3. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	25
3.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	27
3.5. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Doz Değişiminin Etkisi.....	28
3.6. BKKB ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İzotermi	29
3.7. BKKB ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Kinetiği	32
3.8. Kolon Çalışması	33
4. SONUÇ	35
5. KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

3.1. Adsorban karakterizasyon verileri.....	20
3.2. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi.....	24
3.3. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine temas süresi etkisi.....	26
3.4. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	27
3.5. MM adsorpsiyonuna BKKB dozunun etkisi	28
3.6. İzoterm verileri ve sabitleri.....	30
3.7. Çeşitli biyokömürlerin MM adsorpsiyon kapasiteleri	31
3.8. Kinetik veriler ve sabitler	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

1.1. Metilen mavisi'nin molekül yapısı	3
1.2. Adsorpsiyon sürecinin aşamaları	5
1.3. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arası etkileşimin gösterimi	6
1.4. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller arası etkileşimin gösterimi	7
1.5. Fiziksel ve kimyasal adsorblamanın karşılaştırılması	7
3.1. BKKB'ye ait FT-IR spektrumu	22
3.2.a. BKKB'ye ait SEM görüntüleri	22
3.2.b. BKKB'ye ait SEM-EDS verileri	23
3.3. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi.....	25
3.4. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine temas süresi etkisi.....	26
3.5. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	27
3.6. MM adsorpsiyonuna BKKB dozunun etkisi	29
3.7. BKKB ile MM adsorpsiyon izotermi	30
3.8. BKKB ile MM adsorpsiyonu için (a) Langmuir ve (b) Freundlich izotermi	31
3.9. BKKB ile MM adsorpsiyonu için (a) yalancı 1. derece ve (b) yalancı 2. derece kinetikleri.....	32
3.10. BKKB ile MM adsorpsiyonu için kinetik modellere uyumluluk karşılaştırması.....	33
3.11. BKKB ile MM adsorpsiyonunun doygunluk eğrisi.....	34

SİMGELER DİZİNİ

C_0	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L
C_e	Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/L
b	Langmuir izotermine ait sabit, L/mg
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti (dk^{-1})
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg.dak)
K_f	Freundlich izotermine ait sabit (mg/g)
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti (dm^3/g)
m	Adsorban miktarı, g
n	Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı bir sabit
K	Kelvin
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
t_k	Karıştırma süresi
V	Çözelti hacmi
q_e	Adsorplanan miktar, mg/g
q_{mak}	Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan Langmuir izotermine ait sabit, mg/g
ΔpH	pH farkı
$^{\circ}C$	Santigrad derece
dk	Dakika
sa	Saat
$\%$	Yüzde

KISALTMALAR DİZİNİ

BKKB	Bal kabağı kabuğu biyokömürü
MM	Metilen mavisi
BET	Brunauer - Emmett - Teller
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	Scanning electron microscope
EDS	Enerji saçınım spektrometresi
KM	Kül miktarı
SK	Sabit karbon

1. GİRİŞ

Boyalar, yüzeylere renk veren organik kompleks moleküllerdir. Plastik, kağıt özellikle de boyama endüstrilerinden çıkan atıksular, bu moleküllerin deşarjı nedeniyle suyu kirletmektedir. Her yıl 7×10^5 metrik ton boya üretilmekte ve bunun % 5-10'u atık olarak alıcı ortamlara atılmaktadır [1]. Boyar maddeler su ortamlarında sebep oldukları estetik sorunların yanı sıra küçük miktarda dahi güneş ışığının nüfuz etmesini engelleyerek su yaşamını olumsuz etkileyebilmektedir. MM de kullanım alanı oldukça fazla olduğundan atıksularda çok rastlanan bir kirletici olarak karşımıza çıkmaktadır. MM'nin uzun süreli maruziyeti bulantı, anemi, hipertansiyon ve kusma gibi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir [1]. Bu nedenlerle, boya ile kirlenmiş atık suların arıtılması, önemli bir sorun olmaya devam etmektedir [2].

Günümüzde ozonlama, fotokataliz, fenton prosesi ve oksidasyon gibi kimyasal yöntemler; aerobik ve anaerobik arıtım gibi biyolojik yöntemler ile iyon değişimi, koagülasyon / flokülasyon, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi fiziksel yöntemler atık sudan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Adsorpsiyon, atık sudan ağır metallerin, organik kirleticilerin ve boyaların uzaklaştırılmasında hem ekonomik hem de etkili olduğu için sıklıkla tercih edilen önemli bir ayırma işlemidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılabilecek adsorban yelpazesi çok geniştir [2]. Prosesin etkinliğini ve maliyetini belirleyici olduğu için adsorban seçiminde atık kaynaklı ve hazırlama prosesi zahmetsiz yeni alternatifler arayışı artmaktadır.

Biyokömürler yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, zengin fonksiyonel gruplara ve geniş uygulama alanına sahip malzemelerdir. Farklı biyokütlelerden bir dizi kimyasal işlemle uygun maliyetli ve kolay elde edilebilen adsorbanlara dönüştürülebilmektedirler. Düşük maliyetleri, gözenekli yapıları ve yüksek verimlilikleri nedeniyle de tercih edilebilirlikleri artmaktadır [4].

Bu çalışmada tarımsal bir atık olan balkabağı kabuğundan sülfürik asitle biyokömür hazırlanmış, elde edilen malzeme yüzey alanı analizi, kısmi ve elementel analizler, FTIR analizi ve SEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmış, bu prosese çözelti pH'sı, temas süresi, MM başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozu değişimlerinin etkileri kesikli sistemle incelenmiştir. BKKB üzerinde MM adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan biyokömürün MM için etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

1.1. Suyun Boyar Maddelerle Kirlenmesi

Cisimlerin yüzeylerinin dış etkenlerden korunması, güzel bir görünüm elde etmek için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyar madde ise, materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere verilen isimdir. Sulu çözelti halinde uygulanırlar. Organik bileşiklerdir ve gelen ışık absorpsiyonu çok yüksek olan maddelerdir [5]. Günümüzde dünya üzerinde yaklaşık 100.000 çeşit ticari boyar madde ve pigment mevcuttur. Yılda 7x10⁵ ton'dan fazla üretim yapılmaktadır [6].

Birçok endüstri kuruluşu ürünlerini boyamak için boyar madde kullanır. Boyar maddeler tekstil ürünlerine parlaklık sağlaması nedeniyle tekstil endüstrisinde sıklıkla tercih edilirler ve çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip aromatik karakterdedirler. Bazı boyar maddelerin insan vücudunda alerjiye, tahrişe ve kansere neden olduğu bilinmektedir. Endüstriyel işlemler sonucunda atık sulara karışan boyarmaddeler resim boyalarında, tekstil boyamacılığında, kağıt sanayisinde ve benzeri uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Boyar maddeler, yüksek konsantrasyonda organik boyar madde, yüzey aktif madde ve zor ayrışabilen kompleks yapıda organik bileşikler içerdiği için endüstriyel atık sulardan giderimi zor ve maliyeti yüksektir [7].

Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Boyama atıksuları, kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerin içeriklerinden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir [8].

Genellikle boyarmaddeler organik, boyalar anorganik yapıda bulunan bileşiklerdir. Tekstil endüstrisinden oluşan atıksular ile birlikte çevreye verilen boyar maddeler, sulama sularına, içme sularına ve yeraltı sularına geçerek toprakta da kirlilik oluşturmaktadır. Atıksu da bulunan boyar maddelerin tek bir prosesle giderimi zordur. Bu yüzden farklı çalışmalar ile arıtım gerçekleştirilir [9].

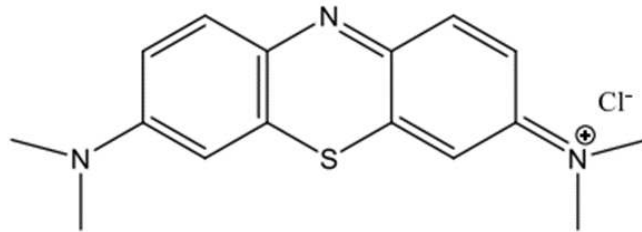
Bu çalışmada metilen mavisi (MM) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmektedir. Metilen mavisinin seçilme sebebi, adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide çok kullanılan boyar madde olmasıdır [6].

1.1.1. Metilen Mavisi

Metilen mavisi, 373,9 g/mol molekül ağırlığında, bazik karakterli ve 663 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon gösterir. Boyar maddeler boyama özelliklerine göre sınıflandırılması; bazik boyarmaddeler, substantif (direkt) boyarmaddeler, diazolama boyarmaddeleri, asit boyarmaddeleri, mordan boyarmaddeler, küp boyarmaddeleri, suda çözünen küp boyarmaddeleri, reaktif boyar maddeler, kükürt boyarmaddeleri, oksidasyon boyarmaddeleri, dispersiyon boyarmaddeler, pigment boyarmaddeleri şeklindedir. Bazik boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir [6].

Katyonik boyar maddeler sınıfından biri olan metilen mavisi (MM) medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kağıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. Bu boyarmaddeye maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, kol ve bacak felcine, doku kangreni gibi hastalıklar meydana gelebilir. Bu nedenle, içme veya kullanma suyu kaynaklarına verilmeden önce bu tür boyar maddelerin atık sulardan giderilmesi önemlidir. Atıksulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon boyarmadde gideriminde uygulanabilecek en etkili yöntemdir. Tekstil atıklarından boyaların uzaklaştırılmasında yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonlar da kullanılmaktadır [7].

Metilen mavisi (MM), kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 'dur. Suda, etanolde kolay çözünebilir, suyu kuvvetle tutma özelliği olan bir boyarmadde. Özellikle tekstil sektöründen çıkan atıksularda metilen mavisine sık sık rastlanmaktadır [10]. Metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Metilen mavisinin molekül yapısı [11]

1.1.2. Boya İle Kirlenmiş Atıksuları Arıtma Yöntemleri

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Atıksu, evsel atıklar, tehlikeli ve tehlikesiz endüstriyel atıklar, tıbbi atıklar, tarımsal atıklar; su, toprak ve hava kirliliğine neden olmaktadır. Su insan ve canlı hayatı için önemli bir ihtiyaçtır. Suyun kirlenerek kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini kaybetmesi su kirliliği olarak adlandırılmaktadır [12].

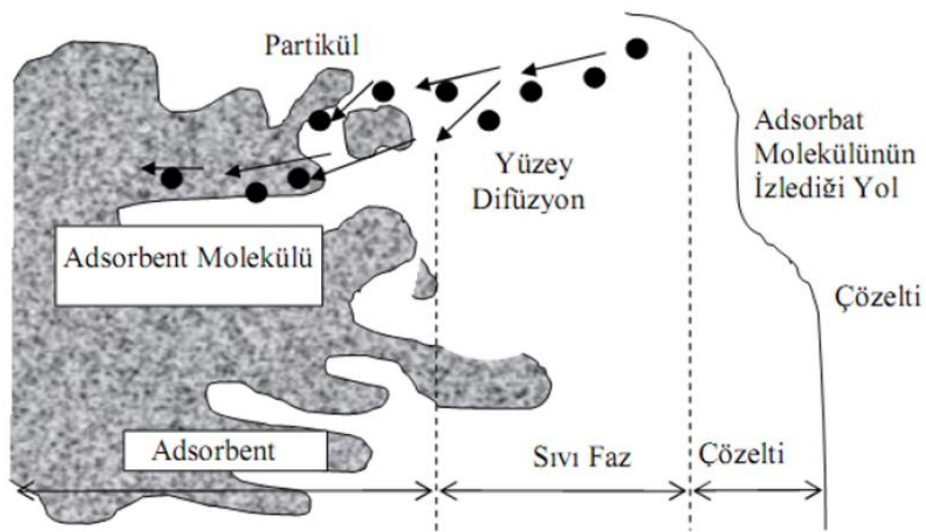
Üretim ve kullanım sonrasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan önemli bir problem olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte alıcı ortamlarına verilen renkli atıksular, su ortamındaki güneş ışığını absorblayarak sucul ortamda biyolojik yaşam için gerekli olan fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilerler [13]. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyarmadde içeren atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır [14]. Boyalı atık suların çevreye uyumlu hale getirilmesi için bazı arıtma işlemlerine gerek vardır. Geleneksel arıtma yöntemleriyle arıtma yapmak çok kolay değildir. Bu yüzden yeni maddelerle arıtım yöntemleri ele alınmaktadır [15]. Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [7].

Boya ile kirlenmiş suların arıtılmaları genellikle üç ana faktöre bağlı olarak yapılmıştır. Birincisi fiziksel olaylara dayanan mekanik arıtmada, atıksulardaki bazı maddeler çökeltme yoluyla giderilmektedir. İkincisi, fiziksel ve kimyasal olaylara bağlı arıtım, üçüncüsü ise mikroorganizmaların giderme özelliğine göre biyolojik arıtmadır. Boyalı atıksularının arıtımında en yaygın kullanılanlar kimyasal yöntemlerdir. Bunlar oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi olarak sıralanabilirler. Örneğin; oksidasyon kimyasal yöntemler içinde yaygın olarak kullanılanlardan geleneksel yöntemlerden biri kimyasal oksidasyondur ki boya molekülündeki aromatik halkanın kırılması ile boyar madde giderilir [16]. Fakat bu tarz geleneksel yöntemlerin uygulanması, maliyeti ve verimliliği açısından dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple boyarmadde ihtiva eden atık suların arıtımı için ileri arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, arıtma performansı en yüksek olan, kullanılan adsorbanın doğal kaynaklı seçimi ve maliyeti düşürülebilmesi sebebi ile de en çok kullanılan yöntemlerden biridir [17].

1.2.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey üzerinde bir maddenin yoğunlaşarak artması veya uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasına denir [9]. Adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de kullanılmaktadır. Sıvı ya da katı yüzeyinde yoğunluğu artan maddeye adsorplanmış madde (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorban denir. Adsorban madde katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme meydana geliyorsa fiziksel adsorpsiyon, kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana geliyorsa kimyasal adsorpsiyon olarak isimlendirilir. Bu iki tür adsorpsiyonun birlikte gerçekleşmesine sorpsiyon denir [14].

Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlar doğal adsorbanlar ve yapay adsorbanlar olarak ikiye ayrılırlar. Yapay adsorbanların en önemlilerinden biri aktif karbondur. Aktif karbonlar granüler ya da toz halde atıksuların gideriminde sıklıkla kullanılan adsorbanlardır. Fakat pahalı oldukları için çok miktarda kullanımları sınırlandırılmaktadır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır [18]. Adsorpsiyon işlemi, geleneksel arıtma ile arıtılması zor olan yani zehirli olabilen, tehlike yaratan maddelerin yüzeyine kimyasal ya da fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki etkileşimlere bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon işlemi bulunmaktadır. Bunlar fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur [9,14].

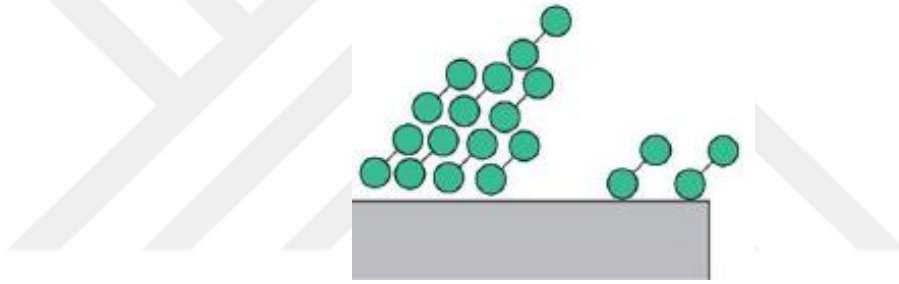


Şekil 1.2. Adsorpsiyon sürecinin aşamaları [19]

1.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Fiziksel Adsorpsiyon

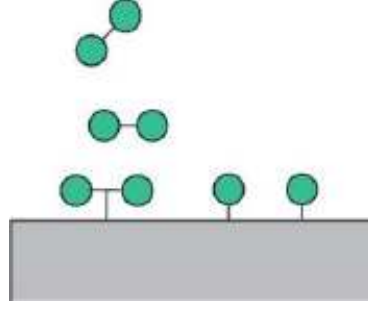
Fiziksel adsorpsiyon partiküller arasındaki zayıf fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri aktiftir. Bu adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ve adsorbent yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle oluşmaktadır. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez ama yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında meydana geldiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu basit bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorbat ve adsorbent arasındaki ilişki çoğu durumda tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorbentin yüzeyinde birikir ancak belirli bir yere bağlanmaz. Adsorpsiyon tabakası birden fazla molekül kalınlığındadır. Proses ısısı düşüktür ve genellikle çok hızlı oluşmaktadır [19,20].



Şekil 1.3. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arası etkileşimin gösterimi [21]

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ve adsorplanan madde arasında meydana gelen kimyasal bağlanma olarak adlandırılır. Bu bağlanma genelde kovalent bağdır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Sıcaklığın artması adsorpsiyonuda arttırmaktadır. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı yeri kalmayınca adsorblama durur. Genelde tersinir bir adsorblama çeşidi değildir. Adsorbent yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorplanan maddenin yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbent adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çoğunlukla tersinir değildir [22,23].



Şekil 1.4. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller arası etkileşimin gösterimi [21]

PARAMETRE	KİMYASAL ADSORPSİYON	FİZİKSEL ADSORPSİYON
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklığın etkisi	Kompleks	Sıcaklıkla azalır
Entalpi etkisi	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Ekzotermik buharlaşma ısıları mertebesinde
Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

Şekil 1.5. Fiziksel ve kimyasal adsorblamanın karşılaştırılması [24]

1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişime bağlı değişimi veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir [25]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla en çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri Langmuir ve Freundlich izotermi'dir. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilmekte iken çözeltiler için derişim kütle birimleri olarak verilir. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda birim adsorban başına tutulma fonksiyonu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [9].

$$q_e = (C_s - C_e) \cdot V/m \quad (1.1)$$

Sembollerin açıklamaları aşağıdaki gibidir;

C_o : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

q_e : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorbentin ağırlığı (g)

1.2.2.1. Langmuir izotermi

Amerikan bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir [23]. Bu izoterme göre, adsorblanan moleküller adsorbandın yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur ve maksimum adsorblama, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediğı ve doygun bir tabaka meydana geldiğı andaki adsorblamadır. Adsorblama hızı, adsorblanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [22].

Langmuir modeli řu denklemle ifade edilir [9],

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mak} K_L} + \frac{C_e}{q_{mak}} \quad (1.2)$$

C_e : Adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg/L)

q_{mak} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (dm³/g)

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

1.2.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich eşitliğı, 1906 yılında Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich (1880- 1941) tarafından bulunan en eski adsorpsiyon izotermidir. Langmuir denkleminin türetilmesi, heterojen katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar içindir. Bu izotermde, adsorban tarafından adsroplanan madde miktarı önce hızla artarken, daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile dolmasıyla hızı yavaşlamaktadır. İçme suyu ve atıksuyun arıtılmasında kullanılan adsorbanların adsorpsiyonunu açıklamak amacı ile kullanılmaktadır ve Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir [25].

$$q_e = K_f x C_e^n \quad (1.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabit (birimsiz)

Bu denklem, her iki tarafının logaritması alınarak kolayca doğrusallaştırılabilir ve denklem aşağıdaki hali alır.

$$\ln q_e = \ln K_f + \ln C_e \quad (1.4)$$

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin temas süresine bağlı olarak tanımlanmaktadır. Zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar aşağıda açıklanmıştır [24].

- Adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru sıvı veya gaz halde bulunan maddeler difüze olmaktadır. Bu kademe, adsorpsiyon düzeneğinde belli bir hareketlilik olduğundan dolayı genellikle yok sayılmaktadır.
- Madde film tabakasına geldikten sonra durgun kısımdan hareket ederek adsorbanın gözeneklerine doğru yönelmektedir. Hız belirleyicidir.
- Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarına doğru ilerleyerek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerlemektedir.
- En sonunda da adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için çoğunlukla yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.3.1. Yalancı 1. Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model 1898'de Lagergren tarafından türetilmiştir. Bu model genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan süreler için uygulanabilir ve bu modele ait eşitliğinin lineer hali 1.5 denkleminde verildiği gibidir [7].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.5)$$

Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci dereceden hız sabitidir. $\ln q_e - q_t$ 'ye karşı t grafiğinin kesim noktası ve eğiminden sırasıyla q_e ve k_1 değerleri belirlenir.

1.2.3.2. Yalancı 2. Derece Kinetik Modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir modeldir. Bu model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model eşitliliği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (1.6)$$

şeklindedir. Denklemdaki k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), ikinci dereceden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci derece kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenir [7].

1.3. Biyokömür

Karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle kaynaklarına örnek olarak, toprak üstü ve altında yaşayan bitkiler, hayvan artıkları, orman ürünleri, atık meyve ve sebzeler gibi tüm organik çöpler ve kentsel atıklar biyokütledir [26]. Biyokömür, biyokütlelerden elde edilen karbonca zengin katı maddelere denir [27].

1.3.1. Genel Özellikleri ve Türleri

Biyokömür eldesi için kullanılan biyokütleler doğada bulundukları yerlere göre karasal, suda yaşayan ve atık biyokütleler olarak sınıflandırılabilirler. Kullanılan biyokütle kaynağı uygulanan dönüşüm süreçleriyle biyokömüre dönüştürülür [26]. Biyokütlenin biyokömüre dönüşüm süreci piroliz olarak adlandırılır. Piroliz aslında bir tür enerji geri kazanım prosesidir. Yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere iki şekilde uygulanır ve sonunda elde edilen maddeler ana

biyokütleden farklı özellik taşırlar. Karbonizasyon olarak bilinen yavaş piroliz tekniğinde sıcaklık artışı dakikada 5-10 °C tutulup sıvı ve gaz üründen daha yüksek oranlarda katı ürün (biyokömür) elde edilen bir prosestir. Piroliz işlemini etkileyen parametrelerin başında kullanılan biyokütlenin yapısı ve özellikleri gelir. Tarımsal atıklar biyokömür kaynağı olarak kullanılan atık biyoküteller içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu tarımsal atıklar bitkilerin hasadı sonrası geriye kalan kök, sap, kabuk ve yapraklarından oluşabileceği gibi yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, sap veya samandan da oluşabilirler. Biyokömür üretimi için çok çeşitli materyaller kullanılmakta olup, öncü seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Öncü materyal karbon içeriğinin belli bir düzeyde olmasının yanısıra üretimin devamlılığının sağlanabilmesi için kolay ve devamlı temin edilebilecek şekilde seçilmesi çok önemlidir [26,28].

1.3.2. Bal Kabağı

Bal kabağı 118 cins ve 825 türü bulunan kabakgiller familyasının bir üyesidir. Kabakgil türlerinin sayısı çok olmakla beraber sadece 20 civarındaki türü pek çok ülkede bilinmektedir. Bunlardan biri de latince adı Cucurbita moschata olan bal kabağı olup ülkemizde de yetiştirilmekte ve kullanılmaktadır. TÜİK 2010 verilerine göre Türkiye'nin toplam kabak üretim miktarı 337,882 tondur ve dünyada 12. sırada yer almaktadır. Kış kabağı olarak da bilinen bal kabağı üretim miktarı ise 70,740 tondur [29].

Ülkemizde kayda değer üretim potansiyeli olan bal kabağından çok çeşitli şekillerde faydalanılsa da kabuğu kullanım alanı bulunmayan tarımsal bir atıktır. Bu sebeple biyokömür üretiminde kullanılma potansiyeli yüksek bir biyokütle olarak değerlendirilmiştir.

1.4. Yapılan Çalışmalar

Sahu ve ark., yapmış olduğu bu çalışmada, liçi tohumundan elde edilen biyokömür, KOH'ın kimyasal aktivasyon ile aktif hale getirilerek ve sulu çözeltiden MM boyarmaddesinin giderimi için kullanılmıştır. SEM ve FESEM görüntüleri, KOH ile aktive edildikten sonra gözenek yoğunluğunda artış meydana geldiğini göstermiştir. Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 124,5 mg g⁻¹ 'dır. Langmuir izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu gözlemlenmiştir. Liçi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması değerlendirmişlerdir. Termodinamik çalışma, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, biyokömürün sulu çözeltilerden MM boyarmaddesinin

uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [1].

Zhang ve ark., bu çalışmada, muz kabuğu atığı ve FeSO_4 içeren yeşil bir biyokömür/ demir oksit kompoziti yapmışlardır. Modifiye edilmiş biyokömür, ham muz kabuğu biyokömürü ile karşılaştırıldığında modifiye edilmiş biyokömürün metilen mavisini adsorbe etme kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. $C_0 = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.1$, $T = 313 \text{ }^\circ\text{K}$ olduğunda metilen mavisini için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 862 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Biyokömürün, sulu çözeltilerde bulunan metilen mavisini giderme kapasitesinin iyi derecede olduğunu rapor edilmiştir [30].

Sun ve ark., bu çalışmada anaerobik arıtma çamuru (BC-R), palmiye kabuğu (BC-PB) ve okaliptüsden (BC-E) hazırlanan biyokömürleri, katyonik boyarmadde olan metilen mavisini sudan uzaklaştırılmak için adsorban olarak kullanmışlardır. FE-SEM görüntüleri, biyokömürlerin iyi birer gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonları 5 mg L^{-1} , pH'sı 7.0 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de şartlarındaki numunelerde (BC-R, BC-PB ve BC-E) 2 saat temas süresi ile MM gideriminin verimliliğini sırasıyla %99,5, % 99,3 ve % 86,1 olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyonu açıklamak için yalancı ikinci dereceden kinetiğin en uygun model olduğu ve deneysel verilere göre BC-R için $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 9.50 mg g^{-1} olduğu belirtilmiştir [31].

Yao ve ark., yapmış oldukları bu çalışmada, manyetik özellik kazandırılmış deniz yosunundan biyokömür üretmiş, metilen mavisini adsorplama kapasitesini araştırmışlardır. Hazırladıkları biyokömüre manyetik özellik kazandırmak için $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de KOH ile aktive etmiş ve tek aşamalı karbonizasyon yoluyla deniz yosunu biyokömürü üzerine emdirme yöntemi ile nikel yüklemişlerdir. Sonuçlar, elde edilen adsorbanın metilen mavisini adsorplama kapasitesinin $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $479,49 \text{ mg g}^{-1}$ değerine ulaşabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon, Langmuir izotermi ve yalancı ikinci derece kinetiğine uygunluk göstermiştir. Metilen mavisini için elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesi deniz yosununun boyalı atık su arıtımında verimli olduğunu göstermiştir [32].

Jacob ve ark., tarım alanlarından kaynaklanan ve su kaynaklarına karışan bir kirletici olan CPS'nin giderilmesi gerektiğini belirttikleri çalışmalarında adsorban olarak küspe bazlı biyokömür kullanılarak adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Ham küspeye uyguladıkları farklı işlemlerle üç farklı biyokömür hazırlamış ve CPS'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Freundlich izoterminin en uygun model olduğunu göstermişlerdir. CPS için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.20 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır [33].

Yu ve ark, bu çalışmada, sırasıyla katyonik ve anyonik boyalar olan metilen mavisi (MM) ve kongo kırmızısının (KK) mikroalgal biyokömür üzerine adsorpsiyon davranışını araştırmışlardır. Düşük maliyetli bir adsorban oluşturmak için atıktan üretilen mikroalgal biyokömür ile MM ve KK için denge temas süreleri sırasıyla 120 saat ve 4 saat olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminin, işlenmiş mikroalgal biyokömürün hem MM hem de KK adsorpsiyonu için r^2 katsayısına bağlı olarak en iyi model olduğu belirtilmiştir. MM ve KK için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 113,00 mg/g ve 164,35 mg/g olarak bulunmuştur. Boyaların uzaklaştırılmasında adsorban olarak işlenmiş mikroalgal biyokömürünün etkinliği rapor edilmiştir [34].

Fan ve ark, çalışmalarında belediye çamurundan biyokömür üretmiş ve yüzey alanı, gözeneklilik analizi, SEM-EDS ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. Sulu çözeltiden metilen mavisinin (MM) çamurdan elde edilen biyokömür üzerine adsorban dozajı, temas süresi, pH, sıcaklık gibi etki faktörleri ile adsorpsiyon kinetiği, izoterm, termodinamik mekanizmaları da araştırmışlardır. Sonuçlar, biyokömür üzerindeki MM adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden modele ve Langmuir izoterm denkleminde uygun olduğunu göstermiştir. Başlangıçtaki MM konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça, adsorpsiyon miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Çamurdan üretilen biyokömür üzerine MM adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu görülmüştür. Desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik deneyi, çamurdan üretilen biyokömürün, MM giderimi için yeniden kullanılabilir bir adsorban olduğunu göstermiştir [35].

Albalasmeh ve ark., bu çalışmada, kirleticiler için bir adsorban olarak biyokömür araştırmışlardır. Biyokömür elde etmek için piroliz işlemini uygulamışlardır. Biyokömür numuneleri, farklı piroliz sıcaklıklarında (300-600°C) üç farklı malzeme (meşe palamudu kabukları, jift ve soyulmuş keçiboynuzu kabukları) ile ve dört farklı partikül boyutunda (100-2000 mm) hazırlanmış. Metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Biyokömür verimi, üç malzeme için de tüm parçacık boyutları için artan piroliz sıcaklığı ile azalırken kül içeriği, sabit karbon, termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve özgül yüzey alanında artış gözlenmiştir [36].

Lonappan ve ark., bu çalışmada, çeşitli piroliz koşullarında çam ağacı, domuz gübresi ve karton gibi atık maddelerden hareketle üç farklı biyokömür elde etmişlerdir. Her bir adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri ve ticari olarak temin edilebilirliğini araştırmışlardır. Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ve biyokömür dozunun artmasıyla boya adsorpsiyonun da arttığı gözlemlenmiştir. Farklı kaynaklardan hazırlanan biyokömür mikro partikülleri, ham biyokömür ve ticari olarak temin edilebilen aktif karbon karşılaştırılmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbon için 48,30 mg g⁻¹, domuz gübresi mikro partikülleri için ise 25 mg g⁻¹ bulunmuştur.

Denge adsorpsiyon verileri domuz gübresi için Langmuir modeli, karton ve çam ağacı için ise Freundlich modelinin en uygun olduğu göstermiştir [37].



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda boya konsantrasyonlarının tespiti için WTW Photo Lab 7600 model UV-VIS spektrofotometre kullanıldı. 663 nm de yapılan ölçümlerden önce hazırlanan standart çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi elde edildi. Çalışmalar boyunca tüm pH ölçümleri için Hanna marka HI 221 model pH metre kullanıldı. Çözeltilerin karıştırılması için Mag marka Mix 15 model çoklu manyetik karıştırıcı kullanıldı. Ağırlık ölçümleri Ohaus marka hassas terazi ile yapıldı. Kurutma işlemleri için sıcaklığı 250⁰ C'ye kadar çıkabilen Nüve marka FN 400 model etüv, biyokömürün karakterizasyon işlemleri sırasında Thermolyne marka 48000 model dijital göstergeli bir fırın kullanıldı. Biyokömüre ait FTIR spektrumları Shimadzu FTIR IR Prestige-21 spektroskopisi ile alındı. Ayırma işlemlerinde Gibson marka Cencom ii model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

2.2. BKKB'nin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Çalışmalarda adsorban olarak kullanılan biyokömür, bal kabağı kabuğundan şu şekilde hazırlanmıştır: 30 g kabak kabuğu ile 30 g sülfürik asit iyice karıştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Sonra sıcak destile su ile yıkandı. Ardından %1'lik sodyum bikarbonat çözeltisinin 200 mL si içerisine koyularak bir gece bekletildi. Daha sonra yıkama sularının pH'sı 7.0 olana kadar destile su ile yıkandı. 105 °C' de 24 saat kurutuldu. Sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere kahverengi cam şişeye konularak muhafaza altına alındı.

Hazırlanan biyokömürün karakterizasyonu için nem ve kül içeriği tayini, sabit karbon tayini, elementel analiz, tek ve çok noktalı BET yüzey analizleri ile FTIR analizi yapılmış, SEM görüntüleri alınmıştır.

2.2.1. Kısmi ve Elementel Analiz

Biyokömürün nem içeriğini tayin etmek için 1,25 cm derinliğindeki kapsül sabit tartıma getirilmiştir. 1g BKKB tartılarak kapsüle alınmış 150⁰C'de 3 saat etüvde bekletildikten sonra desikatörde soğumaya bırakılmıştır. İkinci tartımdan sonra yüzde nem içeriği aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır [38].

$$\% \text{ Nem} = \frac{C - D}{C - B} \times 100 \quad 2.1$$

Denklemden;

C: Numune ve kapsülün ilk kütlesi (g),

D: Numune ve kapsülün son kütlesi (g),

B: Boş kapsül kütlesi (g)'dir.

Kül tayini için, sabit tartıma getirilmiş kapaklı porselen kroze ile 1 g biyokömür kül fırınında 650 ± 25 °C'de 3 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutulmuş, tartım sonrası biyokömürün kül miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [38].

$$\% \text{ Kül} = \frac{D - B}{C - B} \times 100 \quad 2.2$$

Burada;

C: Numune ve krozenin kütlesi (g),

D: Kül ve krozenin kütlesi (g),

B: Boş kroze kütlesi (g)'dir.

Biyokömürün içerdiği uçucu madde miktarını tayin etmek için 1 g biyokömür sabit tartıma getirilmiş kapaklı kroze içerisinde, kül fırınında 950 ± 25 °C'de 7 dakika boyunca yakıldı. Fırından çıkartılıp desikatörde soğutulan kroze tartıldı ve uçucu madde miktarı (UM) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı [38].

$$UM = \frac{C - D}{C - B} \times 100 \quad 2.3$$

Denklemden;

C: Numune ve krozenin kütlesi (g),

D: Kalan madde ve krozenin kütlesi (g),

B: Boş kroze ve kapak kütlesi (g)'dir.

Kül miktarı (KM) ve uçucu madde miktarına bağlı olarak biyokömürün sabit karbon (SK) yüzdesi aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır [38].

$$\% SK = 100 - (KM + UM)$$

2.4

Biyokömürün elementel analizi ise LECO marka, CHNS-932 model analizatör ile yapılmış. C, N, H, S miktarları belirlenmiştir.

2.2.2. pH_{PZC} tayini

Biyokömürün pH_{PZC} değerinin belirlenebilmesi için pH'ı 2 ile 12 aralığında altı adet 0,1 M KNO₃ çözeltisi hazırlanıp 0,1 g biyokömür ile 24 saat karıştırıldı. Denge pH değerleri ölçülüp kaydedildi. Başlangıç pH değerleri ile denge pH değerleri arasındaki farklar (ΔpH) belirlendi. Başlangıç pH değerlerine karşılık ΔpH değerlerinin değişim grafiği çizildi. Eğrinin x eksenini kestiği nokta pH_{PZC} değeri olarak tespit edildi [6].

2.2.3. FT-IR analizi

FT-IR analizi Shimadzu marka Prestige-21 model cihaz ile yapılmış 4000 ve 400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında geçirgenlik değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen pikler ile biyokömürün fonksiyonel grupları tanımlanmıştır.

2.2.4. BET analizi

BKKB, Autosorb-6b cihazı ile adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla, 77,4 °K' de analize tabi tutulmuş, hem tek noktalı hem de çok noktalı yüzey karakterizasyonu yapılmış, yüzey alanları belirlenmiştir.

2.2.5. SEM-EDS analizi

FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüler yorumlanarak kabak kabuğundan hazırlanmış biyokömürün yüzey özellikleri ve morfolojisi tanımlanmıştır. Biyokömürün yüzde elementel bileşimi ise EDS (Enerji Saçınım Spektrometresi) detektörü yardımıyla belirlenmiştir.

2.3. Boya Stok Çözeltisi

Boya olarak Merck marka metilen mavisi (MM) kullanıldı. Derişimi 1000 mg L⁻¹ olacak şekilde MM'nin gerekli miktarı destile suda çözülerek çözeltinin hacmi 1 L'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı. Çalışmada kullanılan çözeltiler ile standart çözeltiler stok çözeltiden gerekli oranlarda seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

2.4. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

MM boyasının, kabak kabuğundan sülfürik asitle hazırlanmış BKKB üzerine adsorpsiyon dinamikleri kesikli deneyler yapılarak değerlendirildi. pH, başlangıç MM konsantrasyonu, adsorban dozu ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. pH etkisi incelemesi için 0.050 g biyokömür, 50 mL hacminde ve 400 mg L⁻¹ derişiminde boya çözeltilerine, çeşitli pH değerlerinde ilave edildi ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. pH ayarlamaları için 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. Adsorpsiyona temas süresi etkisinin araştırılması için, orijinal pH değerindeki (6.0) 400 mg L⁻¹ derişimindeki boya çözeltileri (50 mL) 0.050 g biyokömür ile 5 ila 1440 dakika aralığında karıştırıldı. Başlangıç MM konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek için, 50 mL hacmindeki boya çözeltileri pH 6.0'da 50 ile 500 mg L⁻¹ arasında değişen konsantrasyonlarda hazırlandı ve bu çözeltilerin üzerine 0.050 g biyokömür ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Adsorpsiyon işleminin sonunda, biyokömür süspansiyondan santrifüj yapılarak ayrıldı. Çözeltide kalan MM konsantrasyonları UV-VIS spektrofotometre ile ölçüldü. Daha sonra biyokömürün birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarları denklem 2.5, adsorpsiyon yüzdeleri ise denklem 2.6 ile hesaplandı [39].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad 2.5$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad 2.6$$

Bu denklemlerde;

q_e : Birim biyokömür üzerine adsorplanan MM miktarı (mg g⁻¹)

C_0 : MM başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki MM konsantrasyonu (mg L⁻¹)

C_t : t zamanında çözeltide kalan MM konsantrasyonu (mg L⁻¹)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Biyokömür miktarı (g)'dir.

Adsorpsiyona başlangıç MM konsantrasyonunun ve temas süresinin etkilerini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen veriler kullanılarak sırasıyla izoterm ve kinetik model uygulamaları yapıldı. İzoterm uygulamaları için Langmuir [40] ve Freundlich [41] modelleri kullanılırken kinetik uygulamalar için yalancı 1. Derece [42] ve yalancı 2. Derece [43] modelleri kullanıldı.

2.5. Kolon Deneyi

Kolon adsorpsiyon deneyleri 1 cm iç çapa ve 15 cm yüksekliğe sahip cam kolonda gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak olarak 0,100 g BKKB kolona yerleştirilmiştir. 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda MM çözeltisi kendi akış hızında yer çekimi etkisiyle kolondan geçirilmiş, kolon çıkışında alınan örneklerde kalan MM konsantrasyonu ölçülmüştür. Kolondan geçirilen numune hacmine karşılık çözeltide kalan MM konsantrasyonundaki değişimi grafikleştirilmiş, kolon doygunluk eğrisi elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Biyokömürün Karakterizasyonu

Bal kabağı kabuğundan sülfürik asit ile hazırlanan biyokömürün karakterizasyonu için yapılan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriği tayinlerin, elementel analiz tek ve çok noktalı BET yüzey analizlerinin sonuçları ile pH_{PZC} değeri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Adsorban Karakterizasyon Verileri

Analiz	Sonuç
Nem içeriği	% 8,90
Kül içeriği	% 8,00
Uçucu madde	% 52,8
Sabit karbon içeriği	% 39,2
BET yüzey alanı	
	Tek noktalı 2,46 m ² /g
	Çok noktalı 3,92 m ² /g
Elementel Analiz	
	C % 63,50
	H % 4,52
	N % 1,70
	S % 1,02
pH _{PZC}	5,47

Literatür araştırmalarımıza göre bitki kaynaklı biyokömürlerin genellikle düşük miktarda kül içerdiği rapor edilmiştir. Lonappan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hazırladıkları çam ağacı ve karton kaynaklı biyokömürlerin kül içeriğini sırasıyla %9,52 ve %12,52 olarak tespit etmişlerdir [37]. Wang ve arkadaşları da hazırladıkları iki biyokömürden odun talaşı kaynaklı olanın düşük kül içerikli (% 1,28) olduğunu bu sebeple daha iyi bir adsorban özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir [44]. Kül içeriğinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi çok incelenmemiş ve her kirletici için kesin etkiler açıkça ortaya konmamıştır fakat yüksek kül içeriğine sahip biyokömürün, organik pestisitler için bastırılmış adsorpsiyon potansiyeli sergilediği bildirilmiştir [37]. BKKB de düşük kül içerikli bir biyokömür olarak iyi bir adsorban potansiyeli taşımaktadır.

Kolodynska ve arkadaşları çalışmalarında kullandıkları biyokömür örneklerinin nem içeriklerini %3,79 ile 6,17 aralığında bulmuşlardır [45]. Lonappan ve arkadaşları da domuz dışısından elde ettikleri biyokömürün nem içeriğini %7,65 olarak rapor etmişlerdir.

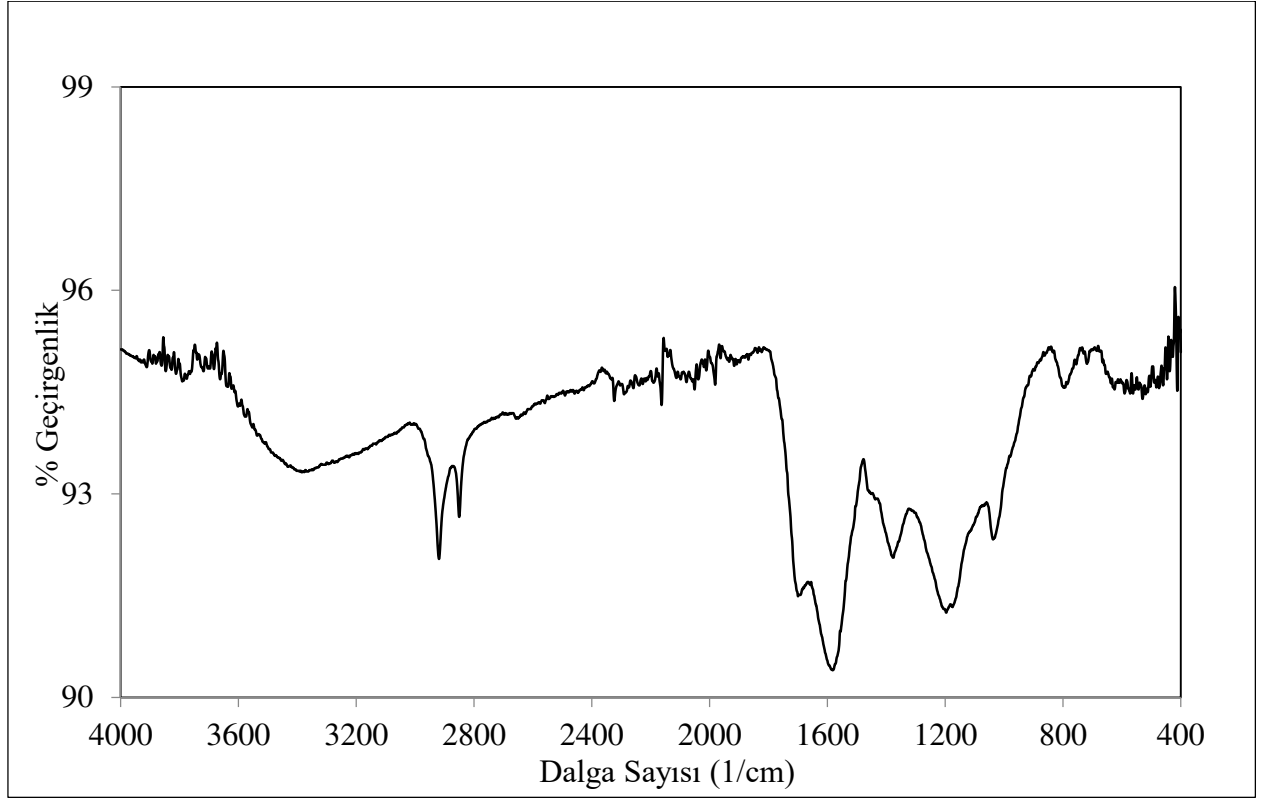
BKKB'nin uçucu madde içeriğinin literatürdeki biyokömürler ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin Kolodynska ve arkadaşlarının kullandıkları biyokömürlere ait uçucu madde içerikleri %11,67 ve 27,35 aralığındadır [45]. İyi biyokömürü çoğunlukla sabit karbon, az uçucu madde, düşük nem ve kül içeriği ile tanımlayan Brewer'ın çalışmasında biyokömür örneklerinin uçucu madde miktarları %5,10 ile 29,70 aralığında değişirken sabit karbon miktarlarının % 20,30 ile 72,90 aralığında değiştiği görülmüştür [46].

BKKB'nin yüzey alanı ($3,92 \text{ m}^2/\text{g}$), Liu ve arkadaşlarının [47] pirinç kabuğu ($139,7 \text{ m}^2/\text{g}$) ve mısır koçanından ($138,9 \text{ m}^2/\text{g}$) yaptıkları biyokömür örnekleri yanında çok düşük iken, Song ve arkadaşlarının [48] mısır samanından ($3,18 \text{ m}^2/\text{g}$) yaptığı örnek ile oldukça yakındır. Ayrıca Hanoğlu da çalışmasında yüzey alanı $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan düşük biyokömür örnekleri rapor etmiştir [49]. Literatürde termokimyasal proseslerle hazırlanan biyokömürlerde farklı ısıtma hızlarında aktive edilmiş çeşitli biyokömürlerin spesifik yüzey alanı gösterdikleri, sıcaklık artışının yüzey alanlarını arttırdığı rapor edilmiştir [50]. BKKB'nin hazırlanışındaki süreç sadece kimyasal olduğundan yüzey alanı termokimyasal hazırlananlara göre düşüktür.

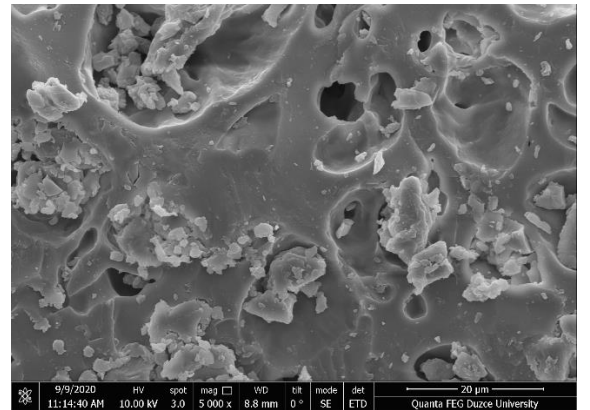
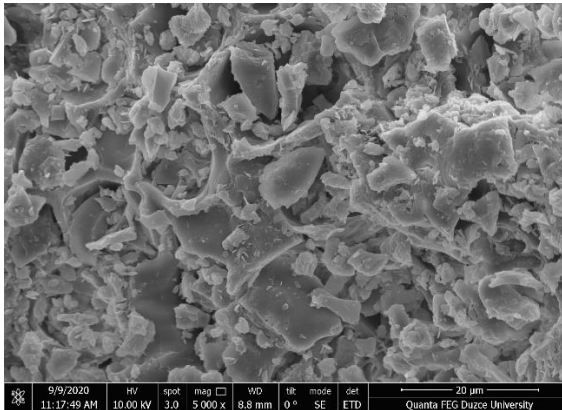
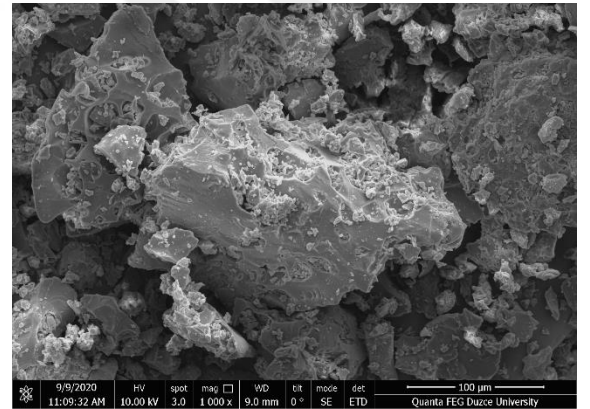
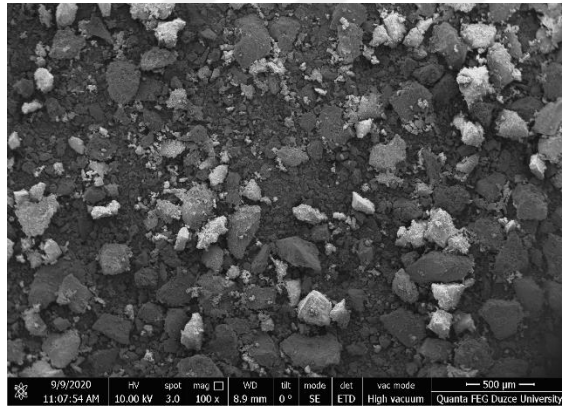
Song ve arkadaşlarının mısır samanından üretilen farklı oranlarda MnO_x yüklemesi yaptığı biyokömürlerin C yüzdeleri 48,6 -85,3 aralığında, H yüzdeleri 0,24-1,75 aralığında, O yüzdeleri 5,16-25,6 aralığında, S yüzdeleri 1,58-2,01 aralığında bulunmuştur.

Bu çalışmada hazırlanıp adsorban olarak kullanılan BKKB'nin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 5,47 olarak belirlenmiştir ki bu da adsorbanımızın bu pH noktasında yükünün sıfır olduğu, bu noktadan düşük pH değerinde yüzeyinin pozitif, yüksek pH değerlerinde ise yüzeyinin negatif yüklü olacağı anlamına gelmektedir [51].

BKKB'ye ait FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. 3380 cm^{-1} de gözlenen yayvan pikin Hidrojen bağlı hidroksil gruplarının O-H germe titreşimlerinden, 2919 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} bandındaki piklerin alifatik fonksiyonel gruplara ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerinden [52,53], 1378 cm^{-1} de gözlenen pikin ise alken ve alkanlara ait CH- geriliminden kaynaklandığı düşünülmektedir [31]. 1690 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C-O fonksiyonel grubundan [54], 1034 cm^{-1} piki ise alkol ya da fenol kaynaklı C-O, C-O-H gruplarının gerilmelerinden ileri gelebilir [26]. $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ bandı da yine C-O, C-OH ve O-H gerilimini [6] gösterirken, 700 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} bandındaki pikler aromatik C-H deformasyonundan [52] kaynaklanmaktadır.

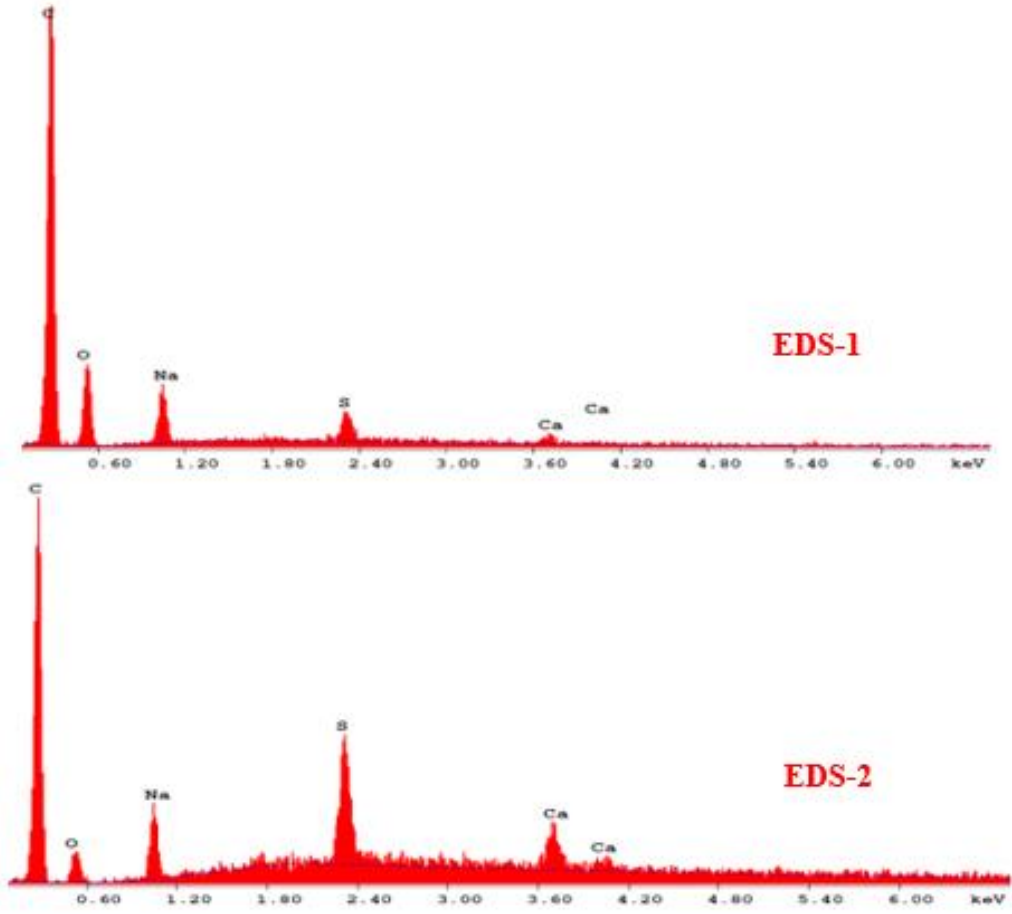
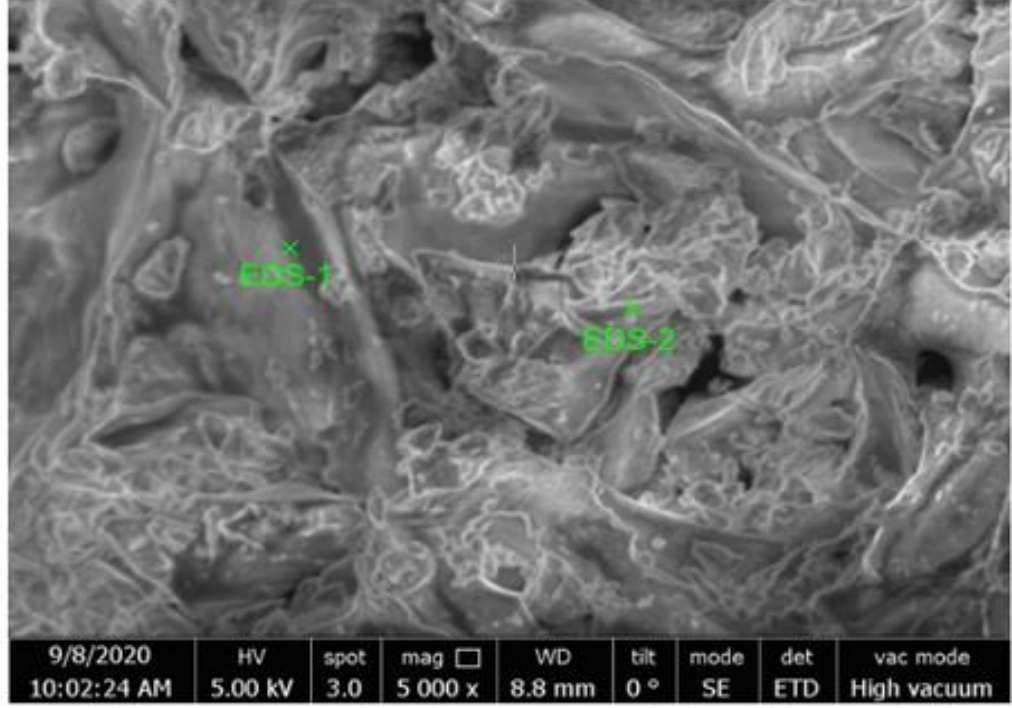


Şekil 3.1. BKKB'ye ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.2.a. BKKB'ye ait SEM görüntüleri

BKKB'nin yüzey morfolojisi SEM-EDS spektrumları ile değerlendirilmiştir (Şekil 3.2a ve b).



Şekil 3.2.b. BKKB'ye ait SEM-EDS verileri

SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere yüzey yapısı düzensizdir, farklı boyut ve şekillerde girinti çıkıntılar içermektedir [54]. Yüzeyi gözenekten çok büyük çukur boşluklardan oluşmaktadır [53]. İki ayrı noktadan alınan EDS analiz spektrumları C, O, Na ve S atomlarının varlığına dair güçlü sinyaller içerirken, EDS 2 noktasında Ca ve S atomları için gözlenen sinyallerin daha güçlü olduğu görülmektedir.

3.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna pH Değişiminin Etkisi

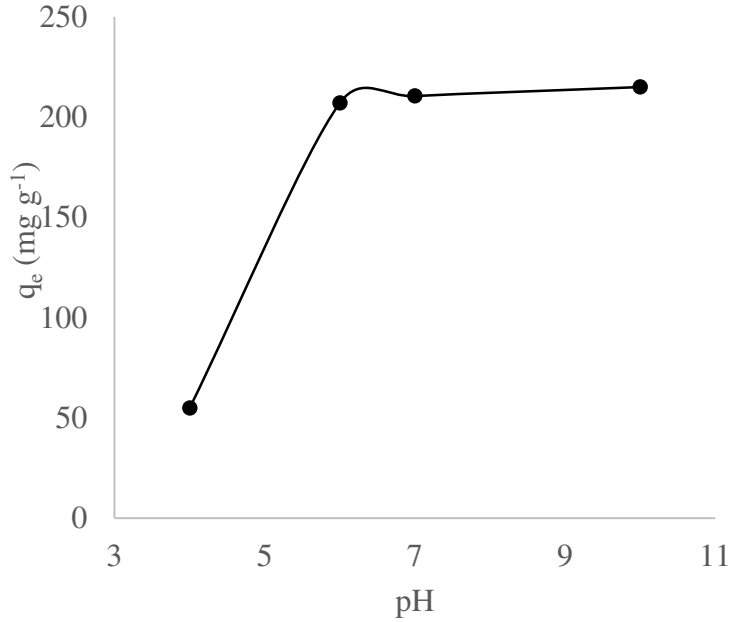
Adsorpsiyonun prosesinin optimizasyonunda, adsorban yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyeceği için pH önemli bir parametredir [55]. BKKB üzerine MM adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacı ile 400 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 50 mL MM çözeltilerinin pH'ı 4-10 arasında değiştirilmiştir. pH 6,0 değeri ise MB çözeltilerinin orijinal değeridir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmaksızın çözeltilere BKKB eklenmiş, orijinal pH değerinde BKKB'nin MM adsorplaması gözlenmiştir.

Çizelge 3.2. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi

pH	q _e (mg g ⁻¹)
4	55,0
6	207,5
7	210,5
10	215,0
Deney Şartları	Doz:50 mg, V:50 mL, C ₀ :400 mg L ⁻¹ , t:24 sa

Çizelge 3.2 farklı pH değerleri altında biyokömürün MM adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. pH değerinin 4'ten 6'ya artışı ile adsorpsiyon kapasitesindeki keskin artış Şekil 3.3'te de görülmektedir. Bu durum, asidik koşulların bal kabağı kabuğundan üretilen biyokömür üzerinde MM'nin adsorpsiyonunu desteklemediğini göstermektedir. pH'ın MM adsorpsiyonu üzerindeki bu etkisi, düşük pH değerlerinde derişimi yüksek olan H⁺ iyonlarının biyokömür üzerindeki sınırlı bağlanma yerlerini işgal etmesiyle [35] ve adsorbanın yüzey yükünü değiştirmesi nedeniyle olabilir [51]. Çözelti pH değerinin BKKB'nin pH_{PZC} değerinden (5,47) büyük olduğu durumda negatif yüklenen yüzeyi ile pozitif yüklü MM molekülleri arasında elektrostatik bir çekim oluşur ki bu çekim de MM moleküllerinin adsorpsiyon miktarını artırır [55]. Albalasmeh ve arkadaşları da tarımsal atıklardan ürettikleri üç ayrı biyokömür üzerine MM adsorpsiyonu çalışmalarında 8,2-

8,9 aralığında pH_{PZC} değerleri için daha yüksek pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle [36] bu çalışma ile benzer sonuçlar rapor etmişlerdir.



Şekil 3.3. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi

Asidik şartlardan orijinal pH değerine kadar gözlenen önemli artışın yanında, pH 6'dan 10'a yükseltildiğinde, MM adsorplanma miktarında, pH ayarlanmasını gerektirecek önemde bir artış gözlenmemiştir. Bu sebeple sonraki çalışmalar orijinal pH değerinde sürdürülmüştür.

3.3. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

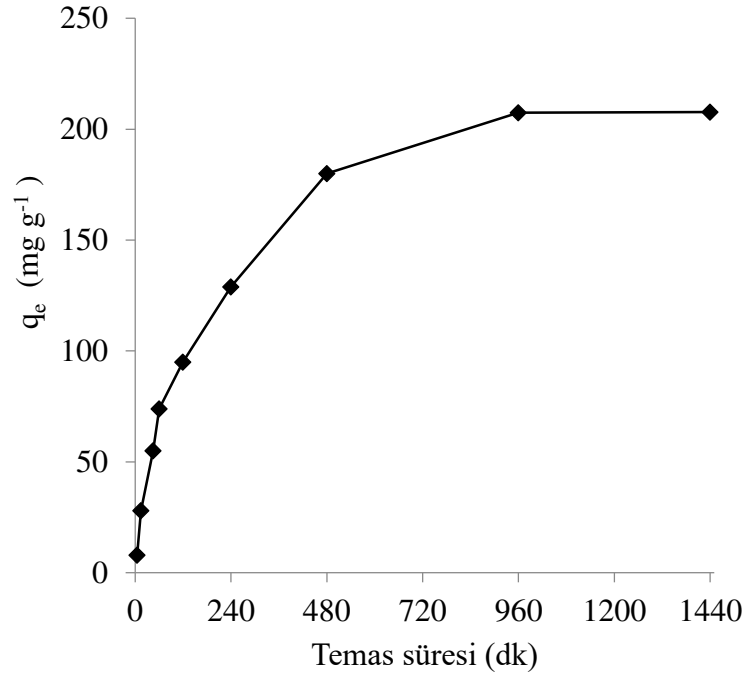
Temas süresi de MM adsorpsiyonu için önemli bir etki faktörüdür. Bu sebeple temas süresinin BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacı ile 400 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki MM çözeltileri 50 mg BKKB ile 5 ila 1440 dakika aralığında değişen sürelerde karıştırılmış ve çözeltide kalan MM konsantrasyonları ölçülmüştür. Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 3.3 'te gösterilmiştir.

Şekil 3.4'ten de görülebileceği üzere yaklaşık 16 saatlik temas süresi sonunda, BKKB'nin gramı başına adsorplanan MM miktarı 8,00 mg'dan 207,50 mg'a çıkmıştır. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi önce artmış sonra stabil olma eğilimi göstermiştir ki, bu da MM adsorpsiyonunun bir denge durumuna ulaştığını göstermektedir [35].

Çizelge 3.3. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine temas süresi etkisi

Zaman (dk)	q_e (mg g ⁻¹)
5	8,0
15	28,0
45	55,0
60	74,0
120	95,0
240	129,0
480	180,0
960	207,5
1440	207,5
Deney Şartları	Doz:50 mg, V:50 mL, C ₀ :400 mg L ⁻¹ , pH: 6

Jacob ve arkadaşları da çalışmalarında 45 ve 60 dakikalık temas süreleri arasında, adsorpsiyon kapasitesinde çok az bir fark elde etmiş olmalarına rağmen, temas süresini 60 dakika olarak belirlemişlerdir [33]. Bizim çalışmamızda da BKKB ile MM adsorpsiyonunun 16 saatte dengeye geldiği görülmüş, pratik sebeplerle sonraki çalışmalar için karıştırma süresi 24 saat olarak uygulanmıştır.



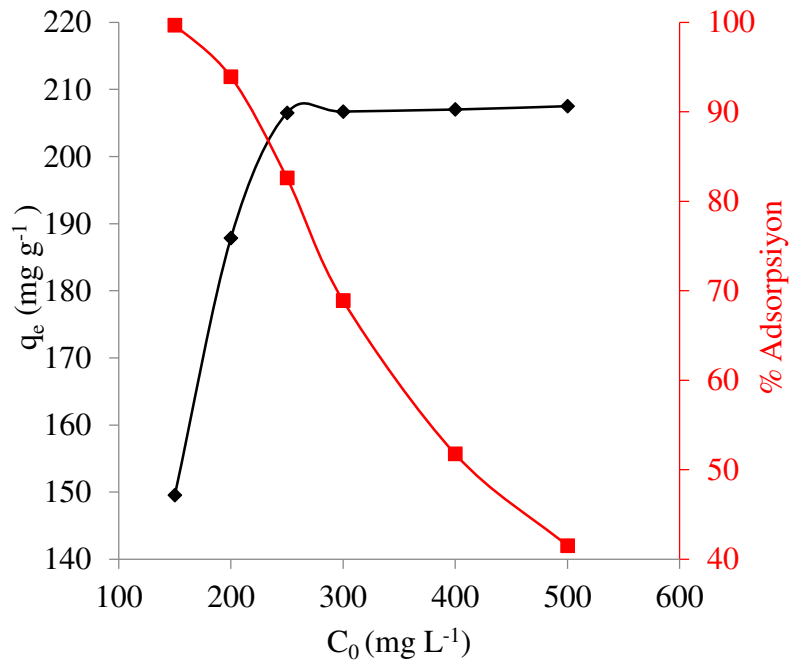
Şekil 3.4. BKKB ile MM adsorpsiyon kapasitesine temas süresi etkisi

3.4. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini inceleyebilmek için 150-500 mg L⁻¹ aralığında konsantrasyonları değişen 50 mL'lik çözeltiler, 50 mg BKKB ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltide kalan MM miktarları ölçülmüş, birim BKKB başına adsorplanan MM miktarları ile adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmış ve Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Adsorpsiyon
150	149,5	99,7
200	187,9	93,9
250	206,5	82,6
300	206,7	68,9
400	207,5	51,9
500	207,5	41,5
Deney Şartları		Doz:50 mg, V:50 mL, pH: 6, t:24 sa



Şekil 3.5. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Şekil 3.5'ten de görüldüğü üzere BKKB üzerinde adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç MM konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Bu artış 150-250 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonları arasında hızla olurken, 250 mg L⁻¹'den sonra yavaşlamıştır. Bu yavaşlamanın BKKB yüzey bölgelerinde, düşük MM konsantrasyonunda belirgin olmayan fakat konsantrasyon arttıkça şiddeti artan rekabetten kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca MM yüksek başlangıç konsantrasyonun, çözelti ve biyokömür arasındaki kütle transfer direncinin üstesinden gelmesi için önemli bir itici güç sağladığı da söylenebilir [44]. Bu itici güç sayesinde yüksek MM konsantrasyonlarında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesilerine ulaşılmıştır, fakat 250 mg L⁻¹'den sonra başlangıç konsantrasyonu iki katına çıkartıldığı halde adsorpsiyon miktarında kayda değer bir artış olmamıştır. Bu da BKKB üzerinde MM adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaştığının göstergesidir. Şekil 3.5 yüzde adsorpsiyon açısından incelendiğinde de, MM başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimlerinin azaldığı gözlenmektedir [56]. Jacob ve arkadaşları çalışmalarında atık sulardan klorpirifosun uzaklaştırılması için küspe bazlı biyokömür kullanmışlar, benzer şekilde konsantrasyondaki artışın maksimum adsorpsiyon kapasitesinde artışa, yüzdelik uzaklaştırmada ise azalmaya yol açtığını göstererek bunun nedenini adsorbanın yüzey alanı ve aktif bölgelerinin doygunluğu olarak açıklamışlardır [33].

3.5. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Doz Değişiminin Etkisi

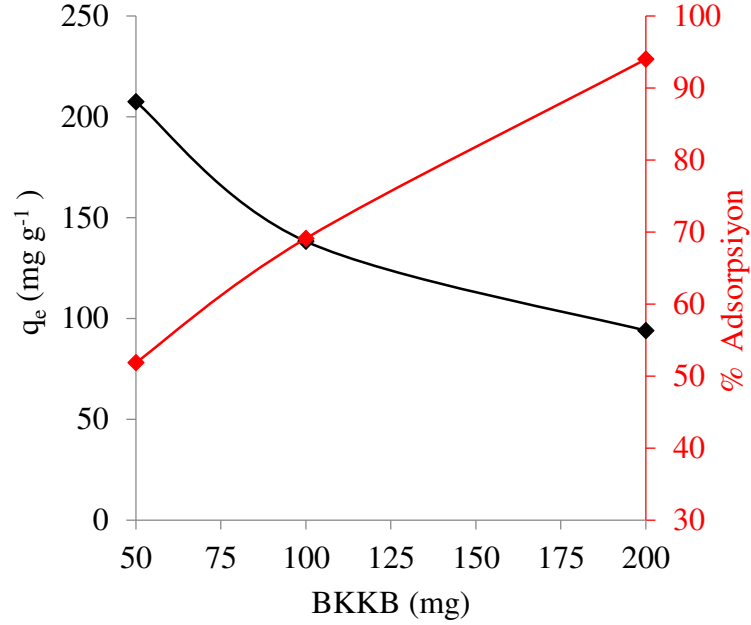
Adsorban dozu değişiminin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 25 mg ile 200 mg arasında değişen BKKB miktarları ile 400 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki çözeltilerin 24 saat karıştırılması ile araştırılmıştır. Çizelge 3.5 ve Şekil 3.6'da elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Çizelge 3.5. MM adsorpsiyonuna BKKB dozunun etkisi

Doz (mg)	q _e (mg g ⁻¹)	% Adsorpsiyon
50	207,5	51,9
100	138,3	69,1
200	94,0	94,0
Deney Şartları	C ₀ :400 mg L ⁻¹ , V:50 mL, pH: 6, t:24 sa	

Biyokömür miktarı 50 mg iken % 51,9 olan adsorpsiyon verimi, doz 200 mg olduğunda %94'e yükselmiştir. Adsorpsiyon veriminde gözlenen bu artışın aksine adsorpsiyon kapasitesinde doz artışıyla azalma olmuştur. Adsorban dozunun artmasıyla, adsorpsiyon için çok sayıda aktif

boş alan kullanılabilir hale gelmiş bu nedenle adsorpsiyon verimi artmıştır. Fakat birim adsorban yüzeyi üzerindeki toplam aktif bölge sayısı sabit olduğundan, sabit bir çözelti hacmi ve konsantrasyonu üzerinden adsorban dozundaki artış, verimin aksine adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya sebep olmaktadır [6]. Ek olarak, adsorban partikülleri arasındaki etkileşimin yüzeydeki aktif bölgeleri azalttığı bilgisi de adsorban dozu artışının adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya sebep oluşunu açıklamaktadır [57].



Şekil 3.6. MM adsorpsiyonuna BKKB dozunun etkisi

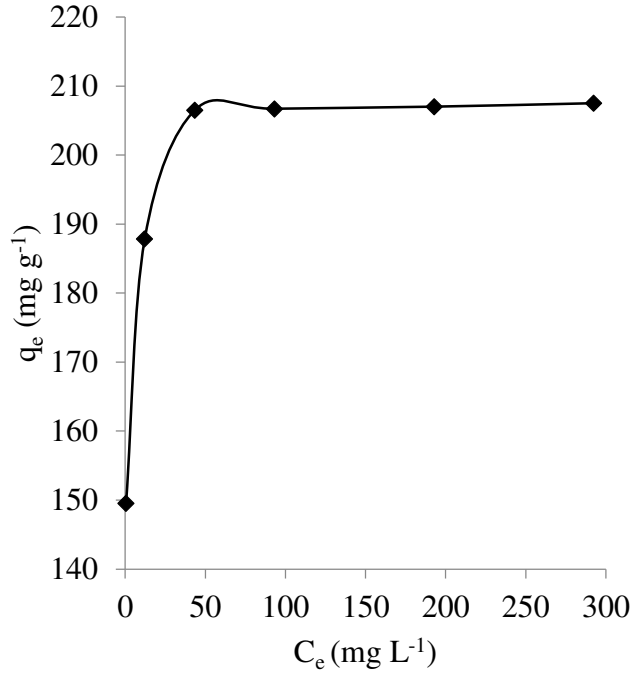
3.6. BKKB ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İzotermi

Metilen mavisinin bal kabağı kabuğundan yapılmış biyokömür ile adsorpsiyon izotermi, denge konsantrasyonuna karşı adsorplanan miktar arasında çizilen grafik ile Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

BKKB üzerinde MM adsorpsiyonunun dinamiğini daha iyi anlamak için başlangıç konsantrasyonu değişimi incelenmesinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izotermi için C_e ’ye karşılık C_e/q_e , Freundlich izotermi için $\ln C_e$ ’ye karşılık $\ln q_e$ grafikleri çizilmiş, her ikisi de Şekil 3.8’ de verilmiştir. Bu grafiklerden hareketle hesaplanan izoterm verileri de Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Langmuir izoterm modeline ait grafikten görünen lineerlik $r^2=1,0$ değeri ile de doğrulanmış BKKB üzerine MM adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna

varılmıştır. Langmuir modeli, adsorbat ve adsorban arasındaki denge ilişkisini incelemek için en yaygın kullanılan doğrusal ifadedir ve literatürde de boya adsorpsiyonu için biyokömürün adsorban olarak kullanıldığı birçok çalışmada, bu çalışmada olduğu gibi, en uyumlu izoterm modelinin Langmuir modeli olduğu bildirilmiştir [30,32,58]



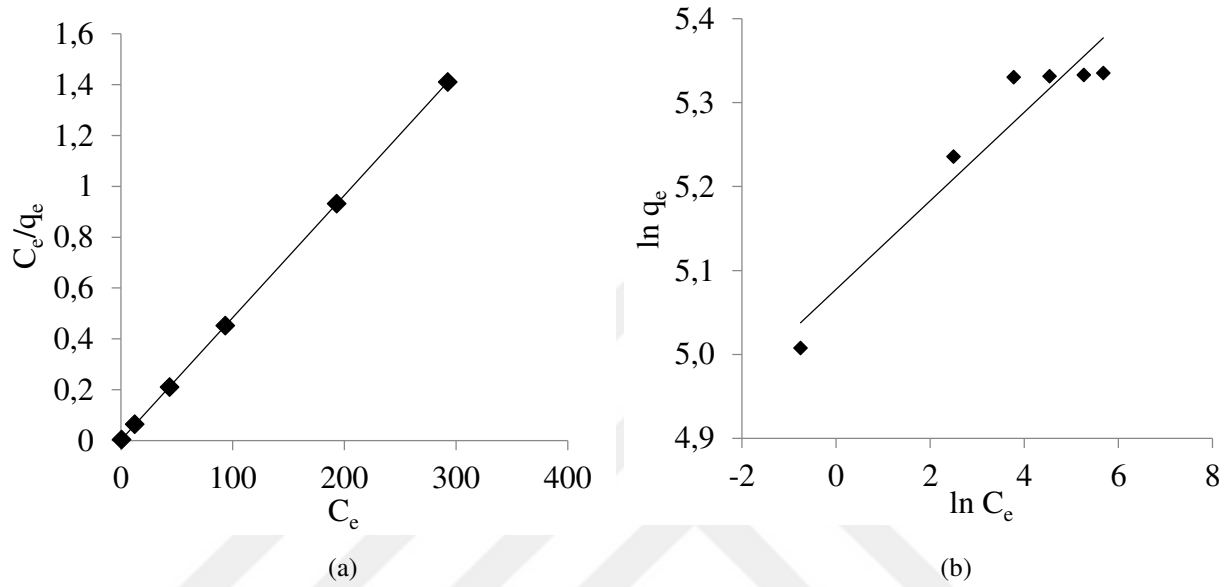
Şekil 3.7. BKKB ile MM adsorpsiyon izotermi

Langmuir modeline uygunluk, BKKB yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen bir dağılıma sahip olduğunun yanı sıra MM'nin yüksek konsantrasyonlarında, yüksek sorpsiyon enerjili, tek tabakalı fiziksel bir adsorpsiyon mekanizmasının gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir [58].

Çizelge 3.6. İzoterm verileri ve sabitleri

Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
q_{mak}	K_L	r^2	K_f	n	r^2
(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mg g ⁻¹)		
208,3	1,7	1,00	160,3	18,9	0,92

Bal kabağı kabuğundan üretilen biyokömürün metilen mavisi için Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi literatürde yer alan çeşitli kaynaklardan türetilmiş biyokömürler ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.7) ve BKKB'nin kapasitesinin birçoğundan yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.8. BKKB ile MM adsorpsiyonu için (a) Langmuir ve (b) Freundlich izotermi

Çizelge 3.7. Çeşitli biyokömürlerin MM adsorpsiyon kapasiteleri

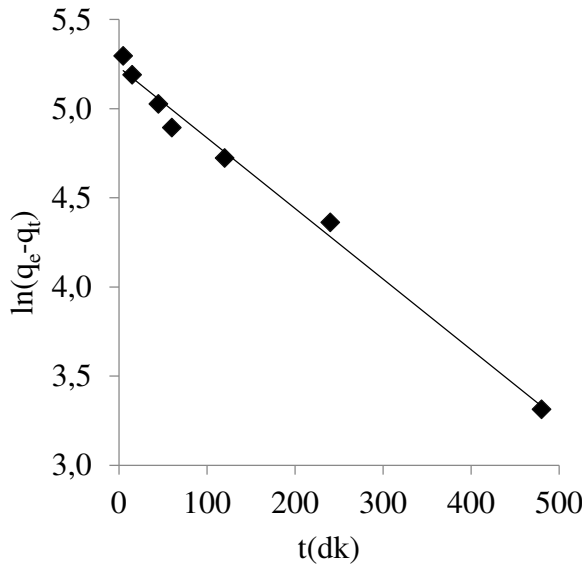
Biyokömür Kaynağı	q_{mak} (mg g ⁻¹)	Referans
Anaerobik çamur	9,50	[31]
Palmiye kabuğu	2,66	[31]
Okaliptüs	2,06	[31]
Çam ağacı	3,99	[37]
Domuz gübresi	16,30	[37]
Kâğıt	1,66	[37]
Deniz yosunu (manyetik)	479,49	[32]
Aritma çamuru	16,21	[35]
Mikroalg	113,00	[34]
Liçi tohumu	124,50	[1]
Bal kabağı kabuğu	208,3	Bu çalışma

3.7. BKKB ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Kinetiği

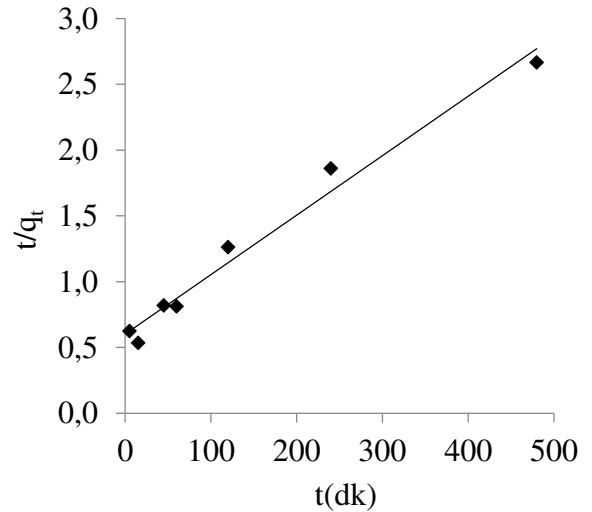
Adsorpsiyonun kinetik modellemesi, adsorpsiyon hızı ve mekanizması aracılığıyla adsorbanın etkinliğini değerlendirmek için yapılan bir uygulamadır [34]. BKKB'nin MM adsorplama mekanizmasını değerlendirmek amacıyla ile sıklıkla kullanılan kinetik modellerden yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modelleri temas süresi verilerine uygulanmıştır. 1. Derece model için t 'ye karşılık $\ln(q_e - q_t)$, 2. Derece model için ise t 'ye karşılık t/q_t grafikleri çizilmiş Şekil 3.9'de verilmiştir. Bu grafikler üzerinden hesaplanan kinetik sabitler de Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Kinetik veriler ve sabitler

q_e den (mg g^{-1})	Yalancı 1. Derece			Yalancı 2. Derece		
	$k_1 \times 10^2$ (dk^{-1})	q_e hes (mg g^{-1})	r^2	$k_2 \times 10^4$ ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$)	q_e hes (mg g^{-1})	r^2
207,5	0,4	187,3	0,99	0,34	222,2	0,98



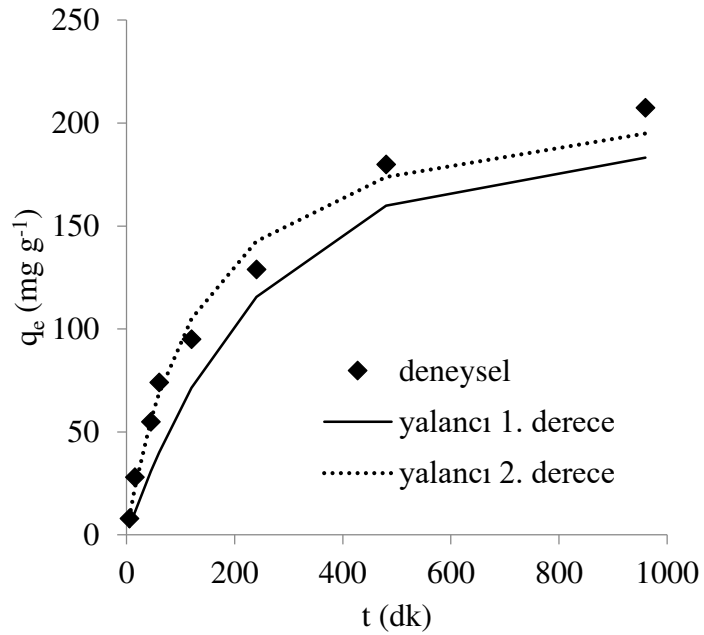
(a)



(b)

Şekil 3.9. BKKB ile MM adsorpsiyonu için (a) yalancı 1. derece ve (b) yalancı 2. Derece kinetikleri

Kinetik veriler incelendiğinde r^2 değerinin her iki kinetik model için de 0,95'ten daha büyük olduğu yani iki model ile de uyum gösterdiği görülmektedir [59]. Bununla beraber yalancı 2. derece kinetik modeline ait denklem ile hesaplanan q_e değerinin, deneysel q_e değeri ile daha yakın bulunması BKKB üzerine MM adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının q_e değerleri açısından yalancı 2. derece kinetik modeli ile daha iyi tanımlandığı anlamına gelmektedir. Şekil 3.10'da da yalancı 2. derece kinetik modeli ile uyumluğun daha fazla olduğu görülmektedir. Yu ve arkadaşları algden [34], Sahu ve arkadaşları da liçi tohumundan [1] yaptıkları biyokömür üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını yalancı 2. derece kinetik modeli ile uyumlu bulmuşlardır.



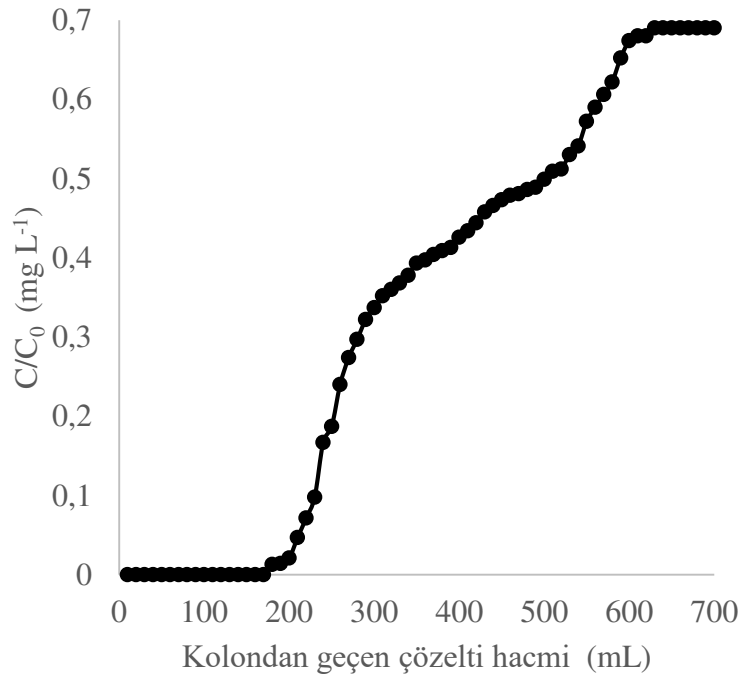
Şekil 3.10. BKKB ile MM adsorpsiyonu için kinetik modellere uyumluluk karşılaştırması

3.8. Kolon Çalışması

BKKB'nin MM adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini kolon yöntemiyle değerlendirmek ve adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmek için bir mühendislik uygulaması olarak sabit yataklı kolon çalışması yapılmıştır [60]. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri 1 cm iç çapında 15 cm yüksekliğindeki cam kolonda 100 mg BKKB yüklenecek gerçekleştirilmiştir. Kolondaki yüksekliği 0,5 cm olan biyokömürden 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki MM çözeltisi yer çekiminin etkisiyle kendi akış hızıyla akıtılmış kolon çıkış suyundan alınan numunelerin 10 mL'lik hacimlerinde MM konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu işleme çıkış suyu MM konsantrasyonu sabitlenene kadar devam edilmiştir. Kolondan geçen çözelti hacmine karşılık (V) ölçülen

konsantrasyonların başlangıç konsantrasyonuna oranları (C/C_0) arasında grafik çizilmiş [61] elde edilen doygunluk eğrisi Şekil 3.11’de verilmiştir.

Kolon doygunluk eğrileri ile sabit yataklı adsorpsiyon arasındaki ilişki birincil sorpsiyon bölgesi ile ifade edilir [60]. İlk aşamada boyalı su kolon girişindeki biyokömürün üst tabakası tarafından en hızlı ve etkili şekilde adsorbe edilmiştir. Adsorban yüzeyi henüz boş olduğundan önceleri adsorplama tamdır, çıkış suyu konsantrasyonu sıfır olduğundan, başlangıç konsantrasyonuna oranı (C/C_0) da sıfırdır. Bu noktadan sonra adsorban, MM ile yavaş yavaş doymaya başlamış ve çıkış suyunda MM konsantrasyonu artmaya başlamıştır. Eğriden de görüldüğü üzere 0,5 cm’lik kolon yüksekliğindeki BKKB yatağından 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki MM çözeltisinin 170 mL’sinin çıkış suyunda hiç MM gözlenmemiştir. İlk MM konsantrasyonu ölçülen ve 180 mL çözelti hacmine denk gelen nokta kolonumuzun kırılma noktasıdır. 630 mL çözelti hacminde ise çıkış suyu MM konsantrasyonu 34,5 mg L⁻¹ olarak ölçülmüştür ki bu nokta da çıkış suyu konsantrasyonundaki sabitlenmenin başladığı doygunluk noktasıdır. Bu iki nokta arasındaki bölge kolonumuz için birincil sorpsiyon bölgesidir. 700 mL çözelti hacmine kadar sürdürülen deneylerden elde edilen veriler BKKB sabit yatağında MM adsorpsiyonunun birincil sorpsiyon bölgesinin, başlangıç konsantrasyonunun yaklaşık %70’ine ulaşıldığında elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 3.11. Kolon yönteminde BKKB yüzeyinin MM adsorpsiyonuyla doygunluk eğrisi

4. SONUÇ

Bu çalışma, geniş kullanım alanına sahip olması sebebi ile atık sularda sıkça rastlanan metilen mavisi (MM) boyasının bal kabuğu kabağından sülfürik asitle hazırlanmış biyokömür (BKKB) üzerine adsorpsiyon davranışı araştırılmıştır.

Adsorban olarak kullanılmak üzere düşük maliyetli olmasını sağlamak için biyokömür kaynağı olarak zirai bir atık olan balkabağı kabuğu kullanılmıştır. Hazırlanan biyokömür BET yüzey alanı analizi, kısmi ve elementel analizler yanında FTIR analizi ve SEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Çok tabakalı yüzey alanı $3,92 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenen biyokömürün düşük nem ve kül içeriği sebebi ile iyi bir adsorban olma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

MM boyasının BKKB ile adsorpsiyonunun optimum pH'sı 6, dengeye gelme süresi 16 saat olarak belirlenmiş, çalışmalarda MM başlangıç konsantrasyonu 400 mg L^{-1} , adsorban dozu da 50 mg kullanılmıştır.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile denge modellemesi yapılmış, BKKB ile MM adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmüştür ki bu da tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi $208,33 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

BKKB üzerine MM boyasının adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışının değerlendirilmesi için yalancı 1. ve 2. derece kinetik modelleri temas süresi çalışmasının sonuçlarına uygulanmıştır ve sonuçlar her iki modelle de uyum gösteren mekanizmanın q_e değerleri açısından yalancı 2. derece modeli ile daha iyi açıklanabileceğini göstermiştir.

Kolon çalışması ile biyokömürün gelecekteki modellemesi ve uygulaması için çok önemli olabilecek adsorpsiyon oranı %69 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar BKKB'nin MM uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak değerlendirilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Sahu S, Pahi S, Tripathy S, Sing SK, Behera A, Sahu UK, Patel RK, 2020. Adsorption Of Methylene Blue On Chemically Modified Lychee Seed Biochar: Dynamic, Equilibrium, And Thermodynamic Study. *Journal Of Molecular Liquids*, 315: 113743.
- [2] Altıntığ E, Yenigun M, Sarı A , Altundag H, Tuzen M, Saleh TA,2020. Facile Synthesis Of Zinc Oxide Nanoparticles Loaded Activated Carbon As An Eco-Friendly Adsorbent For Ultra-Removal Of Malachite Green From Water. *Environ. Technol. Innov.*, P. 101305.
- [3] Öztürk A, Çetintaş S, Bingöl D,2020. The Use Of Pomegranate Seed Activated By Mechanochemical Process As A Novel Adsorbent For The Removal Of Anionic Dyestuffs: Response Surface Method Approach. *Chem. Eng. Commun.*, 1–22.
- [4] Kaya N, Uzun ZY, 2020. Investigation Of Effectiveness Of Pine Cone Biochar Activated With KOH For Methyl Orange Adsorption And Co₂ Capture. *Biomass Convers. Biorefinery*, 1–17.
- [5] Yağız A, 2016. Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- [6] Karaçetin G, 2011. Fındık Çotanağından Çinkoklorür İle Hazırlanan Aktif Karbon İle Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [7] Gündoğdu A, 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [8] Aslan A, 2020. Badem Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi.Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [9] Çoksöyler DE, 2018. Kızılcık Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Olan Rodhamine B'yi Adsorplama Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi,Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kızılcık, Edirne.
- [10] Koyuncu F, 2016. Mandalina Kabuklarından Nano-Gözenekli Aktif Karbon Üretilmesi Ve Sulu Fazdan Bazı Toksik Boyarmadde Ve Karışımları İçin Adsorplama Yeteneğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Diyarbakır.
- [11] Yemiş F, Yenil N, 2018. Metilen Mavisi Ve Alizarin'in Lüminesans Spektrometresi İle Asitlik Sabitlerinin Tayini Ve Bazı Metal Duyarlılıklarının İncelenmesi. Celal Bayar

University, Sciences And Arts Faculty, Chemistry Department, 45030, Muradiye, Manisa.
S.Ü. Müh. Bilim Ve Tekn. Derg., 6 (2): 317-330.

- [12] Şamdan Aydın 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 Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [13] Okur M, 2013. Tekstil Atıksularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. 28 (4): 777-785.
- [14] Abak H, 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon Ve Adsorpsiyon Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilin Dalı, Balıkesir.
- [15] Kaplan BE, 2019. Tekstil Terbiye Atık Suyunda Manyetik Polimerlerle Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [16] Kocaer FO, Alkan U, 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1).
- [17] Mohan SV, Karthikeyan J, 1997. Removal Of Lignin And Tannin Colour From Aqueous Solution By Adsorption Onto Activated Charcoal. J. Drug Res., 97 (2): 183–187.
- [18] Erkut E, 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [19] Öztürk T, 2017. Adsorpsiyon Yöntemi İle Reaktif Boyarmadde Gideriminde Çeşitli Adsorbentlerin Etkinliğinin Değerlendirilmesi. Nkubap.00.17.Ar.14.16 Nolu Proje, Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- [20] Şen N, 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [21] [Http://Mme.Deu.Edu.Tr/Wp-Content/Uploads/2017/07/Yuzeykimyasiders.Pdf](http://Mme.Deu.Edu.Tr/Wp-Content/Uploads/2017/07/Yuzeykimyasiders.Pdf) , (Erişim Tarihi: 17.12.2020)
- [22] Şencan A, 2011. Fındık Kabuğu Ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kurşun (II) Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [23] Döşemen Y, 2009. Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] Karapınar HS, 2018. Yenidünya (Eriobotrya Japonica) Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.

- [25] Hussain AM, 2018. Çam Kabuğundan Üstün Nitelikli Aktif Karbon Üretilmesinin Optimum Şartlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [26] Arslan F, 2018. Fındık Kabuğu Ve Ceviz Kabuğunun Pirolizi İle Biyokömür Üretimi Ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [27] <http://www.adnangulen.com/2017/12/biyokomurbiochar-nedir-biochar-aktif-karbon-terra-preta/> , (Erişim Tarihi: 17.12.2020)
- [28] Yılmaz S, 2018. Elma Posasından Elde Edilen Biyokömürün Fide Yetiştiriciliğinde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [29] Yanmaz R, 2018. Türkiye'nin Kabaklar. ResearchGate, Tarım Türk Dergisi.
- [30] Zhang P, O'Connor D, Wang Y, Jiang L, Xia T, Wang L, CW Tsang D, Ok YS, Hou D ,2020. A Green Biochar/İron Oxide Composite For Methylene Blue Removal. J. Hazard. Mater., 384.
- [31] Sun L, Wan S, Luo W, 2013. Biochars Prepared From Anaerobic Digestion Residue, Palm Bark, And Eucalyptus For Adsorption Of Cationic Methylene Blue Dye: Characterization, Equilibrium, And Kinetic Studies. Bioresour Technol. 140: 406–413.
- [32] Yao X, Ji L, Guo J, Ge S, Lu W, Cai L, Wang Y, Song W, Zhang H, 2020. Magnetic Activated Biochar Nanocomposites Derived From Wakame And Its Application In Methylene Blue Adsorption. Bioresour Technol ,302.
- [33] Jacob MM, Ponnuchamy M, Kapoor A, Sivaraman P, 2020. Bagasse Based Biochar For The Adsorptive Removal Of Chlorpyrifos From Contaminated Water. J. Environ. Chem. Eng., 8 (4).
- [34] Yu KL, Lee XJ, Ong HC, Chen WH, Chang JS, Lin CS, Show PL, Ling TC, 2020. Adsorptive Removal Of Cationic Methylene Blue And Anionic Congo Red Dyes Using Wet-Torrefied Microalgal Biochar: Equilibrium, Kinetic And Mechanism Modeling. Environ. Pollut., (Xxxx): 115986.
- [35] Fan S, Wang Y, Wang Z, Tang J, Tang J, Li X, 2017. Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution By Sewage Sludge-Derived Biochar: Adsorption Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics And Mechanism. J. Environ. Chem. Eng., 5 (1): 601–611.
- [36] A. Albalasmeh A, Gharaibeh MA, Mohawesh O, Alajlouni M, Quzaih M, Masad M, Hanandeh AE, 2020. Characterization And Artificial Neural Networks Modelling Of

- Methylene Blue Adsorption Of Biochar Derived From Agricultural Residues: Effect Of Biomass Type, Pyrolysis Temperature, Particle Size. *J. Saudi Chem. Soc.*, 24 (11): 811–823.
- [37] Lonappan L, Rouissi T, Das RK, Brar SK, Ramirez AA, Verma M, Surampalli RY, Valero JR, 2016. Adsorption Of Methylene Blue On Biochar Microparticles Derived From Different Waste Materials. *Waste Manag.*, 49: 537–544.
- [38] <https://www.astm.org/Standards/D4607.htm> (Erişim Tarihi: 17.12.2020)
- [39] Özer Ç, İmamoğlu M, Turhan Y, Boysan F, 2012. Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solutions Using Phosphoric Acid Activated Carbon Produced From Hazelnut Husks. *Toxicol. Environ. Chem.*, 94 (7): 1283–1293.
- [40] Langmuir I, 1918. The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361–403.
- [41] Freundlich HMF, 1906. Over The Adsorption In Solution. *J. Phys. Chem*, 57: 1100–1107.
- [42] Lagergren S, 1898. About The Theory Of So-Called Adsorption Of Soluble Substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Hand*, 24 (4): 1–39.
- [43] Ho Y, McKay G, 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34 (5): 451–465.
- [44] Wang Z, Shen D, Shen F, Li T, 2016. Phosphate Adsorption On Lanthanum Loaded Biochar. *Chemosphere*, 150: 1–7.
- [45] Kołodyńska D, Wnetrzak R, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapiński W, Hubicki Z, 2012. Kinetic And Adsorptive Characterization Of Biochar In Metal Ions Removal. *Chem. Eng. J.*, 197: 295–305.
- [46] Brewer CE, 2012. Biochar Characterization And Engineering. Graduate Theses, Iowa State University, Co-Majors: Chemical Engineering; Biorenewable Resources and Technology, Iowa.
- [47] Liu WJ, Zeng FX, Jiang H, Zhang XS, 2011. Preparation Of High Adsorption Capacity Bio-Chars From Waste Biomass. *Bioresour. Technol.*, 102 (17): 8247–8252.
- [48] Song Z, Lian F, Yu Z, Zhu L, Xing B, Qiu W, 2014. Synthesis And Characterization Of A Novel MnO₂-Loaded Biochar And Its Adsorption Properties For Cu²⁺ In Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.*, 242: 36–42.
- [49] Cruz Ceballos DC, 2012. Production Of Bio-Coal And Activated Carbon From Biomass. Graduate Theses , Western University ,Department of Chemical and Biochemical Engineering, Canada.
- [50] Kumar A, Kumar J, Bhaskar T, 2020. High Surface Area Biochar From Sargassum

- Tenerrimum As Potential Catalyst Support For Selective Phenol Hydrogenation. *Environ. Res.*, 186.
- [51] Jiang Y, Li A, Deng H, Ye C, Wu Y, Linmu Y, Hang H, 2019. Characteristics Of Nitrogen And Phosphorus Adsorption By Mg-Loaded Biochar From Different Feedstocks. *Bioresour. Technol.*, 276: 183–189.
- [52] Liu Y, He Z, Uchimiya M, 2015. Comparison Of Biochar Formation From Various Agricultural By-Products Using Ftr Spectroscopy. *Mod. Appl. Sci.*, 9(4): 246–253.
- [53] Oğuz SS, 2016. Bitkisel Bir Atıktan Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Biyokömürün Üretim, Karakterizasyon Ve Adsorpsiyon Çalışmalarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Batman.
- [54] Meng J, Feng X, Dai Z, Liu X, Wu J, Xu J, 2014. Adsorption Characteristics Of Cu(I) From Aqueous Solution Onto Biochar Derived From Swine Manure. *Environ Sci Pollut Res* 21: 7035–7046.
- [55] Shao F, Zhang X, Sun X, Shang J, 2020. Antibiotic Removal By Activated Biochar: Performance, Isotherm, And Kinetic Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, (J1310032).
- [56] Taşar Ş, Özer A, 2020. A Thermodynamic And Kinetic Evaluation Of The Adsorption Of Pb (II) Ions Using Peanut (Arachis Hypogaea) Shell-Based Biochar From Aqueous Media. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, 29(1): 293–305.
- [57] Biswas S, Siddiqi H, Meikap BC, Sen TK, Khiadani M, 2020. Preparation And Characterization Of Raw And Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar And Its Application In The Removal Of Aqueous-Phase Pb²⁺ Metal Ions By Adsorption. *Water. Air. Soil Pollut.*, 231(1).
- [58] Ganguly P, Sarkhel R, 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.
- [59] Cheng C, Wang J, Yang X, Li A, Philippe C, 2014. Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption. *J. Hazard. Mater.*, 264: 332–41.
- [60] Patel H, 2019. Fixed-Bed Column Adsorption Study: A Comprehensive Review. *Applied Water Science*, 9:45.
- [61] Serçinoğlu O, Özbek P, 2018. HLA Proteinlerinin GNM Metodu ile Dinamik Karakterizasyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(59).

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul’da doğdum. İlköğretimi Dideban İlköğretim Okulu’nda ve liseyi Beşminare Anadolu Lisesi’nde tamamladım. 2012 yılında kazandığım Bitlis Eren Üniversitesi Mimarlık-Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2016 yılında mezun oldum. 2018 Güz yarıyılında Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladım.

Demet BAL

