



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BAL KABAĞI VE KAVUN**  
**KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN NANO-**  
**KOMPOZİTLER İLE SULU**  
**ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ VE**  
**RHODAMİNE B BOYAR MADDELERİNİN**  
**ADSORPSİYONU**

**Dilara Hanım ŞAHİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Eylül-2025**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Dilara Hanım ŞAHİN tarafından hazırlanan “Bal Kabağı ve Kavun Kabuğundan Elde Edilen Nano-Kompozitler ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi ve Rhodamine B Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu” adlı tez çalışması 24/09/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Selçuk Üniversitesi

#### Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Konya Teknik Üniversitesi

#### Üye

Prof. Dr. Havva TUTAR KAHRAMAN

Konya Teknik Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN

Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 241016048 nolu proje ile desteklenmiştir.

## 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 results that are not original to this work.

Dilara Hanım ŞAHİN

Tarih: 24.09.2025

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### **BAL KABAĞI VE KAVUN KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN NANO-KOMPOZİTLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ VE RHODAMİNE B BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYONU**

**Dilara Hanım ŞAHİN**

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

**Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN**

**2025, 113 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Erol PEHLİVAN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ  
Prof. Dr. Havva TUTAR KAHRAMAN**

Canlı yaşamının sürdürülebilir olması için vazgeçilmez bir yaşam kaynağı olan suyun temiz olması oldukça önemlidir. Endüstrinin gelişmesi ve çok sayıda üretim tesislerinin kurulması ile sucul ortamlara deşarj edilen atık sular, içme suyu kaynaklarını kirlettiği için çevresel bir tehdit oluşturmaktadır. Bundan dolayı, temiz su kaynakları günden güne azalmakta olup mevcut su kaynaklarına karışan atık suların arıtılması önemli hale gelmiştir. Arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan arıtma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, boyar maddeler ve benzeri organik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir yöntemdir. Bu süreçte, farklı özelliklere sahip pek çok malzeme adsorban olarak kullanılmakta, daha verimli ve çevre dostu adsorbanların geliştirilmesine yönelik araştırmalar ise giderek artış göstermektedir. Tekstil endüstrisinin deşarjlarından kaynaklanan kirli sular organik, inorganik kimyasallar ve değişik yapıda boyar maddeleri içermektedir. Çevrede yaşayan canlılar üzerinde ciddi sağlık problemleri oluşturan ve canlı yaşamı tehdit eden boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması son yıllarda önemli hale gelmiştir.

Bu çalışmada, doğal kaynaklı adsorbanlardan bal kabağı kabuğu (BKK), kavun kabuğu (KK), bal kabağı kabuğu biyoçarı (BKK-BC), kavun kabuğu biyoçarı (KK-BC), pektin bal kabağı kabuğu biyoçarı kompoziti (P@BKK-BC), pektin kavun kabuğu biyoçarı kompoziti (P@KK-BC) ve nano-demir ile modifiye edilen biyoçar kompozitler (nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC) olmak üzere çeşitli adsorbanlar sentezlenmiştir. Elde edilen adsorbanlar ile (BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC) belirli derişimde hazırlanan metilen mavisi (MB) ve rodamin B (RhB) boyar maddelerinin uzaklaştırılması için kesikli kap adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbanlar, FT-IR, SEM, XRD ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Kesikli kaplar içerisinde yapılan adsorpsiyon işlemlerinde boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, çözeltisi pH'ı, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin boyar madde giderimindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum giderim sağlayan parametreler hesaplanmıştır. Bu parametrelerden çözelti pH'sı (pH 9 ve pH 11), adsorban dozu; biyokütleler için (0,3-0,4 g), biyoçarlar için 0,2 g, biyoçar kompozitleri için ve nano-kompozitler için 0,05 g olarak bulunmuştur. Denge temas süresi, biyokütle (BKK) için 120 dk, biyoçar ve nano-kompozitler adsorbanlar için 180 dk olarak çalışılmıştır. MB ve RhD gideriminde, dengeye erişim biyokütle (BKK) için 90 dk, biyoçarlar, biyoçar kompozitler ve nanokompozitler için 120 dk'lık süre içerisinde gerçekleşmiştir.

Denge izoterm çalışmaları için uygun izotermier çizilerek adsorbanların kapasiteleri her bir adsorban türü için hesaplanmıştır. Üretilen adsorbanlar ile yapılan denge çalışmaları için uygulanan izoterm formüllerinden elde edilen sonuçlar, denge çalışmasının Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu izotermierden hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri; RhB gideriminde; sırasıyla

BKK için 181,82 mg/g, BKK-BC için 185,19 mg/g, P@BKK-BC için 370,37 mg/g, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için 370,38 mg/g, KK için 370,37 mg/g, KK-BC için 370,06 mg/g, P@KK-BC için 357,14 mg/g ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır. MB gideriminde ise; Langmuir izoterminde dayalı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri BKK için 384,62 mg/g, BKK-BC için 370,37 mg/g, P@BKK-BC için 370,37 mg/g, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için 370,38 mg/g, KK için 370,41 mg/g, KK-BC için 370,10 mg/g, P@KK-BC için 357,12 mg/g, ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC için 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki boyar madde türü için yapılan kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun, yalancı-ikinci-derece kinetik model ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Gibbs serbest enerji değişim değerleri negatif bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak üretilen yeni adsorbentlerin, boyar maddelerin sulu çözelti ortamdan gideriminde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Boyar madde, Bal kabağı kabuğu, Kavun kabuğu, Nano-kompozit, Denge çalışması, Kinetik, Termodinamik

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

# **ADSORPTION OF METHYLENE BLUE AND RHODAMINE B DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH NANO-COMPOSITES OBTAINED FROM PUMPKIN AND MELON PEEL**

**Dilara Hanım ŞAHİN**

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

**Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN**

**2025, 113 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Erol PEHLİVAN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ  
Prof. Dr. Havva TUTAR KAHRAMAN**

It is very important that water, which is an indispensable source of life, is clean for the sustainability of living life. With the development of the industry and the establishment of many production plants, wastewater discharged into aquatic environments poses an environmental threat as it pollutes drinking water sources. Therefore, clean water resources are decreasing day by day and it has become important to treat wastewater mixed with existing water resources. Adsorption, which is one of the treatment methods widely used in treatment plants, is a very effective method in the removal of dyestuffs and similar organic pollutants. In this process, many materials with different properties are used as adsorbents, and research on the development of more efficient and environmentally friendly adsorbents is increasing. Polluted water caused by discharges of the textile industry contains organic, inorganic chemicals, and dyestuffs of different structures. In recent years, it has become important to remove dyestuffs from the aqueous environment, which cause serious health problems on living things in the environment and threaten living life.

In this study, various adsorbents were synthesized from naturally derived adsorbents, namely pumpkin peel (BKK), melon peel (KK), pumpkin peel biochar (BKK-BC), melon peel biochar (KK-BC), pectin pumpkin peel biochar composite (P@BKK-BC), pectin melon peel biochar composite (P@KK-BC) and nano-iron-modified biochar composites (nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC and nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC). Batch vessel adsorption experiments were performed to remove methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) dyestuffs prepared in certain concentrations with the obtained adsorbents (BKK, KK, BKK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC and nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC). The adsorbents used in experimental studies were characterized by FT-IR, SEM, XRD and EDX analyses. The effects of parameters such as dye concentration, contact time, solution pH, adsorbent amount and temperature on dye removal were investigated in adsorption processes carried out in batch vessels. According to the experimental results obtained, the parameters that provide optimum removal were calculated. Among these parameters, solution pH (pH 9 and pH 11) and adsorbent dose were found to be (0,3-0,4 g) for biomasses, 0,2 g for biochars, 0,05 g for biochar composites and nanocomposites. Equilibrium contact time was studied as 120 min for biomass (BKK) and 180 min for biochar and nano-composites adsorbents. For MB and RhD removal, equilibrium was reached within 90 min for biomass (BKK) and 120 min for biochars, biochar composites, and nano-composites.

For equilibrium isotherm studies, appropriate isotherms were drawn and adsorbent capacities were calculated for each adsorbent type. The results obtained from the isotherm formulas applied to the equilibrium studies conducted with the produced adsorbents showed that the Langmuir isotherm model was

more suitable for the equilibrium study. The maximum adsorption capacities calculated from these isotherms for RhB removal were 181,82 mg/g for BKK, 185,19 mg/g for BKK-BC, 370,37 mg/g for P@BKK-BC, 370,38 mg/g for nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC, 370,37 mg/g for KK, 370,06 mg/g for KK-BC, 357,14 mg/g for P@KK-BC and 357,14 mg/g for nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC, respectively. In MB removal; maximum adsorption capacities based on the Langmuir isotherm were calculated as 384,62 mg/g for BC, 370,37 mg/g for BC, 370,37 mg/g for P@BKK-BC, 370,38 mg/g for nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC, 370,41 mg/g for KK, 370,10 mg/g for KK-BC, 357,12 mg/g for P@KK-BC, and 357,14 mg/g for nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC. As a result of kinetic studies for both types of dyestuffs, it was observed that the adsorption was compatible with the pseudo-second-order kinetic model. Gibbs free energy change values were found to be negative. This shows that the adsorption process takes place spontaneously. As a result, it was concluded that the new adsorbents can be used in the removal of dyestuffs from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, Dyestuff, Pumpkin peel, Melon peel, Nano-composite, Equilibrium study, Kinetics, Thermodynamics



## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, yüksek lisans eğitimim süresince edindiğim bilgi ve tecrübelerimin bir ürünü olarak hazırlanmıştır. Tezimin deneysel kısımları Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Çalışmamın her aşamasında akademik birikimi, değerli katkılarıyla yol göstericiliği, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen bu süreçte bana rehberlik eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a en içten dileklerim ile teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma süreci boyunca sabır, anlayış ve destekleriyle daima yanımda olan eşime ve hayatımın her döneminde koşulsuz sevgisi ve desteğini esirgemeyen anneme ve babama şükran borçluyum. Onların varlığı bu sürecin en büyük motivasyon kaynağı olmuştur.

Bu çalışmayı, bana inanan ve destekleyen aileme ve eşime ithaf ediyorum.

Dilara Hanım ŞAHİN  
KONYA-2025

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                   |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET .....</b>                                                                 | <b>iv</b>   |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                              | <b>vi</b>   |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>                                                                | <b>viii</b> |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                          | <b>ix</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                                              | <b>xi</b>   |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>                                                      | <b>xiii</b> |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>                                                    | <b>xv</b>   |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                             | <b>1</b>    |
| 1.1. Boyar Maddeler .....                                                         | 4           |
| 1.1.1. Katyonik boyar maddeler (Bazik boyar maddeler).....                        | 5           |
| 1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri .....                       | 8           |
| 1.2.1. Fiziksel metot.....                                                        | 8           |
| 1.2.2. Kimyasal metot .....                                                       | 11          |
| 1.2.3. Biyolojik Metot.....                                                       | 12          |
| 1.3. Adsorpsiyon .....                                                            | 14          |
| 1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                                     | 15          |
| 1.3.2. Adsorpsiyon izotermi .....                                                 | 17          |
| 1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği.....                                                  | 21          |
| 1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği .....                                            | 23          |
| 1.4. Pektin .....                                                                 | 23          |
| 1.4.1. Pektin ve iki değerlikli katyonlar arasındaki reaksiyon.....               | 24          |
| 1.4.2. Pektin “yumurta kutusu” modeli.....                                        | 26          |
| 1.4.3. Pektinin kullanım alanları .....                                           | 27          |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                                                | <b>29</b>   |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                                                 | <b>33</b>   |
| 3.1. Materyal .....                                                               | 33          |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....                                               | 33          |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar .....                                                  | 34          |
| 3.2. Yöntem.....                                                                  | 35          |
| 3.2.1 Adsorbanların Hazırlanması .....                                            | 35          |
| 3.2.1. Kullanılan biyokütleler .....                                              | 35          |
| 3.2.2. Biyokütlelerden biyoçar sentezi.....                                       | 36          |
| 3.2.3. Pektin kaplı biyoçar boncukların sentezi .....                             | 37          |
| 3.2.4. Pektin kaplı nanobiyoçar (nano-demir yüklü biyoçar) boncukların sentezi .. | 38          |
| 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....                                             | 40          |
| 3.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analizi .....            | 40          |
| 3.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi.....                                        | 40          |

|                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi .....                                                                    | 41         |
| 3.3.4. Enerji dağılımı X-ışını (EDX) analizi .....                                                                         | 42         |
| 3.4. Adsorpsiyon Deneyleri .....                                                                                           | 42         |
| 3.4.1. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması .....                                                                       | 43         |
| 3.4.2. Ham biyokütle, biyoçar, pektin biyoçar ve pektin nanobiyoçar adsorbanlarla yapılan MB-RhB giderim çalışmaları ..... | 45         |
| 3.4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi .....                                                                         | 46         |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>                                                                            | <b>48</b>  |
| 4.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....                                                                  | 48         |
| 4.1.1. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi .....                                                                  | 48         |
| 4.1.2. XRD analizi sonuçlarının değerlendirilmesi .....                                                                    | 54         |
| 4.1.3. SEM analizi sonuçlarının değerlendirilmesi .....                                                                    | 60         |
| 4.1.4. EDX analizi sonuçlarının değerlendirilmesi .....                                                                    | 66         |
| 4.2. Ham Biyokütle, Biyoçar, Pektin Biyoçar ve Pektin Nano-Biyoçar Adsorbanlarla Yapılan MB Giderim Çalışmaları .....      | 70         |
| 4.2.1. Çözelti pH'ının boyar madde adsorpsiyona etkisi .....                                                               | 70         |
| 4.2.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi .....                                                                       | 74         |
| 4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi .....                                                                           | 76         |
| 4.2.4. Başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisi .....                                                         | 78         |
| 4.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                                                                          | 83         |
| 4.3. Ham Biyokütle, Biyoçar, Pektin Biyoçar ve Pektin Nanobiyoçar Adsorbanlarla Yapılan RhB Giderim Çalışmaları .....      | 84         |
| 4.3.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi .....                                                                           | 84         |
| 4.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi .....                                                                       | 87         |
| 4.3.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi .....                                                                           | 89         |
| 4.3.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi .....                                                         | 92         |
| 4.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                                                                          | 96         |
| 4.4. Adsorpsiyon Verimine Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar .....                                               | 97         |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                                                       | <b>103</b> |
| 5.1. Sonuçlar .....                                                                                                        | 103        |
| 5.2. Öneriler .....                                                                                                        | 107        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                     | <b>108</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                  |                                                                             |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| B <sub>T</sub> : | Temkin izoterm sabiti                                                       |
| C <sub>0</sub> : | Çözeltide boyar maddenin başlangıç derişimi (mg/L)                          |
| C <sub>e</sub> : | Çözeltideki boyar maddenin denge derişimi (mg/L)                            |
| k <sub>1</sub> : | Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (min <sup>-1</sup> )               |
| k <sub>2</sub> : | İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)                           |
| k <sub>e</sub> : | Termodinamik denge sabiti                                                   |
| K:               | Kelvin                                                                      |
| K <sub>F</sub> : | Freundlich izoterm sabiti (L/mg)                                            |
| K <sub>L</sub> : | Langmuir izoterm sabiti (L/mg)                                              |
| K <sub>T</sub> : | Temkin izoterm bağlanma sabiti (L/mg)                                       |
| m:               | Adsorban kütlesi (g)                                                        |
| n:               | Freundlich heterojenlik faktörü                                             |
| R:               | İdeal gaz sabiti (J/mol.K)                                                  |
| R <sup>2</sup> : | Korelasyon katsayısı                                                        |
| R <sub>L</sub> : | Langmuir ayırma faktörü                                                     |
| q <sub>e</sub> : | Dengede adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)   |
| q <sub>m</sub> : | Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                           |
| q <sub>t</sub> : | Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mg/g) |
| t:               | Zaman (dakika)                                                              |
| T:               | Mutlak sıcaklık (K)                                                         |
| V:               | Çözelti hacmi (L)                                                           |
| ΔG°:             | Standart Gibbs serbest enerji değışimi (kJ/mol)                             |
| ΔH°:             | Standart entalpi değışimi (kJ/mol)                                          |
| ΔS°:             | Standart Entropi değışimi (kJ/mol.K)                                        |

## Kısaltmalar

|                             |                                                        |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| BKK:                        | Bal kabağı kabuğu                                      |
| BOİ:                        | Biyokimyasal oksijen ihtiyacı                          |
| KK:                         | Kavun kabuğu                                           |
| BKK-BC:                     | Bal kabağı kabuğu biyoçarı                             |
| KK-BC:                      | Kavun kabuğu biyoçarı                                  |
| P@BKK-BC:                   | Pektin bal kabağı kabuğu biyoçarı kompoziti            |
| P@KK-BC:                    | Pektin kavun kabuğu biyoçarı kompoziti                 |
| nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC: | Nano-demir pektin bal kabağı kabuğu biyoçarı kompoziti |
| nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC:  | Nano-demir pektin kavun kabuğu biyoçarı kompoziti      |
| MB:                         | Metilen mavisi (Methylene blue)                        |
| RhB:                        | Rodamin B (Rhodamine B)                                |
| dk:                         | Dakika                                                 |
| EDX:                        | Enerji dağılımı X-ışını                                |
| FT-IR:                      | Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi             |
| g:                          | Gram                                                   |
| L:                          | Litre                                                  |
| mg:                         | Miligram                                               |
| ml:                         | Mililitre                                              |
| nm:                         | Nanometre                                              |
| ppm:                        | Milyonda bir derişim birimi (mg/L)                     |
| rpm:                        | Dakikadaki devir sayısı                                |
| SEM:                        | Taramalı elektron mikroskobu                           |
| UV:                         | Mor ötesi                                              |
| XRD:                        | X-Işını kırınımı                                       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması .....                                                                                                                             | 5  |
| Şekil 1.2. Boyar madde içeren atık suları arıtma yöntemleri .....                                                                                                               | 8  |
| Şekil 1.3. Pektin yapısı .....                                                                                                                                                  | 26 |
| Şekil 3.1. Biyokütlelerin doğadaki, kurutulmuş ve deneye hazırlanmış görselleri .....                                                                                           | 36 |
| Şekil 3.2. Biyokütlelerin ön hazırlık aşaması şematik gösterimi .....                                                                                                           | 36 |
| Şekil 3.3. Biyoçar adsorbanların sentez çalışmaları şematik gösterimi .....                                                                                                     | 37 |
| Şekil 3.4. Pektin kaplı biyoçar boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi.....                                                                                           | 38 |
| Şekil 3.5. Pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar kompozit boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi .....                                                                | 39 |
| Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan FT-IR cihazı .....                                                                                                                             | 40 |
| Şekil 3.7. Deneylerde kullanılan XRD cihazı.....                                                                                                                                | 41 |
| Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan SEM cihazı.....                                                                                                                                | 41 |
| Şekil 3.9. Deneylerde kullanılan EDX cihazı.....                                                                                                                                | 42 |
| Şekil 3.10. a) MB boyar maddesinin b) Rhb boyar maddesinin kalibrasyon grafiği .....                                                                                            | 44 |
| Şekil 4.1. BKK biyokütlesi FT-IR analiz grafiği.....                                                                                                                            | 48 |
| Şekil 4.2. KK biyokütlesi FT-IR analiz grafiği .....                                                                                                                            | 49 |
| Şekil 4.3. BKK-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği.....                                                                                                                            | 50 |
| Şekil 4.4. KK-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği .....                                                                                                                            | 50 |
| Şekil 4.5. P@BKK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği .....                                                                                                                        | 51 |
| Şekil 4.6. P@KK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği.....                                                                                                                          | 52 |
| Şekil 4.7. nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği .....                                                                                                      | 53 |
| Şekil 4.8. nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği.....                                                                                                        | 53 |
| Şekil 4.9. BKK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği.....                                                                                                                             | 55 |
| Şekil 4.10. KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği .....                                                                                                                            | 56 |
| Şekil 4.11. P@BKK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği.....                                                                                                                          | 57 |
| Şekil 4.12. P@KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği .....                                                                                                                          | 57 |
| Şekil 4.13. nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği.....                                                                                                        | 58 |
| Şekil 4.14. nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği .....                                                                                                        | 59 |
| Şekil 4.15. BKK biyokütlesi SEM görüntüleri.....                                                                                                                                | 60 |
| Şekil 4.16. KK adsonbanı SEM görüntüleri .....                                                                                                                                  | 61 |
| Şekil 4.17. BKK-BC adsorbanı SEM görüntüleri .....                                                                                                                              | 62 |
| Şekil 4.18. KK-BC adsorbanı SEM görüntüleri .....                                                                                                                               | 64 |
| Şekil 4.19. Sentezlenen biyoçar kompozitlerin SEM görüntüleri a) P@BKK-BC, b) nMe <sup>0</sup> - P@BKK-BC, c) P@KK-BC, d) nMe <sup>0</sup> - P@KK-BC .....                      | 65 |
| Şekil 4.20. Sentezlenen nMe <sup>0</sup> - P@BKK-BC kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama .....                                                               | 66 |
| Şekil 4.21. Sentezlenen nMe <sup>0</sup> - P@KK-BC kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalaması .....                                                              | 68 |
| Şekil 4.22. MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi .....              | 72 |
| Şekil 4.23. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi .....                | 73 |
| Şekil 4.24. MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi..... | 74 |

|                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.25.</b> MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....    | 75  |
| <b>Şekil 4.26.</b> MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi          | 76  |
| <b>Şekil 4.27.</b> MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi            | 77  |
| <b>Şekil 4.28.</b> MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....          | 79  |
| <b>Şekil 4.29.</b> MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....            | 79  |
| <b>Şekil 4.30.</b> RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi .....              | 86  |
| <b>Şekil 4.31.</b> RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi .....                | 87  |
| <b>Şekil 4.32.</b> RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi..... | 88  |
| <b>Şekil 4.33.</b> RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....   | 89  |
| <b>Şekil 4.34.</b> RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....    | 90  |
| <b>Şekil 4.35.</b> RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi           | 91  |
| <b>Şekil 4.36.</b> RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi .....        | 92  |
| <b>Şekil 4.37.</b> RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....           | 93  |
| <b>Şekil 4.38.</b> MB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KK b) KK-BC c) P@KK-BC d) nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC .....                                                      | 98  |
| <b>Şekil 4.39.</b> MB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) BKK b) BKK-BC c) P@BKK-BC d) nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC .....                                                  | 98  |
| <b>Şekil 4.40.</b> MB gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği.....                                                                                 | 99  |
| <b>Şekil 4.41.</b> RhB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KK b) KK-BC c) P@KK-BC d) nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC .....                                                     | 100 |
| <b>Şekil 4.42.</b> RhB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) BKK b) BKK-BC c) P@BKK-BC d) .....                                                                            | 100 |
| <b>Şekil 4.43.</b> RhB gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği.....                                                                                | 101 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 1.1. $R_L$ değerine göre izoterm tipleri .....                                                                                                                                                                          | 18  |
| Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan sentetik boyar maddelerin özellikleri .....                                                                                                                                                  | 33  |
| Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihaz bilgileri .....                                                                                                                                                                        | 34  |
| Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan adsorbanların isim ve içerikleri.....                                                                                                                                                        | 43  |
| Çizelge 3.4. MB ve RhB giderim çalışmasında pH optimizasyonu deney şartları .....                                                                                                                                               | 45  |
| Çizelge 3.5. RhB ve MB giderim çalışmasında adsorban miktarı optimizasyonu deney şartları .....                                                                                                                                 | 46  |
| Çizelge 3.6. MB ve RhB giderim çalışmasında temas süresi optimizasyonu deney şartları .....                                                                                                                                     | 47  |
| Çizelge 3.7. MB ve RhB giderim çalışmasında boyar maddelerin başlangıç derişimi optimizasyonu deney şartları .....                                                                                                              | 47  |
| Çizelge 4.1. $nMe^0$ -P@BKK-BC kompoziti elementel dağılım.....                                                                                                                                                                 | 67  |
| Çizelge 4.2. $nMe^0$ - P@KK-BC kompoziti elementel dağılımı.....                                                                                                                                                                | 69  |
| Çizelge 4.3. Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri.....                                                                                                                               | 74  |
| Çizelge 4.4. Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu .....                                                                                                                              | 76  |
| Çizelge 4. 5. Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi.....                                                                                                                               | 78  |
| Çizelge 4.6. MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....                                                                     | 80  |
| Çizelge 4.7. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....                                                                       | 81  |
| Çizelge 4.8. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler .....   | 84  |
| Çizelge 4.9. Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri.....                                                                                                                              | 87  |
| Çizelge 4.10. Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu .....                                                                                                                            | 89  |
| Çizelge 4.11. Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi.....                                                                                                                              | 91  |
| Çizelge 4.12. RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....                                                                   | 94  |
| Çizelge 4.13. RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....                                                                     | 94  |
| Çizelge 4.14. RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler ..... | 97  |
| Çizelge 4.15. Termodinamik parametreler .....                                                                                                                                                                                   | 102 |
| Çizelge 5.1. Adsorpsiyon deneyleri için çıkarılan en uygun parametreler.....                                                                                                                                                    | 106 |

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre kirliliği, insan sağlığını tehdit eden başlıca faktörlerden biri haline gelmiştir. Dünya genelinde artan nüfus ve hızlı sanayileşme, çevre kirliliğinin giderek büyümesine neden olmaktadır. Çeşitli endüstrilerin etrafında bulunan alıcı suların çoğu, endüstriyel atıkların bertarafı nedeniyle sürekli olarak kirlenmektedir. Su kirliliği, arıtılmamış veya kısmen arıtılmış atık suları çevreye bırakan endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanabilir. Atık sular, toksik, inorganik ve organik bileşikler gibi zararlı kirleticiler içerebilir. Tekstil, ilaç, kozmetik, kağıt, halı, deri, plastik ve gıda endüstrilerinden gelen ve bertaraf edilmeden alıcı sulara verilen gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan boyar maddelere bağlı olarak ortaya çıkan atık suların özellikleri değişmektedir. Tekstil atık suları genellikle fazla miktarda sentetik boyar madde içerdiğinden önemli endüstriyel atık su kaynağı olarak sınıflandırılır. Alıcı sulara verilen renkli boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Renkli boyar maddelerin alıcı su kaynaklarına deşarj edilmesi, su ortamında ışığın geçişini engelleyerek fotosentetik canlıların faaliyetlerini önemli bir şekilde olumsuz yönde etkiler. Boyar maddelerin bertaraf edilmeden doğal ortamda birikmesi çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Organik boyar maddelerin çoğu, biyolojik bozunmaya direndikleri ve vücutta birikerek kanser, solunum yolu enfeksiyonları gibi sağlık sorunlarına yol açabildikleri için zararlıdır. Bu nedenle atık sulardan boyar maddelerin giderimi, ekolojik açıdan gün geçtikçe önem kazanmakta ve etkili giderim yöntemlerine olan ihtiyacın altını çizmektedir (Robinson ve diğ., 2001).

Kimyasal arıtma yöntemleri, endüstriyel atık suların gideriminde uzun süredir tercih edilen başlıca teknikler arasında yer almaktadır. Özellikle tekstil sektörüne ait atık suların arıtımında en sık başvurulan uygulamalar arasında oksidasyon prosesleri, kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, membran teknolojileri ve adsorpsiyon yöntemleri bulunmaktadır. Ancak bu yöntemler, yüksek maliyetleri ve ekonomik dezavantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır (Kocaer ve Aklan, 2002).

Boyar madde gideriminde kullanılacak adsorbanların kolay temin edilebilir, düşük maliyetli, tekrar kullanılabilir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, bu malzemelerin arıtma sistemlerinde uygulanabilirliğini artıran önemli faktörlerdendir (Robinson ve diğ., 2001). Öte yandan, ülkemizde sanayi kuruluşlarında kullanılan atık su arıtma sistemlerinin büyük bir kısmı yüksek maliyetli teknolojilere dayandığından, bu durum uygulamada çeşitli zorluklara yol açmaktadır. Bu sebeple birçok firma bu

teknikleri tercih etmeyip atık sularını alıcı sulara direk olarak vermektedir (Alkur ve diğ., 2024). Su arıtmada kullanılan mevcut tüm fiziksel veya kimyasal yöntemler arasında, adsorpsiyon işlemi düşük başlangıç maliyeti, basit tasarımı, kullanım kolaylığı ve zararlı bileşiklere karşı duyarsızlığı nedeniyle, boyar maddelerin atık sudan uzaklaştırmanın oldukça etkili bir yoludur (Yağmur ve diğ., 2025). Ekonomik bir adsorbent, doğada bol bulunan veya sanayinin yan ürünü veya atığı olan ve çok az işlem gerektiren bir adsorban olarak tanımlanır (Bailey ve diğ., 1999).

Canlı veya yakın zamanda canlılığını kaybetmiş olan kaynaklardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemelere biyokütle denilmektedir. Doğada var olan bitki tohumları, bitki kökleri, ağaç yaprakları, ağaç kabukları, tarımsal veya hayvansal atıklar biyokütle kaynaklarına örnek verilebilir. Atık biyokütlelerin adsorban olarak kullanılması düşük maliyetin yanında, atık malzemelerin değerlendirilmesi açısından da önemlidir. Literatürde farklı biyokütlelerin adsorban olarak kullanıldığı pek çok çalışma mevcuttur (Gayathiri ve diğ., 2022; Shelke ve diğ., 2022). Biyokütlelerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda tek başına biyokütlenin adsorplama etkinliğinin toksik boyar maddelerin gideriminde yetersiz kaldığı görülmüştür. Adsorplama verimini arttırmak için biyokütleyle yüzey modifikasyonu ya da kimyasal aktivasyon gibi işlemler uygulandığı çalışmalar mevcuttur (Erdoğan, 2017; Sadat, 2019). Biyokütleden çeşitli metotlar ile biyoçar sentezlenerek yüzey özellikleri değiştirilir, adsorpsiyona daha uygun bir adsorban haline getirilir.

Biyocha bazlı adsorbanlar, atık sularda bulunan boyar madde moleküllerini uzaklaştırmak için yüksek verim gösterebilirler de adsorban gözeneklerinin dolması ve bağ yapacak fonksiyonel grupların zamanla tükenmesi sonucunda boyar maddeleri sudan uzaklaştırma konusunda yetersiz kalacak duruma gelmektedir (Rajput ve diğ., 2022). Nano-metal yüklü biyoçar (nano-biyoçar) uygulamalarının adsorban yüzeyine hidrofobik özellik kazandırma, yüzey alanında artış gösterme ve mikro gözeneklilik sağlaması nedeniyle atık sulardan boyar madde gideriminde daha etkin boyar madde giderim performansı göstermesi beklenmektedir (Gezginci, Bölükbaş ve Pehlivan, 2024).

Bu yüksek lisans tezinde bal kabağı kabuğu ve kavun kabuğu biyokütle olarak kullanılarak farklı biyoçar nanokompozitler sentezlenmiştir.

Biyokütle olarak değerlendirilen bal kabağı kabuğu, literatürde “pumpkin peel” olarak adlandırılmaktadır. “bal kabağı” ismi, kökeni Yunanca’da “büyük kavun” anlamına gelen “pepon” kelimesine dayanmaktadır. Bu terim, Fransızcada “pompon”, İngilizcede ise “pompion” şeklinde evrilmiş; sonrasında ise Amerikan kolonileri

tarafından “akrabalık” anlamı taşıyan “-kin” eki eklenerek günümüzde kullanılan “pumpkin” biçimini almıştır. Balkabağının parlak sarı-turuncu rengi karotenoidlerden kaynaklıdır. Bal kabağındaki ana karotenoid bileşeni (>%80)  $\beta$ -karoten olup daha az miktarda lutein, likopen ve  $\alpha$ -karoten içermektedir. Zengin bir karotenoid kaynağı olan bal kabağı, A vitamini eksikliğinin giderilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Balkabağında bulunan karotenoidler fitokimyasal bileşenler arasında yer almakta ve immün sistemi geliştirme, vücuttaki lipid düzeyini azaltma, iltihabı önleme, kan basıncını düşürme, karaciğeri koruma, kanser hücresi oluşumunu azaltma ve mikroorganizma gelişimini önleme gibi etkilerinin olduğu bildirilmektedir. Ilıman iklim koşullarında yetişen bal kabağı, mevsimlik bir tarım ürünü olup özellikle sonbahar ve kış aylarında kolaylıkla temin edilerek tüketime sunulmaktadır. Hasat sonrası yaklaşık üç aya kadar yapısal özelliklerinde belirgin bir değişim olmaksızın depolanabilen bal kabakları, yüksek nem içerikleri nedeniyle bu sürenin ardından bozulma riski taşımaktadır. Ülkemizde ağırlıklı olarak tatlı yapımında kullanılan bal kabağı, dünya genelinde ise püre, çorba, meyve suyu, un, kurutulmuş ürünler, kek dolgu malzemesi ve çekirdeklerinden yağ üretimi gibi çeşitli endüstriyel amaçlarla değerlendirilmektedir. Balkabağının tüketilen kısmı ağırlıkça %72- 76’sını oluştururken endüstriyel olarak işlenmesi sırasında işlem farklılıklarına bağlı olarak %2,6-16 arasında kabuk ve %3,1-4,4 arasında ise çekirdek yan ürün olarak oluşmaktadır (Güngör, 2022).

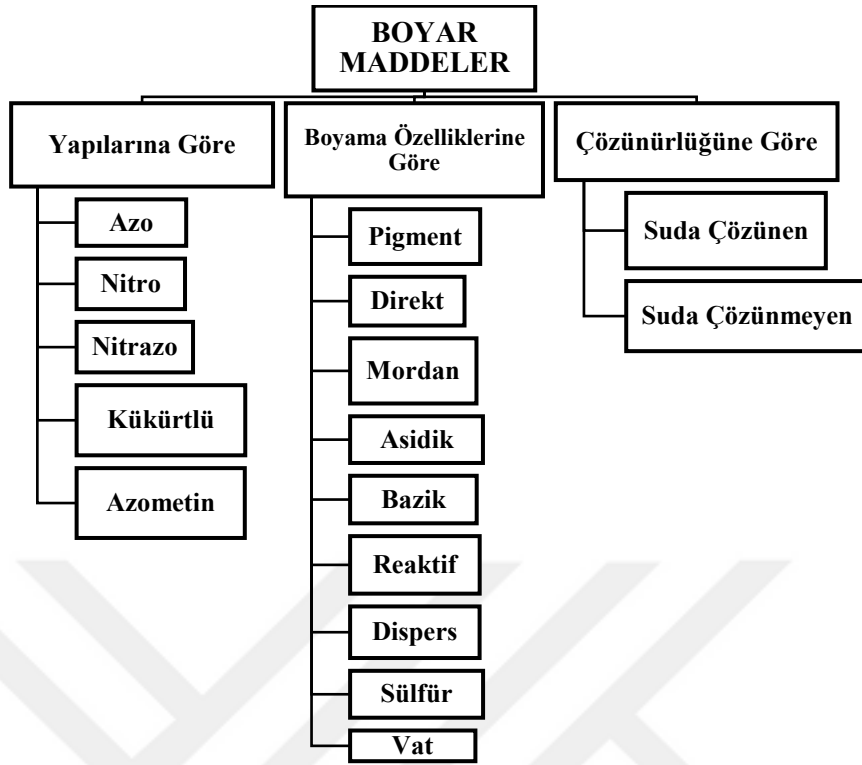
Biyokütle olarak kullanılan kavun kabuğu (*melon peel*) veya kavun (*cucumis melo* L.), cucurbitaceae familyasına ait olup tek yıllık bir bitkidir ve dünya çapında en çok tüketilen meyvelerden biridir. Kavun, besleyici içeriği, hoş aroması ve yüksek su oranı ile dikkat çeken bir meyvedir. Bu meyve, sağlık açısından çeşitli yararlar sağlayabileceği bilinen polifenoller, organik asitler ve diğer biyoaktif bileşenler bakımından da zengindir. Söz konusu biyoaktif bileşiklerin önemli bir kısmının kabuk kısmında yoğunlaştığı belirlenmiş olup, bu durum kavun kabuklarını işlevsel bileşenlerin eldesi açısından potansiyel bir hammadde kaynağı haline getirmektedir. Kavun kabukları üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada, kabuğun yaklaşık %16,95 oranında nem içerdiği tespit edilmiş ve bu değer, ürünün raf ömrü açısından olumlu bir özellik taşıdığı ifade edilmiştir. Türkiye’den ihraç edilen ürünler arasında bulunan kavun kabuğu, başta Almanya, Fransa, İtalya ve Yunanistan olmak üzere çeşitli Avrupa ülkelerine pazarlanmaktadır. Normal olarak kavunun yenmeyen kısımları (tohumlar ve kabuklar) üretim sürecinde atılır ve dünya çapında yılda yaklaşık 8 ile 20 milyon ton atığa ulaşır.

Bunların gıda sektöründe pasta, kurabiye ve ekmek gibi ürünlerin üretiminde kullanılması atıkların azaltılması ve yeni ürünlerin geliştirilmesine fırsat sunabilmektedir. Hammadde temininde sürdürülebilirliği sağlamak, maliyetleri azaltmak ve çevresel etkileri en aza indirmek açısından bu tür atıklar, biyoaktif bileşenler açısından dikkate değer bir potansiyele sahiptir (Galanakis, 2022).

Sulu ortamdan metilen mavisi (MB) ve rodamin B (RhB) boyar maddelerin giderimi sağlanmıştır. Bu sayede doğada bulunan biyokütleler yeniden değerlendirilmiştir. Biyokütleler yavaş piroliz yöntemi ile biyoçar haline getirilmiş ve biyoçar adsorbanlar elde edilmiştir. Biyoçar adsorbanlar pektin ile boncuk haline getirilmiş ve yeni kompozit biyoçarlar elde edilmiştir. Ayrıca biyoçarlara nano manyetik özellik kazandırılarak pektin boncukları haline getirilmiş yeni ve fonksiyonel nano-kompozit adsorbanlar sentezlenmiştir. Biyokütle (bal kabağı kabuğu ve kavun kabuğu tohumları), biyoçar, pektin biyoçar ve nano pektin biyoçar kompozitler farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir ve her birinin adsorplama davranışı kesikli adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyon sürecine etki eden pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyar maddelerin derişimi ve sıcaklık gibi temel parametreler incelenmiştir. Deneysel veriler doğrultusunda, her bir adsorban için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin analizinde Langmuir, Freundlich, Dubinin ve Scatchard izoterm modelleri uygulanmış; ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla kinetik ve termodinamik hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve ilgili termodinamik parametreler ortaya konmuştur.

### 1.1. Boyar Maddeler

Boyar madde, uygulandığı materyal ile kimyasal etkileşime girerek iyonik, kovalent ya da moleküller arası etkileşimlerle cisme tutunan ve renk veren maddedir. Genellikle kumaş, deri vs. gibi cisimleri renkli hale getirmede kullanılırlar. Boyar maddeler, uygulandıkları cismin yapısını değiştirdikleri için silme, kazıma, ayırma gibi metotlarla cisimden çıkmazlar ve başlangıç haline geri dönmezler (Pereira ve diğ., 2021). Boyar maddeler, 400–700 nm dalga boyu aralığındaki ışığı absorplama yeteneğine sahip, bu özellikleri sayesinde çeşitli malzemelere renk kazandıran bileşiklerdir (Kocaer ve diğ., 2002). Boyar maddeler; kimyasal yapılarına göre, boyama özelliklerine göre ve çözünürlüklerine göre üç başlık altında incelenmektedir. Bu sınıflandırma Şekil 1.1.' de verilmiştir.



Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

#### 1.1.1. Katyonik boyar maddeler (Bazik boyar maddeler)

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan bazik boyar maddeler, genellikle organik bazların hidroklorür tuzları formunda bulunmaktadır. Bu boyar maddelerin renkli kısmı katyon halinde bulunmaktadır ve genel formülleri  $(B, M, NH_3)^+ Cl^-$  şeklindedir. Bazik boyar maddeler, katyonik boyar maddeler olarak da adlandırılmaktadır. Geçmişte yün, kaşmir ve pamuk gibi doğal liflerin boyanmasında kullanılan bu boyar maddeler, günümüzde özellikle poliakrilonitril esaslı sentetik elyafların boyanmasında yaygın olarak tercih edilmektedir. (Metin, 2009). Bu tez çalışmasında katyonik boyar maddelerden metilen mavisi ve rodamin b boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması hedeflenmiş ve bu amaçla adsorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır.

#### 1.1.1.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi (MB) bazik boyar maddeler sınıfına girer. Metilen mavisi, 373,9 g/mol molekül ağırlığında bazik karakterli olup, 663 nm dalga boyunda maksimum absorbansı izlenir (Robinson ve diğ., 2021). Katyonik boyar maddeler sınıfından biri olan metilen mavisinin kimyasal formülü  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 'dur. Bu boyar maddeler su ve etanol içerisinde kolay çözünebilen maddeler olup suyu yüksek tutma özelliği gösterir. Dokuma işletmelerinde çıkan atık sularda metilen mavisine oldukça sık rastlanmaktadır. Çoğunlukla ipek, pamuk ve ahşap boyamak için kullanılır. İnsan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. MB boyar maddesi vücut ağırlığına oranla 2 mg/kg dozajda maruz kalındığında basit cilt/göz tahrişlerine ve mide kramplarına sebep olurken 47,0 mg/kg'dan daha fazla dozaja maruz kalındığında ise anormal kan basıncı ve kardiyak aritmiler, koroner vazokonstriksiyon, kromozomal sistemde hasar ve akciğer toksisitesine sebep olduğu bilinmektedir. Örneğin, önemli cilt rahatsızlıkları, kromozomal hasar, karsinogenez ve akciğer toksisitesi MB tarafından meydana getirilebilir (Oladoye ve diğ., 2022).

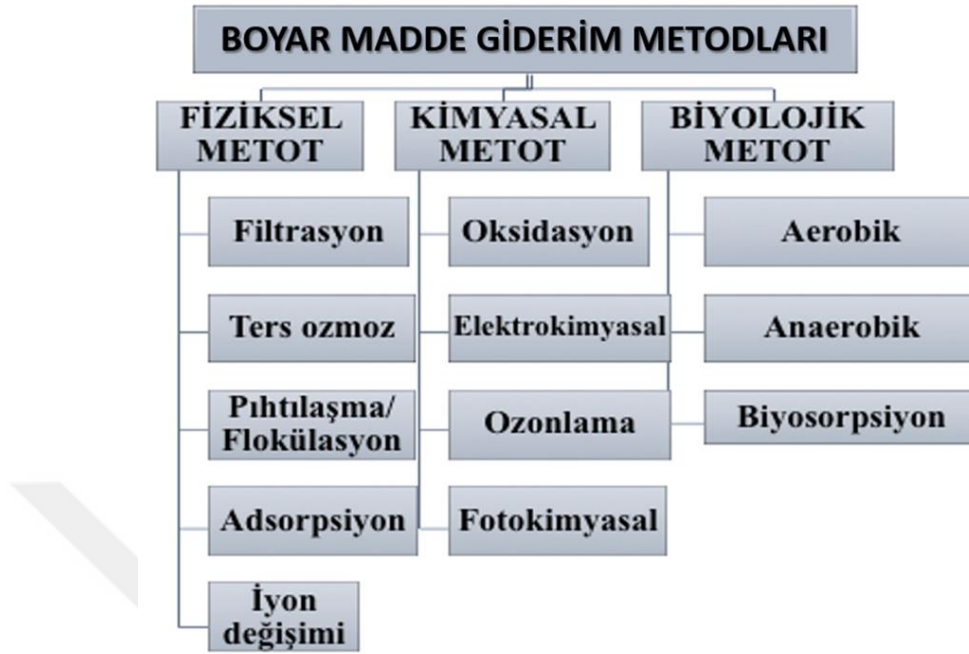
Diğer katyonik boyar maddeler, anyonik boyar maddelere kıyasla daha yüksek toksisite özelliğine sahiptir. Özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bu boyar maddeler, aromatik bileşikler içermeleri nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturmaktadır. MB, uzun süreli göz temasında ciddi göz yanıklarına ve kalıcı görme hasarına yol açabilmektedir. Ayrıca yutulması durumunda solunum zorluğu, mide bulantısı, kusma, aşırı terleme, ishal, mide ülseri ve hafıza problemleri gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Literatürde MB'nin çeşitli alanlarda yaygın kullanımı nedeniyle iyi bilinen bir katyonik boyar madde olduğu belirtilmekte; ancak aynı zamanda maruziyetine ilişkin sağlık risklerine dair çok sayıda bulgu da mevcuttur. Bazı çalışmalar, MB'nin olası kanserojen etkilerine işaret etmekte olup, bu durum insan sağlığı açısından dikkatli kullanım gerekliliğini ortaya koymaktadır. MB, çeşitli olumsuz yan etkileriyle bilinen bir katyonik boyar madde olup, kısa süreli maruz kalındığında dahi solunum güçlüğü, mide ağrısı, kusma ve ülser gibi sağlık problemlerine yol açabilmektedir. MB, hem çevresel sistemler hem de insan sağlığı açısından potansiyel risk taşımaktadır. Yapılan çalışmalar, düşük konsantrasyonlarda bile olsa su kaynaklarında bulunan MB'nin insan sağlığı üzerinde hipertansiyon, gastro rahatsızlıklar, baş ağrısı, kusma ve solunum sistemi bozuklukları gibi ciddi etkilere neden olabileceğini ortaya koymuştur. Bu nedenle, MB'nin çevresel ortamlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması hem ekosistem sağlığının

korunması hem de halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır (Robinson ve diğ., 2001).

#### 1.1.1.2. Rodamin B

RhB, parlak kırmızımsı-menekşe rengi, yüksek yapısal kararlılığı, suda  z n rl ğ , uçuculuk göstermemesi ve biyolojik olarak parçalanamayan yapısı nedeniyle tekstil, deri, boya ve k ğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan katyonik azo boyar maddelerden biridir. Ancak bu avantajlı özelliklerine rağmen, RhB'nin söz konusu endüstrilerde renklendirici olarak kullanımı ciddi çevresel ve sağlık riskleri doğurabilmektedir. Özellikle  retim süreçlerinden kaynaklanan atık sularda yüksek konsantrasyonlarda RhB bulunması; karaciğer ve tiroid hasarları, göz tahrişi, alerjik dermatit gibi etkilerin yanı sıra kanserojen ve nörotoksik özellikleri nedeniyle insan sağlığı üzerinde ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, RhB içeren atıkların çevresel ortamlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Boyar maddeler molekülleri su kütlesine ışık geçişini azaltarak kimyasal ve/veya biyolojik oksijen ihtiyaını değiştirdiğinden, 25 mg/L RhB boyar madde molekülü içeren endüstriyel atık sular tüm sucul ekosistemde ciddi hasara yol açabilir. Bu nedenle, boyar maddeler endüstrisiyle ilişkili sektörler, atıklarını yüzey sularına deşarj etmeden önce belirli renk giderim yöntemlerini uygulamak durumunda kalmışlardır. Biyolojik, kimyasal ve fiziksel atık su arıtma yöntemleri arasında, adsorpsiyon yöntemi hem etkinliği hem de uygulanabilirliği açısından bilimsel ve teknolojik açıdan önemli ölçüde ilgi görmüştür (Parlayıcı ve Pehlivan, 2023). Ticari olarak temin edilebilen aktif karbon, büyük adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle RhB'yi gidermek için en sık kullanılan emici maddelerden biridir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti, araştırmacıları yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, ekonomik ve sürdürülebilir alternatif adsorban malzemeler geliştirmeye yönlendirmektedir (Bayram ve diğ., 2023). Bu bağlamda, doğada bol miktarda bulunan tarımsal atıklar ve tarım  r nleri, RhB boyar maddesi atık sulardan uzaklaştırılmasında evre dostu ve maliyet etkin bir seçenek olarak öne çıkmaktadır. Muz kabuğu, pirinç samanı, hindistan cevizi kabuğu gibi yaygın tarımsal atıklardan; çim, odun talaşı, odun parçaları gibi orman ürünlerinden ve su sümbülü gibi su bitkilerinden doğrudan ya da dolaylı yollarla elde edilen çeşitli organik biyokütle esaslı adsorbanlar, endüstriyel atık sulardan RhB boyar madde moleküllerinin uzaklaştırılmasında etkin biçimde kullanılmıştır (Robinson ve diğ., 2001).

## 1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri



Şekil 1.2. Boyar madde içeren atık suları arıtma yöntemleri

Tekstil endüstrisine ait atık suların arıtımında en yaygın olarak başvurulmuş kimyasal teknikler; oksidasyon prosesleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleridir. Ultrafiltrasyon, çözücü ekstraksiyonu ve biyosorpsiyon gibi yöntemler daha maliyetlidir ve yüksek konsantrasyondaki kirliliklerin giderilmesinde yetersiz kalmaktadır. Suda çözünmüş asit ve reaktif boyar maddeler, karmaşık moleküler yapıları, yüksek çözünürlükleri ve biyolojik dirençleri sebebiyle standart biyolojik arıtma teknikleriyle temizlenmeleri zorlaşmaktadır.

Boyar madde içeren atık sulardan boyar madde giderimi için kullanılacak yöntemin belirlenmesi, atık suyun çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir.

### 1.2.1. Fiziksel metot

#### Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, sıvı veya iyon formundaki atom ve moleküllerin, katı bir yüzey üzerine fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle bağlanması süreci olarak tanımlanabilir. Bu

tutunma işlemi sırasında adsorplanan türler, hareketli fazda sıvı, gaz ya da çözücü içinde çözülmüş halde bulunabilirler. Bu olay, ilk kez 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gazlar üzerinde gözlemlenmiş, ardından 1785'te Lowitz tarafından sıvı fazda da uygulanarak tanımlanmıştır. Katı yüzeylere moleküllerin bağlanması temeline dayanan bu süreç, özellikle su ve atık su arıtımında etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Ruthven, 1984). Tekstil endüstrisi kaynaklı atık sularda, başta boya ve pigmentlerin giderilmesinde adsorpsiyon, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) açısından da hem ekonomik hem de yüksek verim sağlayan bir arıtım tekniğidir.

Adsorpsiyon sürecinin ekonomik verimliliği, üstün ürün kalitesi temin etmesi, operasyonel uygulanabilirliğinin kolaylığı ve çoğunlukla doğal kaynaklı adsorbanların tercih edilmesi gibi faktörler sebebiyle, bu yöntem diğer arıtma tekniklerine kıyasla belirgin avantajlar sunmaktadır. Bu bağlamda, atık su arıtımı kapsamında adsorpsiyon tabanlı araştırmaların sayısı ve kapsamı gün geçtikçe artış göstermektedir.

### **Membran filtrasyonu**

Membran filtrasyonu yönteminin avantajları arasında; boyar maddenin sürekli olarak arıtılabilmesi, derişik hale getirilebilmesi, atık sudan ayrılabilmesi ve arıtılan suyun tesise geri kazandırılabilmesi gösterilebilir. Bu metodun diğerlerinden farkı; sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç gösterebilmesidir. Yöntemin dezavantajları ise ayırimdan sonra atık ürün meydana gelmesi, pahalı bir yöntem olması, membranın tıkanma ihtimali ve temizlenmesinin zorluğu, çözülmüş katı madde içeriğini düşürememesi ki bu suyun yeniden kullanımı açısından çok önemli bir parametredir.

### **İyon değişimi**

Reaktif boyar madde türlerinin etkin şekilde giderilmesinde uygulanan adsorpsiyon yöntemi tam yeterli olmamakta ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip selüloz bazlı doğal adsorbanların rejenerasyonu çok sayıda olmamaktadır. Bu tür zorlu boyar madde bileşenleri ve adsorbanlar için iyon değiştirici reçineler daha uygun bir alternatif teşkil etmektedir. İyon değişim teknolojisinde, boyar maddeler içeren atık sular, iyon değiştirici reçineler vasıtasıyla sürekli olarak işlenmekte ve hem katyonik hem de anyonik boyar madde molekülleri etkili biçimde ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Bu reçinelerin çeşitli kimyasal veya fiziksel yöntemlerle rejenerasyonu mümkün olmakla

birlikte, dispers boyar madde gideriminde yetersiz kalması, iyon değiştirici reçinelerin sadece belirli boyar maddelerin sınıflarında olumlu sonuçlar vermesi ve yüksek operasyonel maliyetler yöntemin başlıca kısıtlayıcı faktörlerindendir. İlave olarak, işleminde kullanılan organik çözücülerin maliyetinin yüksek olması da ekonomik açıdan dezavantaj yaratmaktadır. Yöntemin önemli avantajları arasında; rejenerasyon sayesinde adsorban kaybının minimumda tutulması, kullanılan çözücülerin geri kazanılarak yeniden işlenebilmesi ve özellikle çözünebilir boyar madde türlerinin etkin şekilde giderilebilmesi yer almaktadır (Crini, 2006).

### **Ters ozmoz**

Ters ozmoz, osmotik basınç prensibi temel alınarak, mineral içerik açısından oldukça zengin suyun, yarı geçirgen membran sayesinde, mineral konsantrasyonu azaltılmış bir şekilde diğer tarafa geçişinin sağlandığı ileri bir ayırma teknolojisidir. Bu yöntem, sudaki çeşitli iyonlar, mikrobiyal patojenler ve virüslerin etkin biçimde elimine edilmesine olanak tanımaktadır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sularda, ters ozmoz prosesi uygulaması ile asidik bileşikler, metal kompleksleri ve yüksek çözünürlükteki bazik boyar maddelerin atık sudan ayrıştırılması tam anlamıyla gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte, doğrudan ve reaktif boyar madde uygulamalarında yüksek elektrolit (tuzlar gibi) yoğunlukları nedeniyle ortaya çıkan atık sularda ters ozmoz teknolojisinin kullanımı kısıtlanmakta olup, bu durum yöntemin önemli bir teknik dezavantajı olarak değerlendirilmektedir (Namal, 2017).

### **Pıhtılaşma/ flokülasyon**

Atık sulardaki askıdaki maddelerin giderilmesi için pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ve katı-sıvı ayırım yöntemleri uygulanmaktadır. Flokülasyon, kolloidlerin ve katı taneciklerin kendiliğinden veya bir berraklaştırıcı maddenin ilave edilmesinden sonra bir araya getirilip hızlı çöktürölmesi işlemleridir. Flokülasyonda yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler ortama eklenir bu sayede çözelti içerisinde bulunan parçacıklar elektro statik etkileşim ile etkilenerak parçacıkların yumaklaşması sağlanır (Taşdemir ve Erdem, 2010).

### 1.2.2. Kimyasal metot

#### Oksidasyon

Uygulama kolaylığı nedeniyle oksidasyon yöntemi, kimyasal metodlar arasında en yaygın kullanılan boyar madde giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boyar madde molekülündeki aromatik halka kırılır ve bu sayede atık sudaki boyar madde giderilir. Bu süreçte, çeşitli oksidantlar etkin bir şekilde kullanılabilir. Hidrojen peroksit, oksidatif reaksiyonlarda yaygın olarak tercih edilen güçlü bir oksitleyicidir; ancak saf haliyle doğrudan kullanımı sınırlı olup, etkinliğinin artırılması amacıyla önceden aktivasyon gerektirir. Boyar madde içeren atık sularda uygulanan oksidasyon tekniklerinden biri de klor bazlı bileşiklerin kullanıldığı oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemde, klor iyonlarının boyar madde molekülünün amino gruplarına etkileşimi sonucunda, azo bağlarının parçalanması sağlanarak boyar maddelerin yapısal bozunumu gerçekleştirilir (Slokar ve Marechal, 1998).

#### Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntemin, çamur oluşturmaması, kimyasal madde tüketiminin az olması, boyar madde gideriminin de etkili bir metot olması ve kirliliğe neden olan maddelerin parçalanmasında yüksek verim elde edilmesi gibi avantajları vardır.

Organik maddelerin elektrokimyasal yöntemler kullanılarak giderilmesinde, bileşikler anot üzerinde  $H_2O$  ve  $CO_2$ 'ye yükseltgenmektedir. Geçmiş dönemlerde anot malzemesi olarak grafit tercih edilirken, güncel araştırmalar özellikle soy metaller ile kaplanmış titanyum elektrotların kullanımına odaklanmıştır. Böylece  $BOI$ ,  $KOI$  ve boyar madde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat kullanılan elektriğin maliyetinin yüksek olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır (Martínez-Huitle ve Brillas, 2009).

#### Fotokimyasal Yöntem

Bu metot boyar madde moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. UV ışığı ile aktive edilen hidrojen peroksit yöntemi, boyar madde moleküllerinin hidrojen peroksit varlığında ultraviyole (UV) ışınlamayı ile karbondioksit ( $CO_2$ ) ve suya ( $H_2O$ ) dönüştürülmesini sağlar. Moleküler

yapının bozunması, yüksek konsantrasyonlarda üretilen hidroksil radikallerinin (-OH) etkisiyle gerçekleşir. UV ışınımı, hidrojen peroksitin aktivasyonunu tetikler ve bu sayede  $H_2O_2$  molekülü iki adet hidroksil radikale ayrışır. Bu yöntemde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH değerlerine, boyar maddenin yapısına ve boyar maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Ayrıca son yıllarda biyokömürlerin, UV ışık altında organik boyar maddelerin fotodegradasyonunda etkin bir fotokatalizör olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Altıntaş, Bahadır ve Pehlivan, 2024). pH değeri nötr seviyede (7) tutulduğunda, UV radyasyon şiddetinin yüksek olması, boyar madde sınıflarına göre değişen optimum hidrojen peroksit dozlarının uygulanması ve boyar madde çözeltisinde, peroksitten daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip oksitleyici bileşiklerin bulunmaması durumunda, renk gideriminde yüksek verimlilik elde edilmektedir (Slokar ve Marechal, 1998). Boyar madde içeriği yüksek atık suların fotokimyasal tekniklerle arıtılmasının temel avantajlarından biri, atık çamur oluşumunun engellenmesi ve kötü kokulara yol açan organik bileşiklerin kayda değer oranda minimize edilmesidir.

## **Ozonlama**

Ozon ( $O_3$ ) oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozonlama diğer yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptir. Ozonlama yöntemiyle azoik, dispers/sülfür ve reaktif boyar amdde içeren atık sularda renk giderimi başarılı bir şekilde sağlanır fakat vat boyar maddesi içeren atık sularda renk giderimi sınırlıdır. Ozonlama, fenollerin, pestisitlerin, klorlu hidrokarbonların ve aromatik hidrokarbonların ayrışmasını sağlar. Diğer yöntemlerde atık çamur oluşurken bu yöntemde oluşmaz çünkü ozon gaz halinde uygulanmaktadır. Ozonlama sisteminin kurulum maliyetinin ve enerji gereksiniminin yüksek olması bu metodun dezavantajıdır (Eren ve Anış, 2006).

### **1.2.3. Biyolojik Metot**

Biyolojik yöntemler, endüstriyel süreçlerden kaynaklanan organik atıkların çevresel ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan etkin giderim tekniklerindendir. Atık suların arıtımında yaygın olarak tercih edilen fiziksel ve kimyasal yöntemler, yüksek işletme maliyetleri ve her boyar maddenin türüne göre uygulanabilirliğinin sınırlı olması gibi dezavantajlar nedeniyle kullanım alanı kısıtlıdır.

Buna karşın, biyoteknolojik arıtım sistemleri, kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha düşük miktarda çamur üretimi, daha ekonomik işletme maliyeti ve çevre açısından zararsız yan ürünler ortaya koymaması gibi üstün özellikleriyle atık su arıtımında sürdürülebilir ve etkili bir çözüm sunmaktadır.

### **Aerobik Yöntemler**

Aktif çamur prosesi, kolloidal ve çözünmüş organik maddelerin mikroorganizma etkinliğiyle biyolojik olarak çökertip salkımlaşma veya yumaklaşmaya dönüştürüldüğü bir arıtım yöntemidir. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde birçok boyar madde bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda yüksek çözünürlüğe sahip bazik bazı azo boyar madde atıklarına yönelik olarak mikroorganizmalar, bu bileşikleri biyolojik olarak tam anlamıyla indirgeme kapasitesine sahip olmamakla birlikte, boyar maddelerin bir kısmını hücre yüzeylerine adsorbe ederek atık suyun renginde belirgin bir azalma oluşturmaktadır. Sentetik kökenli boyar maddeler, özellikle azo boyar maddeler, kimyasal stabiliteyi ve ışığa karşı dirençliliği artırmak amacıyla oksidatif etkilere karşı dayanıklı yapıda sentezlendiklerinden, aerobik koşullar altında mikrobiyal parçalanmaya direnç göstermektedir. Ayrıca, bu tür boyar maddelerin aerobik biyolojik bozunabilirliğini kısıtlayan bir diğer önemli faktör, yüksek moleküler ağırlıkları nedeniyle biyolojik hücre zarlarını etkin biçimde geçememeleridir.

### **Anaerobik Yöntem**

Boyar maddelerin anaerobik koşullar altında parçalanması, özellikle aerobik ortamda biyolojik olarak bozunmaya direnç gösteren reaktif azo boyar maddelerin gideriminde etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar, büyük ölçüde suda çözünebilen ve aerobik süreçlerde parçalanamayan reaktif azo boyar maddeler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu indirgeme temelli süreç, moleküler oksijenin bulunmadığı anaerobik koşullarda gerçekleşmekte olup, oksijen varlığında ilerlemesi mümkün değildir. Bu nedenle, aerobik arıtım aşamasından önce, azo bağlarının anaerobik ortamda parçalanması gerekmektedir. Ancak bu süreç sonucunda, azo bağlarının ayrışmasıyla birlikte, genellikle biyolojik olarak zor parçalanan ve potansiyel olarak kanserojen özellik taşıyan aromatik aminlerin oluşabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

## Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, kimyasal kirliliklerin bakteriyel kütle ile sulu ortamdan adsorpsiyonu olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle biyolojik materyallerin (bakteri, yengeç kabukları, fungus, alg, vs.) atık su içerisinde bulunan toksik maddelerin hücre yüzeyi veya matriksine hapsedilmesi biyosorpsiyon olarak tanımlanır (Hamutoğlu ve diğ., 2012).

### 1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, hareketli (gaz ya da sıvı) bir fazda bulunan atom, molekül veya iyonların, genellikle yüksek yüzey alanına sahip bir katı yüzey üzerinde fiziksel ya da kimyasal etkileşimler yoluyla adsorbe edilmesi olayıdır. Adsorplanan zehirli maddeler veya iyonlar sıvı, gaz veya bir çözücü içerisinde çözünmüş katı halinde olabilir. Adsorpsiyon, 1773 yılında C.W. Scheele önderliğinde ilk kez gazlar için ve akabinde 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar için uygulanmış fiziksel ve kimyasal bir proses türüdür. Katı maddeler, özellikle de sorpsiyon, su ve atık su saflaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde, katı yüzey üzerine tutunan maddelere adsorbat, bu tutunmanın gerçekleştiği katı fazdaki yüzeye ise adsorban adı verilmektedir.

Genel anlamda bir maddenin belirli bir ortamda tutulması süreci sorpsiyon olarak tanımlanmakta olup, bu terim hem adsorpsiyon (yüzeyde tutunma) hem de absorpsiyon (hacim içinde tutunma) süreçlerini kapsayan üst kavram niteliğindedir. Sorpsiyon süreciyle yüzeye bağlanan tanecik veya moleküllerin tekrar yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir; bu süreç, adsorpsiyonun tersidir. Adsorpsiyon genellikle sabit sıcaklık ve sabit basınç koşulları altında kendiliğinden gerçekleşen bir olay olduğundan, bu süreçteki Gibbs serbest enerjisi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) her zaman negatif işaretlidir. Ayrıca, gaz ya da sıvı fazda daha düzensiz bir yapıya sahip olan taneciklerin katı yüzey üzerinde düzenli bir yapıya geçmeleri nedeniyle, adsorpsiyon sürecinde entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )'de daima negatif olur.

Adsorpsiyon, boyar maddeleri su ortamından uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan stratejilerden biridir. Bu sayede boyar madde molekülleri adsorbana tutunur. Adsorpsiyon işlemi ekonomik olması, basit çalışabilirliği ve boyar madde gidermede dikkate değer etkinliği sebebi ile tercih edilmektedir. Adsorban seçimi bu yöntemin

performansı ve sürdürülebilirliği için çok önemlidir. Ticari polimer bazlı adsorbanlar, metal-organik çerçeve, karbon bazlı, metal oksit bazlı, aktif karbon gibi boyar madde uzaklaştırma işlemi için çeşitli adsorbanlar incelenmiştir. Bu adsorbanlar,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, yüzey kompleksleşmesi, iyon değişimi ve elektrostatik çekim gibi çeşitli mekanizmalar yoluyla atık sudan boyar madde kirleticilerini uzaklaştırabilir (Salahshoori ve diğ., 2024)

### 1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinin etkin gerçekleşebilmesi için belirli fizikokimyasal koşulların sağlanması gerekmektedir. Öncelikle, çözünmüş maddelerin bulundukları ortamda kütleyi çevreleyen ince çözücü tabakayı aşmaları gerekir; bu geçiş süreci film difüzyonu olarak adlandırılır. Ardından, moleküller adsorbentın gözenekli yapısına nüfuz edebilmek için por difüzyonu adı verilen ikinci difüzyon aşamasını tamamlar. Bu iki kütle transferi aşamasının ardından, çözünmüş maddeler yüzeye bağlanarak adsorpsiyon gerçekleşir. Verimliliği etkileyen başlıca parametreler arasında karıştırma hızı, ortam pH'ı, sıcaklık, adsorbentın özellikleri, maddenin yapısı ve çözücünün karakteristikleri yer almaktadır.

#### 1.3.1.1. Adsorban ve adsorbat

Adsorpsiyon ve verimini etkileyen en önemli unsur adsorban ve adsorbat türleridir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan malzemenin ve adsorplanan malzemenin birbirine uyumu bu işlemin verimini artırır. Adsorpsiyon süreçlerinde genellikle geniş yüzey alanına sahip adsorbanlar tercih edilmektedir; bu özellik, düşük miktarda adsorban kullanılarak yüksek miktarda adsorbatın katı yüzeyle etkin temasını mümkün kılar. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini belirleyen temel parametreler arasında yüzey morfolojisi, porozite (gözeneklilik), por çapı ve dağılımı, elektrostatik yüzey yükü, yüzeydeki fonksiyonel grupların kimyasal yapısına bağlı olarak hidrofilik veya hidrofobik karakter gösterir. Bu faktörler, adsorbanın hedef kirleticilerle olan etkileşimini, seçiciliğini ve adsorpsiyon kinetiğini doğrudan etkilemektedir.

#### 1.3.1.2. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızını belirleyen mekanizma, sistemdeki karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya por difüzyonu şeklindedir. Karıştırma hızının düşük olduğu durumlarda, adsorban taneciklerinin çevresinde oluşan sıvı film tabakası kalınlaşır; böylece kütle transferini yavaşlatarak film difüzyonunu adsorpsiyon hızını sınırlar. Sistem yeterli düzeyde karıştırıldığında, film kalınlığı azalır ve film difüzyon hızı artarak, kontrol edici adım por difüzyonu doğrultusunda olur. Özellikle yüksek karıştırma hızına sahip kesikli sistemlerde, genellikle por difüzyonu, adsorpsiyon hızını sınırlandıran başlıca kütle transfer mekanizması olarak öne çıkar.

#### 1.3.1.3. pH

Ortamin pH değeri, adsorpsiyon süreçlerini etkileyen en kritik parametrelerden biridir. Hem adsorbanın yüzey özelliklerini hem de adsorplanacak türlerin iyonlaşma derecesini doğrudan etkiler. Farklı iyonik toksik türler, belirli pH aralıklarında maksimum şekilde tutulabilir. Organik asidik maddeler, düşük pH koşullarında protonlanmış halde bulundukları için yüzeye daha kolay adsorbe olurken; organik bazik türler ise yüksek pH ortamında iyonlaşarak adsorban yüzeyine daha etkin bir şekilde tutunabilmektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon verimliliğinin optimize edilmesinde hedef bileşiğin kimyasal yapısına uygun pH aralığının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti ortamının pH'sı oldukça önemli bir faktördür. Adsorban yüzey durumunu önemli bir şekilde etkiler.

#### 1.3.1.4. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon verimliliğini etkileyen önemli termodinamik parametrelerden biridir. Genel olarak, sıcaklık değişimi adsorpsiyon mekanizmasının endotermik ya da ekzotermik oluşuna bağlı olarak farklı etkiler göstermektedir. Eğer adsorpsiyon prosesi ekzotermikse, sistem sıcaklığındaki artış, adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya yol açar; buna karşılık, sıcaklığın düşmesi adsorpsiyon verimliliğini artırabilir. Endotermik adsorpsiyon süreçlerinde sıcaklık artışı, moleküllerin kinetik enerjisini yükselterek adsorpsiyon hızını ve kapasitesini artırabilir.

### 1.3.1.5. Yüzey alanı ve tanecik boyutu

Adsorpsiyon yüzeyinde gerçekleşen işlem nedeniyle, adsorbanın spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Adsorpsiyon için mevcut adsorbanın toplam yüzey alanının bir kısmı "spesifik yüzey alanı" olarak adlandırılır. Katı bir adsorbanın belirli bir kütlede adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbanın birim yüzey alanı ve gözenekliliği ile artar. Bu nedenle, bir adsorpsiyon olayında adsorbanın yüzey alanı arttıkça, adsorbe edilen türlerin miktarı da artar (Bulutçu, 2023; Piriya ve diğ., 2023). Adsorpsiyon işlemlerinde, adsorbanın tanecik boyutu adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağı için adsorpsiyon artar.

### 1.3.1.6. Çözünürlük

Bir bileşiğin adsorpsiyon yüzdesi, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda çözünme özelliği ile ters orantılıdır. Adsorbatın çözünürlüğü yüksek olduğunda, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim kuvveti zayıflar ve bu durum adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur.

### 1.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Belirli bir sıcaklıkta, bir adsorban yüzeyine tutunan adsorbat miktarı ile sistemin denge durumundaki basınç veya derişimi arasındaki nicel ilişki, adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, özellikle geniş yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip biyoçar türü katılar, belirli bir adsorbat türüne karşı gösterdikleri bağlanma kapasitesini hesaplamak açısından önemlidir. Bu izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin yüzey etkileşimleri ve termodinamik davranışları hakkında nicel görüşler belirtir. Adsorbe edilen madde miktarı; adsorbatın kimyasal/fiziksel özelliklerine, başlangıç boyar madde derişimine ve adsorban yüzeyinin morfolojik yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Adsorpsiyon süreci, çözeltide serbest moleküllerin, adsorban yüzeyinde bir denge konsantrasyonuna ulaşana kadar yüzeye tutunmasıyla ilerlemektedir. Sıvı faz sistemlerinde konsantrasyon birimleri çoğunlukla mg/L, ppm ya da benzeri kütle/hacim oranları şeklinde tanımlanmaktadır. Denge durumunun matematiksel modellenmesi, çeşitli izoterm eşitlikleriyle sağlanmaktadır. Tarihsel süreçte Jaeger ve Erdös gibi öncüler tarafından önerilen genel formülasyonlardan hareketle, çok sayıda araştırmacı tarafından farklı deneysel koşulları ve adsorpsiyon mekanizmalarını

açıklamaya yönelik çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Sargın, 2011). Bu modeller hem homojen hem de heterojen yüzey adsorpsiyon davranışlarının parametrik analizine olanak tanımakta ve süreç optimizasyonunda önemli rol oynamaktadır.

Adsorpsiyonun uygunluğunu bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun verimli olduğunu gösterir (Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (1.1)$$

**Çizelge 1.1.**  $R_L$  değerine göre izoterm tipleri

| <b><math>R_L</math> Değerleri</b> | <b>İzoterm Tipi</b> |
|-----------------------------------|---------------------|
| $R_L > 1$                         | Elverişli Olmayan   |
| $R_L = 1$                         | Lineer              |
| $0 < R_L < 1$                     | Elverişli           |
| $R_L = 0$                         | Tersinmez           |

### 1.3.2.1. Freundlich izotermi

Bu tür adsorpsiyon izoterm, başlangıçta adsorban yüzeyine tutunan madde miktarı, çözeltideki adsorbat derişiminin artmasıyla hızlı bir şekilde yükselir; ancak yüzey aktif bölgelerinin dolması ve doyuma yaklaşılmaya birlikte bu artış giderek yavaşlar ve belirli bir denge seviyesine ulaşır. Bu durum, adsorbanın sınırlı sayıda aktif yüzey noktasına sahip olmasıyla ilişkilidir.

Freundlich izotermi, özellikle heterojen yüzey yapısına sahip adsorbanlar için geliştirilmiş ampirik bir model olup, çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerinin nicel analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model, adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile yüzey etkileşimlerinin doğasına dair nitelikli bilgiler sunar ve farklı derişim aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin değişimini açıklamak için tercih edilir.

Freundlich izotermi aşağıdaki genel denklemlerle matematiksel olarak ifade edilmektedir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2)$$

Burada,  $q_e$ , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı;  $C_e$ , adsorplanan maddenin derişimi;  $K_f$  ve  $n$  adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitlerdir (Freundlich ve diğ., 1906).

### 1.3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi modeli, adsorban yüzeyinin homojen yapıda olduğu ve tüm adsorpsiyon merkezlerinin eşit enerjili olduğu varsayımıyla uygulanır. Bu model, yüzeye tutunan moleküllerin yalnızca tek bir tabaka oluşturduğunu ve her bir adsorpsiyon merkezinin yalnızca bir adsorbat molekülü ile etkileşime girdiğini kabul eder. Dolayısıyla Langmuir izotermi, tek katmanlı adsorpsiyon süreçlerinin matematiksel olarak tanımlanması için temel bir kuramsal çerçeve sunmaktadır. Bu izoterm için adsorpsiyonun tersinir olduğu ve yüzeyde meydana gelen tutunmanın sabit enerji ile gerçekleştiği varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi denklemi aşağıdaki biçimde matematiksel olarak ifade edilmektedir:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot c_e \quad (1.3)$$

$q_m$ : adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

$K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ )

Bu denkleme göre  $C_e$ ' ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden  $q_m$ , kayma değerinden ise  $K_L$  sabiti hesaplanır (Langmuir, 1917).

### 1.3.2.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Karakteristik adsorpsiyon eğrilerinin, adsorbanın gözenek yapısı ve yüzey morfolojisi ile doğrudan ilişkili olduğu sistemlerde, Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi önemli bir modelleme aracıdır. Geleneksel adsorpsiyon izotermlerinden türetilen sabitler, çoğu zaman adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel veya kimyasal doğası

hakkında doğrudan bilgi sunmazken, D-R izoterminden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğunu gösteren bir parametre olarak kullanılmaktadır.

D-R izotermi, diğer modellerden farklı olarak, yüzeyin homojen olduğu ve sabit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanmaz. Bunun yerine, adsorpsiyonun daha çok gözenekli yapılar içerisindeki hacimsel dolum mekanizmasına göre ilerlediği ve bu süreçte enerji dağılımının heterojen olduğu varsayılır. Bu nedenle, benzer yapısal özelliklere sahip gözenekli adsorbanlar için D-R izotermi, adsorpsiyon davranışlarını açıklamada oldukça etkilidir.

Matematiksel olarak D-R izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\ln q_e = \ln q_m - k \cdot \varepsilon^2 \quad (1.4)$$

$C_e$ = Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm<sup>3</sup>).

$q_e$ = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

$\varepsilon$ = Polanyi potansiyeli

$q_m$ = Adsorbantın maksimum kapasitesi

$k$ = D-R izotermi sabiti

$R$ = Evrensel gaz sabiti (8,314.10<sup>-3</sup> kJ/mol.K)

$T$ = Sıcaklık (K)  $\ln q_e$ ’ ye karşılık  $\varepsilon^2$  grafiği çizilirse,  $k$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir (Atasoy, 2024; Dubinin ve diğ., 1947).

#### 1.3.2.4. Scatchard izotermi

Scatchard analizi, adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir grafiksel yöntem olup, bir adsorpsiyon sisteminin Langmuir ya da Freundlich izoterm modelleriyle uyumluluğunu sorgulama imkânı sunmaktadır. Bu analiz, özellikle adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine bağlanma eğilimlerinin ve bağlanma bölgelerinin doğasının ortaya konulmasında kritik bir araçtır. Scatchard yaklaşımı adsorban–adsorbat etkileşimlerinin tekdüze olup olmadığını ve adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin homojenliğini ya da heterojenliğini değerlendirmek için sıklıkla tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon sürecinin işleyişi hakkında bilgi sunulmaktadır. Scatchard analizinde elde edilen grafiğin doğrusal bir yapıya yaklaşması, sistemin Langmuir

adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiğini ve adsorpsiyonun tek tabakalı bir yüzeyde gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Matematiksel olarak Scatchard izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e/C_e = Q_s K_s - q_e K_s \quad (1.5)$$

Bu denklemde;  $q_e$ , adsorbanın birim kütlesi başına tutulan metal iyonu miktarını (mg/g);  $C_e$ , denge durumundaki çözeltideki metal iyonu derişimini (mg/L);  $Q_s$ , adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g);  $K_s$  ise bağlanma sabitini temsil etmektedir (Scatchard, 1949). Denkleme göre,  $q_e / C_e$  değerleri  $q_e$ 'ye karşı çizildiğinde elde edilen doğrusal grafiğin eğiminden  $K_s$ , y-eksenini kestiği noktadan ise  $Q_s$  değeri belirlenebilir (Foo ve Hameed, 2010).

### 1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin zamanla nasıl gerçekleştiğini inceleyen bir süreçtir. Adsorpsiyon mekanizmasının doğru bir şekilde anlaşılabilmesi için kinetik davranışın ayrıntılı biçimde analiz edilmesi gerekmektedir. Genel olarak adsorpsiyon süreci dört temel aşamadan oluşur:

1. Gaz ya da sıvı halde bulunan adsorbe edici tür, adsorban yüzeyinde oluşan film tabakasının sınırına doğru difüze olur. Ancak adsorpsiyon sistemindeki yapı nedeniyle bu aşama çoğunlukla ihmal edilmektedir.
2. Membran tabakasına ulaşan adsorbat, statik bölgeleri geçerek adsorbanın gözenekli yapısı içerisinde ilerlemeye devam etmektedir.
3. Adsorbat, adsorbanın gözenek boşlukları içerisinde ilerleyerek adsorpsiyonun gerçekleşeceği aktif yüzeye doğru yönelmektedir.
4. Son aşamada ise adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeylerine tutunarak adsorpsiyon sürecini tamamlamaktadır.

Adsorban sabit bir fazda ise, difüzyonla gerçekleşen ilk aşama en yavaş adım olabilir ve bu durum adsorpsiyon hızını belirleyici bir faktör haline getirebilir. Bu nedenle, sistemdeki akışkanın hareketiyle birlikte sınır tabakasının incelenmesi, adsorpsiyon hızını artırma eğilimindedir. İkinci ve üçüncü aşamalar genellikle hız sınırlayıcı adımlar olarak değerlendirilir; çünkü son aşama oldukça hızlı gerçekleşirken, ilk adım genellikle etkin bir karıştırma süreci olarak kabul edilir ve adsorpsiyon oranını

etkilemez. İkinci adım, adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır. Üçüncü adım da ise işlemin kalan uzun sürecini kapsar. Bu bağlamda, adsorpsiyon hızını asıl belirleyen aşama ise üçüncü adımdır. Bu çalışmada kinetik analiz için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modelleri kullanılmıştır.

#### 1.3.3.1. Yalancı-birinci-derece hız eşitliği

Yalancı-birinci-derece kinetik eşitliği, adsorpsiyon sürecine ait hız sabitinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1.6)$$

Bu eşitlik, farklı kaynakların sebep olduğu atık sularındaki kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır. (Hameed and El-KKaiary, 2008; Tan ve diğ., 2008).

#### 1.3.3.2. Yalancı-ikinci-derece hız eşitliği

Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli, adsorpsiyon hızını, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağlanma eğilimiyle ilişkilendiren bir yaklaşımdır. Bu model, özellikle kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyon) ön planda olduğu sistemlerin kinetik analizinde etkili sonuçlar sunar.

Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli şu şekilde verilebilir;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \left( \frac{1}{q_e} \right) x t \quad (1.7)$$

Burada,  $K_2$  ( $\text{g RhB}^{-1} \text{ dak.}^{-1}$ ), yalancı-ikinci-derece hız sabitidir (Rudzinski ve Plazinski, 2006; Ho ve McKay, 1999).

Yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre, adsorpsiyon sürecine ait hız sabiti ( $k_2$ ), zamanın ( $t$ ) adsorplanan madde miktarına ( $t/q$ ) oranına karşı grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır. Farklı sıcaklıklardaki  $k$  (hız sabiti) değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminde  $E_a$  (Aktivasyon enerjisi) 'nın elde edilmesi mümkündür (Aziz ve diğ., 2024).

### 1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan önemli faktördür. Bu parametreler, yalnızca adsorpsiyon sürecinin doğasını anlamaya değil, aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasına da katkı sağlar. Özellikle serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değeri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi verir. Eğer adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleşiyorsa bu durum sürecin kendiliğinden ilerlediğini gösterir (Foo ve Hameed, 2010; Hama ve diğ., 2024). Entropi değişiminin ( $\Delta S^\circ$ ) negatif olması, başlangıçta düzensiz halde bulunan sıvı fazdaki moleküllerin katı yüzeye tutunarak daha düzenli bir yapıya geçtiklerini ifade eder. Buna karşılık,  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması, adsorban ile sıvı faz arasındaki arayüzde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H^\circ$ ) negatif olması, sürecin ekzotermik karakterde olduğunu, pozitif olması ise adsorpsiyonun endotermik bir süreçle gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecindeki artış veya azalma, Gibbs serbest enerji değişimine ( $\Delta G^\circ$ ) bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi eşitliğinde gibi gösterilir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (1.8)$$

Gibbs serbest enerji değişiminin farklı sıcaklıklardaki denge sabitleriyle olan ilişkisi aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.9)$$

$\ln K_c$  değerlerinin ters sıcaklık ( $1/T$ ) eksenine karşı grafiksel olarak gösterilmesiyle elde edilen doğrusal eğrinin eğiminden  $\Delta H^\circ$ , y-kesişiminden ise  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanmaktadır (Bhattacharyya ve Gupta, 2008). Bu grafiğe Van't Hoff grafiği denilmektedir.

### 1.4. Pektin

Pektin, bitkilerin hücre duvarı ve hücreler arası tabakasında bulunan, suda çözünebilen ve yüksek molekül ağırlıklı bir heteropolisakkarittir. Yapısının temelini  $\alpha$ -

(1→4) bağı D-galakturonik asit üniteleri oluşturur. Bu zincirler kısmen metil esterleşmiş olup ramnoz, arabinoz ve galaktoz gibi nötral şekerlerle dallanmış formda bulunabilmektedir (Thakur ve diğ., 1997).

Kimyada pektin, sahip olduğu karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) fonksiyonel grupları sayesinde iyon değiştirme, kompleks oluşturma ve jel yapma özellikleri gösterir. Bu fonksiyonel özellikler, pektinin yalnızca gıda teknolojisinde değil, aynı zamanda kimya ve mühendislik uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Özellikle son yıllarda pektin;

- Adsorban materyal olarak atık sulardan ağır metallerin ve boyar maddelerin gideriminde,
- Biyopolimer olarak ilaç salım sistemlerinde,
- Stabilizatör ve jelleştirici olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Sriamornsak, 2003; Yapı, 2009).

Bu özellikleri nedeniyle pektin, kimya alanında çevre, ilaç ve malzeme mühendisliği gibi birçok disiplinde değerlendirilen önemli bir doğal polimerdir.

Pektin, bitkilerin hücre duvarı ve orta lamelinde bulunan doğal bir polisakkarittir. Hücre yapısını destekler ve su tutma özelliği sayesinde dokunun bütünlüğünü korur.

Pektin en çok şu meyve ve sebzelerde bulunur:

- **Narenciye:** Portakal, limon ve greylift kabukları yüksek miktarda pektin içerir ve ticari üretimde sık kullanılır (May, 1990).
- **Elma:** Olgun elma posası, pektin elde etmek için tercih edilen önemli bir kaynaktır (Thakur ve diğ., 1997).
- **Diğer meyveler:** Üzüm, kayısı, şeftali ve armut gibi meyvelerde de pektin vardır, ancak miktarı narenciye ve elmaya göre daha düşüktür (May, 1990).
- **Sebzeler ve yan ürünler:** Havuç, pancar, kabak ve meyve işleme atıkları pektin kaynağı olarak değerlidir (Voragen ve diğ., 2009).

Pektin miktarı meyvenin türüne, olgunluğuna ve yetiştirilme koşullarına bağlı olarak değişir. Meyve olgunlaştıkça pektin miktarı azalırken çözünürlüğü artar ve jel yapma özelliği değişir (Thakur ve diğ., 1997).

#### 1.4.1. Pektin ve iki değerlikli katyonlar arasındaki reaksiyon

Pektin, hücre duvarında bulunan lineer bir poligalakturonan zincirinden oluşur ve bu zincirdeki serbest karboksil (-COOH) grupları, iyon değişim reaksiyonlarına açıktır.

Özellikle düşük metoksilli pektinler, bu karboksil gruplarının iyonize olabilmesi sayesinde iki değerlikli katyonlar ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  vb.) ile kolayca etkileşime girebilir.

İki değerlikli katyonlar, pektin zincirlerindeki karboksilat grupları ile koordinasyon bağı oluşturarak çapraz bağlanmayı sağlar. Bu mekanizma genellikle “jel oluşturma” veya “cross-linking” (çapraz bağlama) olarak adlandırılır ve pektinin viskozitesini ve mekanik dayanımını artırır. Örnek olarak kalsiyum iyonları ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ile düşük metoksilli pektin arasında gerçekleşen reaksiyon, “yumurta kutusu (egg-box model)” modeli ile açıklanır: İki değerlikli katyonlar ile pektin arasındaki reaksiyon mekanizması, genel olarak aşağıdaki adımlarla açıklanır:

1. **Deprotonasyon:** Pektin zincirlerindeki karboksil grupları, özellikle nötr veya hafif alkali pH koşullarında proton kaybederek negatif yüklü karboksilat iyonlarına ( $-\text{COO}^-$ ) dönüşür.



2. **Koordinasyon Bağı Oluşumu:** İki değerlikli katyonlar, iki karboksilat grubu arasında köprü kurarak zincirler arası çapraz bağ (cross-link) oluşturur. Bu etkileşim bir koordinasyon kompleksi şeklindedir.

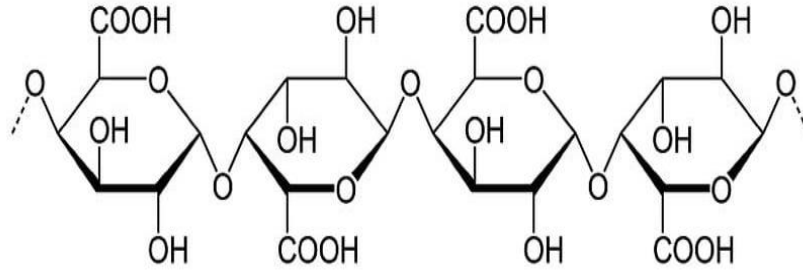


3. **Jel Yapısının Oluşumu:** Zincirler arası bu çapraz bağlar, pektin moleküllerinin bir ağ (three-dimensional network) şeklinde organize olmasını sağlar. Bu yapı, pektinin çözünürlük, viskozite ve mekanik dayanım gibi özelliklerini artırır. Bu mekanizma genellikle “egg-box modeli” ile açıklanır; burada  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları, zincirler arasındaki ceplere yerleşerek zincirleri sabitler ve jel oluşturur.

Bu reaksiyonun temel özellikleri şunlardır:

- Koordinasyon bağı sayesinde pektin zincirleri birbirine bağlanır.
- Jel oluşumu, pektinin çözünürlüğünü ve mekanik dayanımını artırır.
- Reaksiyon, sıcaklık, pH ve iyon konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenir.

Bu özellikleri sayesinde iki değerlikli katyon-pektin reaksiyonu, gıda teknolojisi (jel ve kıvam oluşturma), ilaç taşıyıcı sistemler ve su arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Sriamornsak, 2003).



Şekil 1.3. Pektin yapısı

#### 1.4.2. Pektin “yumurta kutusu” modeli

Pektinin yapısında yer alan karboksil grupları, pektinin çözünürlük ve jel oluşturma kapasitesini belirleyen temel fonksiyonel gruplardır. Özellikle düşük esterleşme derecesine sahip pektinler, iki değerlikli katyonlarla ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  vb.) etkileşerek jel yapılar meydana getirebilirler (Thakur ve diğ., 1997).

Bu jel oluşumunu açıklamak için en çok kabul gören teorik yaklaşımlardan biri “yumurta kutusu modeli” (egg-box model) olarak bilinmektedir. Bu model ilk kez Grant ve arkadaşları (1973) tarafından alginatlar için tanımlanmış, daha sonra düşük metoksil pektinler için de uyarlanmıştır.

##### 1.4.2.1. Yumurta kutusu modelinin prensibi

Yumurta kutusu modeli, pektin zincirinde yer alan serbest karboksil gruplarının, iki değerlikli katyonlarla (özellikle  $\text{Ca}^{2+}$ ) köprü oluşturarak zincirler arası bağlanmayı sağladığını açıklar. Pektin zincirlerindeki lineer galakturonik asit bölgeleri,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının oturabileceği bir “yuva” gibi davranır. Bu durum, yumurta kutusunun içine dizilmiş yumurtalara benzetildiğinden bu isimle anılmaktadır (Braccini ve Pérez, 2001).

Bu mekanizma şu şekilde işler:

- Pektin zincirinde birbirine komşu serbest karboksil grupları,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile köprü oluşturur.

- Bu iyonik köprüler, zincirler arası güçlü bağlanmalara yol açar.
- Sonuç olarak, üç boyutlu bir ağ yapısı meydana gelir ve jel oluşumu gerçekleşir.

#### 1.4.2.2.Yumurta kutusu modelinin önemi

- **Gıda endüstrisi:** Jelleşme mekanizmasının kontrol edilebilmesi sayesinde, düşük şekerli veya düşük pH değerine sahip ürünlerde pektin jeli üretiminde kullanılır.
- **Biyomedikal uygulamalar:** Kontrollü ilaç salınımı, doku mühendisliği ve biyobozunur hidrojel tasarımlarında bu modelden yararlanılır.
- **Çevresel uygulamalar:** Ağ yapısı sayesinde ağır metal iyonlarının tutulması ve adsorpsiyon uygulamalarında etkin rol oynar (Sriamornsak, 2003).

Yumurta kutusu modeli, pektin zincirlerinin yan yana dizilerek oluşturduğu boşluklara  $Ca^{2+}$  iyonlarının yerleşmesi ile temsil edilir. Her bir  $Ca^{2+}$  iyonu, birden fazla karboksil grubunu bağlayarak zincirler arasında köprü oluşturur. Böylece pektin molekülleri arasındaki etkileşimler kuvvetlenir ve üç boyutlu stabil bir yapı meydana gelir.

#### 1.4.3. Pektinin kullanım alanları

Pektin, doğal olarak meyve ve sebzelerde bulunan heteropolisakkarit yapısındaki bir polisakkarittir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri, özellikle jel oluşturma, stabilizasyon ve bağlayıcı kapasitesi nedeniyle birçok endüstriyel ve laboratuvar uygulaması için uygundur. Pektin, farklı kaynaklardan elde edilmekte olup, galakturonik asit birimlerinin zincirlerinden oluşur ve çözeltide jel yapıcı, emülsiyon stabilize edici ve viskozite artırıcı özellikler gösterir.

##### 1. Gıda Sanayi

Pektin, en yaygın olarak gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Reçel, marmelat, jöle, şekerleme ve süt ürünlerinde jel oluşturuucu ve kıvam artırıcı olarak işlev görür. Ayrıca, meyve sularında ve düşük kalorili ürünlerde stabilizatör olarak kullanılır. Pektinin su bağlama kapasitesi, ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve tekstürünü iyileştirmek için önemlidir (May, 1990; Thakur ve ark., 1997).

##### 2. İlaç ve Farmasötik Uygulamalar

Pektin, farmasötik sektörde kontrollü salım sistemleri, kapsül kaplamaları ve bağırsakta çözünür ilaç taşıyıcıları olarak kullanılır. Enterik kaplama özellikleri sayesinde

aktif maddelerin bağırsakta hedeflenmiş salımını sağlar ve mide asidinden korunmasına yardımcı olur (Kontogiorgos, 2020).

### **3. Kozmetik ve Kişisel Bakım Ürünleri**

Kozmetik ürünlerde pektin, nem tutucu ve kıvam artırıcı olarak kullanılmaktadır. Özellikle kremler, losyonlar ve yüz maskelerinde stabilizatör ve jel yapıcı ajan olarak işlev görür (Willats ve diğ., 2006).

### **4. Biyoteknoloji ve Endüstriyel Uygulamalar**

Pektin, biyomedikal mühendislikte biyomalzeme olarak; dokuların mühendisliği, yara örtüleri ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılır. Ayrıca, atık su arıtımında ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için doğal bir polimer olarak değerlendirilir (Voragen ve diğ., 2009).

### **5. Kimyada Kullanım Alanları**

Kimya laboratuvarlarında pektin, özellikle organik ve analitik kimyada farklı amaçlarla kullanılmaktadır:

- Metal iyonlarının komplekslenmesi: Pektin, karboksil grupları sayesinde metal iyonları ile kompleks oluşturabilir ve bu özellik, çevresel analizlerde metal iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılır.
- Jel ve membran oluşturma: Pektin bazlı jel sistemleri, kimyasal reaksiyonların kontrollü ortamda gerçekleşmesini sağlamak için matriks oluşturur.
- Polimer kimyası ve modifikasyon: Pektin, esterifikasyon ve amidasyon gibi kimyasal reaksiyonlarda başlangıç materyali olarak kullanılır.
- Analitik uygulamalar: Pektin, çözeltide viskozite ve jel oluşturma özellikleri nedeniyle kromatografi ve diğer ayırma tekniklerinde destek matriks olarak değerlendirilmektedir (Thakur ve diğ., 1997; Voragen ve diğ., 2009).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Hem dünyada hem de Türkiye'de, akademik çevreler ve sanayi kuruluşlarında görev yapan araştırmacıların çalışmaları sonucunda, atık sulara bulunan boyar maddelerin giderimine yönelik çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin ortak hedefi; yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, düşük maliyetli, kolay erişilebilir ve çevre dostu malzemelerin kullanımını sağlamaktır (Gupta ve diğ., 2009). Son yıllarda, kirlenmiş atık suların doğal malzemeler aracılığıyla arıtılması, bu çevresel sorunun çözümüne yönelik en sürdürülebilir yaklaşımlardan biri olarak bilim insanları tarafından önerilmektedir.

Hidrojel bazlı nanometal kompozitler gibi yeni adsorban sentezleri bu yöntemler içinde araştırmaların yoğunlaştığı uygulamalardan biri olarak dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon prosesi doğal adsorbanların boyar maddelerin giderilmesinde doğrudan kullanılmasıyla kalmayıp, farklı fonksiyonel gruplar eklenmesi için çeşitli yöntemler ile modifiye edilen ve adsorbanlara inovasyon kazandıran yöntemlerdendir.

Rashidzadeh ve arkadaşları (2015) çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid ve başlatıcı olarak amonyum persülfat kullanarak serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle yeni bir sodyum aljinat-g-poli (akrilik asit-ko-akril amid) / klinoptilolit hidrojel nanokompoziti hazırlamışlardır. Adsorban mekanizması Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopik yöntemiyle kanıtlanmıştır. Her iki hidrojel örneğinin, metilen mavisi (MB) boyar maddesinin sulu çözeltisindeki adsorpsiyon performansları da incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı-ikinci-dereceden kinetiği takip ettiği gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon denge verileri Freundlich izotermiyle daha iyi uyum sağlamıştır. Tasarlanan hidrojel nanokompozit, önemli ölçüde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yeniden kullanılabilirlik özellikleri sayesinde MB boyar maddesini sulu çözeltiilerden adsorbe etmek için ekonomik ve başarılı bir adsorban haline getirilmiştir.

Yadav ve arkadaşları (2020) manyetik/aktif kömür/ $\beta$ -siklodekstrin/aljinat polimer nanokompozit adsorbanlar sentezlemişlerdir. Elde edilen adsorbanlar, suda çözünebilen tehlikeli bir katyonik boyar madde olan metilen mavisinin (MB) sulu çözeltiilerden giderilmesi için nano adsorban olarak kullanılmış ve mükemmel rejenerasyon kapasitesi göstermiştir. Nanokompozitlerin oluşumunu HRTEM, EDX, SEM, FTIR, VSM, XRD ile incelemişlerdir. Adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon işlemindeki temas süresi, pH, adsorban miktarı ve MB konsantrasyonu gibi çeşitli faktörler değiştirilerek çalışmalar

tamamlanmıştır. Denge ve kinetik ile ilgili çalışmalar kesikli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar MB'nin giderilme oranının 90 dakikada %99,53 olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermi MB'nin denge verilerine daha iyi uyduğunu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC/CD/Alg polimer boncukları, diğer adsorban malzemelerle karşılaştırıldığında katyonik boyar maddelerin giderilmesinde farklı adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir.

Lyu ve arkadaşları (2017) kalsiyum-aljinat (CA) küreleri (CA-BMB) içine kapsüllenmiş yeni bir kompozit, bilyeli öğütülmüş biyoçar (BMB), metilen mavisinin (MB) sulu bir çözeltiden uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban sentezlemişlerdir. Adsorplama performansı CA, BMB ve CA-BMB kompozitleri arasında toplu adsorpsiyon deneyleriyle karşılaştırılmıştır. %25 BMB ve %75 aljinat içeren yeni kompozit, MB adsorpsiyonunda CA'ya benzediği gözlenmiştir. 50 mg/L'lik başlangıç MB konsantrasyonuyla kinetik çalışmaları, CA-BMB ile MB gideriminin %74'ünün 8 saat içinde elde edildiğini, ardından 16 saat içinde yavaş kinetiklerin %91 giderimine ulaştığını göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği, kompozitin enerji açısından heterojen katı yüzeyinin göstergesi olan Ritchie'nin kinetik modeli ile iyi bir şekilde açıklanmıştır. BMB, CA ve CA-BMB'nin adsorpsiyon izotermelerinin tümü Langmuir modelleriyle açıklanmıştır; CA-BMB'nin adsorpsiyon kapasitesi (1210,7 mg/g), CA'ya (1282,2 mg/g) yakındı ve tek başına BMB'nin kinden (184,1 mg/g) çok daha yüksekti. Adsorpsiyon performansı, CA-BMB'nin sulu bir çözeltiden MB'nin adsorpsiyonu için düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olarak hizmet edebileceğini göstermiştir.

Ranjana ve arkadaşları (2022) biyoçar destekli demir bazlı kompozitler ile metil turuncu (MO) ve metilen mavisinin (MB) giderimini araştırmışlardır. Biyoçar, arabica kahvesi (*Coffea arabica*) kabuklarının pirolizi ile üretilmiştir. Fe (II) ile muamele edilen biyoçar, borohidrit ile kimyasal indirgemeye tabi tutularak sıfır değerlikli demir nanopartikülleri (nZVI/BC) üretilmiştir. nZVI/BC kompoziti 8,6'lık sıfır yük noktası (pH PCZ) göstermiştir. Kinetik çalışmalar, yalancı-ikinci-derece modelin her iki boyar madde için de deneysel verilere en uygun model olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorplama kapasiteleri MO ve MB için sırasıyla 57,1 ve 62,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sonuçlar, nZVI/BC'nin sulu çözeltilerden boyar maddenin hızlı ve etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Lonappan ve arkadaşları (2016) domuz gübresi, karton ve çam odunu gibi atık malzemelerden çeşitli piroliz koşulları altında üç farklı biyoçar; çam odunu (BC-PW), domuz gübresi (BC-PM) ve karton (BC-PD) sentezlemişlerdir. Biyoçarlar, kuru öğütme ve çeşitli ASTM eleklerinden ardışık olarak eleme yoluyla hazırlanmıştır. Adsorban

boyutu ve spesifik yüzey alanı, lazer parçacık boyutu analiz cihazı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen biyoçarların adsorpsiyon kapasitesi, ticari olarak temin edilen aktif karbon ile karşılaştırmalı metilen mavisi adsorpsiyon testleri ile belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ve biyoçar dozajı ile boyar madde adsorpsiyonunun arttığını göstermiştir. Farklı kaynaklardan hazırlanan biyoçarlar, ham biyoçar ve piyasada satılan aktif karbonla karşılaştırıldığında adsorpsiyon kapasitesinde artma olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi atık malzeme çeşitine ve biyoçarın üretim yöntemine göre değişiklik göstermiştir. Denge adsorpsiyon verileri en iyi şekilde BC-PM ve BC-PD için Langmuir modeli ve BC-PW için Freundlich modeli ile tanımlanmıştır.

Wang ve arkadaşları (2021) pektin/aktif karbon boncukları (P/AC), basit jelleştirme yoluyla hazırlamışlar ve  $Pb^{2+}$  nın adsorpsiyonu için kullanmışlardır. SEM analizi, kompozite yapılan aktif karbon ilavesinin boncukların gözenekliliğini arttırdığını ortaya çıkarmıştır. Orijinal pektin boncuklarıyla karşılaştırıldığında P/AC'lerin mekanik mukavemet gösterdiği tespit edilmiştir. Oldukça gözenekli yapıya ve mekanik dayanıklılığa sahip pektin/aktif karbon boncukları (P/AC'ler), kimyasal çapraz bağlanma olmadan basit bir kombinasyonla başarıyla hazırlanmıştır. En yüksek aktif karbona (P/AC 2:3) sahip P/AC'ler, 10 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra %95,5'in üzerinde bir adsorplama oranı gösterdiğini belirtmişler. Langmuir izoterm modeli ile uyumlu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 279,33 mg/g olduğu tespit edilmiştir. SEM, XRD, XPS analizleri, adsorpsiyon mekanizmasının  $Pb^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  arasındaki iyon değişimi, elektronik adsorpsiyon, kompleks oluşumu ve P/AC'lerin fiziksel adsorpsiyon olduğunu öne sürmüştür. Sonuçların tümü, P/AC (2:3)'ün atık sudan  $Pb^{2+}$  nın uzaklaştırılmasında mükemmel ve çevre dostu bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Yıldırım ve arkadaşları (2022) mısır samanından türetilmiş biyoçar destekli nZVI manyetik kompozit (nZVI/BC) hazırlanmasını ve malahit yeşili boyar maddesinin (MG) adsorpsiyonundaki etkinliğinin değerlendirilmesini amaçlamışlardır. nZVI/BC manyetik kompoziti ferrik tuz yüklü biyoçarın kimyasal indirgenmesiyle hazırlanmıştır. nZVI ve BC'nin kombinasyonu ile mezo gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip manyetik kompozit üretmişlerdir. Deneysel sonuçlar, nZVI/BC kompozitinin atık sulardan organik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir. nZVI/BC ile MG boyar madde giderimi, ikinci dereceden reaksiyon kinetiği ve Langmuir izotermiyle uyum sağlamıştır. Hazırlanan nZVI/BC kompoziti XRD, FTIR, TEM, TEM-EDS, VSM, XPS, TGA, zeta potansiyeli ve BET yüzey alanı ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan mezogözenekli kompozit, MG boyar maddesi adsorpsiyonu için verimlilik göstermiştir. Giderme işlemi hem adsorpsiyon hem de oksidasyon mekanizmalarını içermekte ve 20 dakika sonra MG boyar maddesi için adsorplama verimliliği %99,9'a kadar ulaşmıştır. Sonuç olarak, nZVI ve biyoçarın birleştirilmesi ile manyetik kompozit üretilmiş ve bu manyetik kompozit manyetik davranış ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi avantajlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Parlayıcı ve Pehlivan (2019) yaptıkları çalışmada, çınar (*platanus occidentalis*) ağaç tohum kabuğu lifleri (STSPF) ve çınar ağacı tohum kabuğu liflerinde (nZVI@STSPF) immobilize edilmiş nano ölçekli sıfır değerlikli demir parçacıkları (nZVI) üretmişlerdir. Bu biyosorbent, metilen mavisi hidrat (MB), malahit yeşili oksalat (MG), metil menekşe 2B(MV) boyar maddesini sentetik atık sulardan uzaklaştırılmak için uygulanabilir, etkili bir biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorbentler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile karakterize edilmiş. Doğal atıklar üzerinde immobilize edilen nanomateriyallerin katyonik boyar maddeler için adsorplayıcı biyomateriyal olarak potansiyelini değerlendirmek amacıyla temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve biyosorbent miktarı gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır. Sorpsiyon kinetiği ve sorpsiyon izotermi üzerine çalışma yapılmış, hız kinetiği ve izotermi için en uygun modeller belirlenmiştir. Langmuir izoterminin izoterm modelleriyle uyumlu olduğu görülmüş. Ham formdaki STSPF, MG için 43,67 mg/g, MV için 25,32 mg/g ve MB için 126,60 mg/g ile en iyi boyar madde adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Manyetik nZVI@STSPF, MG için 92,59 mg/g, MV için 92,59 mg/g ve MB için 140,80 mg/g ile en iyi boyar madde emme kapasitesini gösterdi. Demir nanoparçacıkları ile immobilize edilmiş biyosorbent, ham biyosorbent ile karşılaştırıldığında tüm boyar maddeler için daha yüksek bir uzaklaştırma kapasitesi sergilemiştir.

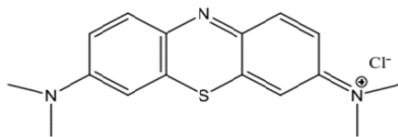
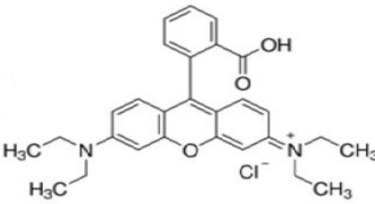
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, ek bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. MB ve RhB boyar maddeler Acros Organics (New Jersey, ABD) firmasından temin edilmiştir. Boya çözeltilerinin pH'ını ayarlamak için kullanılan hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH) ve deneylerde cam malzemelerin temizliği için kullanılan etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından alınmıştır. Boyar madde çözeltilerini hazırlamada ve üretilen adsorbanların yıkama işlemlerinde ultra saf su kullanılmıştır. Boncuk oluşumu için kullanılan pektin, Isolab (Eschau, Almanya) firmasından, kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>), Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Nanomanyetik adsorban sentezi için kullanılan demir (III) klorür heksahidrat (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), Sigma-Aldrich (Darmstadt, Almanya) firmasından, sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan sentetik boyar madde özellikleri çizelge 3.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan sentetik boyar maddelerin özellikleri

| Boyar Madde Adı | Molekül Formülü                                                      | Yapı Formülü                                                                         | $\lambda_{\max}$ (nm) | Molekül Ağırlığı (g/mol) |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Metilen Mavisi  | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S·3H <sub>2</sub> O |  | 663                   | 373,90                   |
| Rodamin B       | C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |  | 545                   | 479,02                   |

### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlara ait marka ve model bilgileri Çizelge 3.2’de yer almaktadır. X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FT-IR) analizleri, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) görüntüleme ve analizleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yaptırılmıştır. Deneylerde kullanılan diğer cihazlar Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunmaktadır.

**Çizelge 3.2.** Deneylerde kullanılan cihaz bilgileri

| Cihazın Adı               | Kullanım Amacı                                                            | Marka             | Model              |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|
| pH Metre                  | Çözelti pH’ını Ölçme                                                      | Apera             | PH700              |
| Manyetik Karıştırıcı      | Çözeltilerin Karıştırılması                                               | Daihan Scientific | MS-MP8             |
| Hassas Terazî             | Katı Kimyasalların Hassas Tartımı                                         | Radwag            | AS 220 R2          |
| Etüv                      | Numuneleri Kurutulması                                                    | Nüve              | FN 500             |
| Santrifüj                 | Çözeltiden Katıların Ayrılması                                            | Mipro             | MPS-1000           |
| Mini Santrifüj            | Çözeltiden Katıların Ayrılması                                            | Eppendorf         | MİNİ SPİN PLUS     |
| Kül Fırını                | Isıl İşlem Prosesi                                                        | Magma Therm       | MT 1210-B2         |
| Çalkalayıcı               | Çözeltilerin Çalkalanması                                                 | GFL               | 3033               |
| Ultrasonik Temizleyici    | Laboratuvar Gereçlerinin Temizliği                                        | Dzg Science       | DR-LQ30            |
| Uv- Vis. Spektrofotometre | Çözelti Derişiminin Ölçümü                                                | Shimadzu          | PHARMASPEC UV-1700 |
| Saf Su Cihazı             | Saf ve Ultra Saf Su Temini                                                | Direct-Q          | 3 UV TYPE 1        |
| Öğütücü                   | Biyokütlelerin Boyutlarının Küçültülmesi İşlemi                           | Retsch            | RM 100             |
| FT-IR                     | Numunelerdeki Kimyasal Yapıların Belirlenmesi                             | Bruker            | VERTEX 70          |
| XRD                       | Numunelerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi                           | Bruker            | D8 ADVANCE         |
| SEM                       | Numunelerin Morfolojik Özelliklerinin Araştırılması                       | Zeiss             | EVO LS-10          |
| EDX                       | Numunelerin Elementel Bileşim Yüzdelerinin ve Dağılımlarının Belirlenmesi | Zeiss             | EVO LS-10          |

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1 Adsorbanların Hazırlanması

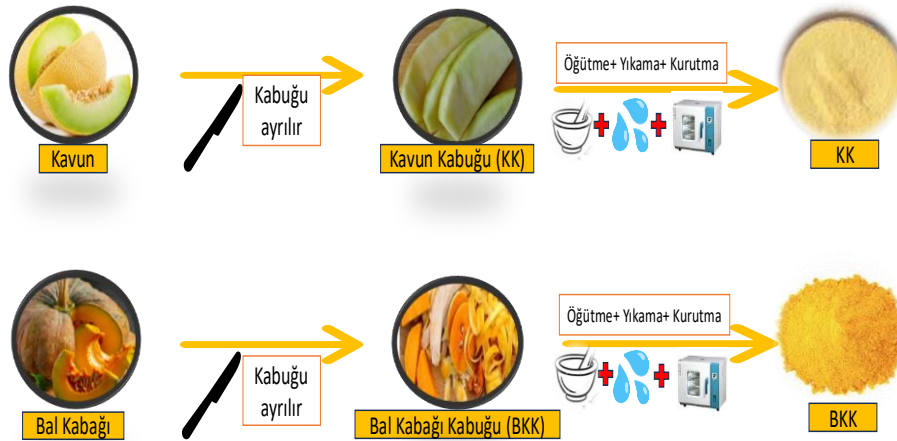
Adsorpsiyon deneylerinde doğal biyokütlelerin hammadde olarak kullanıldığı nanokompozit adsorbanlar sentezlenmiş; bu adsorbanların karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve sulu ortamdan MB ile RhB boyar maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Deneylerde hammadde olarak kullanılan biyokütleler Konya-Karatay bölgesinde bulunan manavdan temin edilmiştir. Biyokütleler öğütme, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmiş ardından yavaş piroliz işlemine tabi tutularak biyoçar adsorbanlar sentezlenmiştir. Adsorbanların etkinliğini artırmak amacıyla, daha önce sentezlenen biyoçarlara pektin kaplanarak pektin kaplı biyoçar boncukları hazırlanmıştır. Nanokompozit adsorban üretmek ve etkinliği yükseltmek için biyoçarlar nano-demir ile muamele edilerek nano-demir yüklü biyoçar elde edilmiş ve bu yapı pektin ile kaplanarak pektin kaplı nano-biyoçar boncukları sentezlenmiştir.

##### 3.2.1. Kullanılan biyokütleler

Bal kabağı kabuğu (*Laurus nobilis*) ve kavun kabuğu (*terminalia chebula*) tohumu biyokütleleri toplanarak kurutulmuş kabuklar, öğütme işlemi uygulandıktan sonra saf su ile yıkanmıştır ve etüv içerisinde 70°C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Biyokütleler; bal kabağı kabuğu için BKK, kavun kabuğu için KK olarak kodlanmıştır. Biyokütlelerin doğada bulunan halleri, toplandıktan sonraki ve laboratuvar çalışmalarına hazırlanmış halleri Şekil 3.1.’de verilmiştir. Kurutulmuş biyokütleler daha sonra analizlerde kullanılmak için cam şişelerde muhafaza edilmiştir. Biyokütlelerin hazırlık aşaması Şekil 3.2. de verilmiştir.



Şekil 3.1. Biyokütlelerin doğadaki, kurutulmuş ve deneye hazırlanmış görselleri

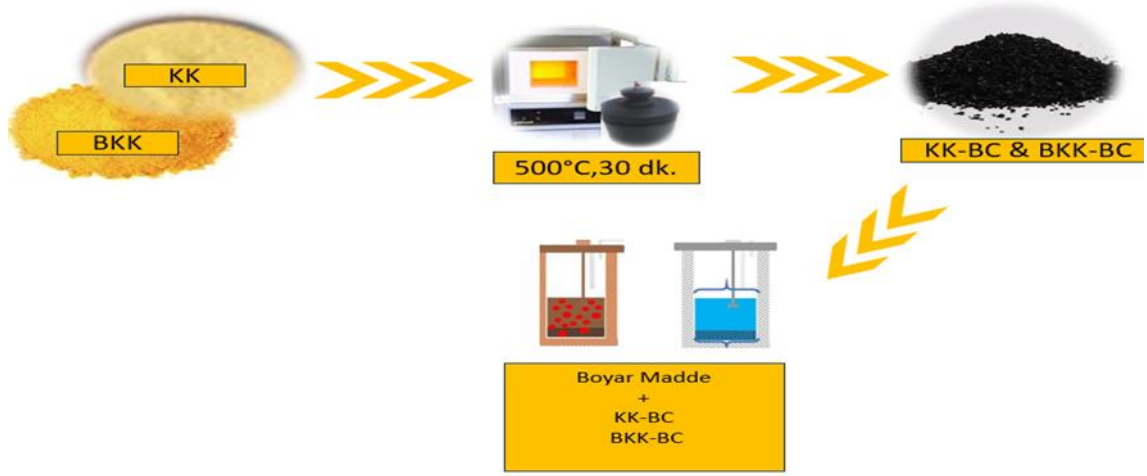


Şekil 3.2. Biyokütlelerin ön hazırlık aşaması şematik gösterimi

### 3.2.2. Biyokütlelerden biyoçar sentezi

Biyokütlelerin termokimyasal dönüşümünde yavaş piroliz yöntemi tercih edilmiştir. Çelik malzemeden imal edilmiş piroliz reaktörü içerisine 10 gram biyokütle doldurulup kapağı kapatılmıştır. Reaktör, 500°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca, dakikada 10-15°C ısıtma hızında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Numunenin oda sıcaklığına kadar soğutulması, aynı soğutma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığına gelen biyoçar numuneleri şişelere alınmıştır. Üretilen biyoçarlar, BKK-BC ve KK-BC olarak kodlanmıştır. Tez çalışmasında biyoçar üretimi ihtiyaç olan deney kısımları için aynı

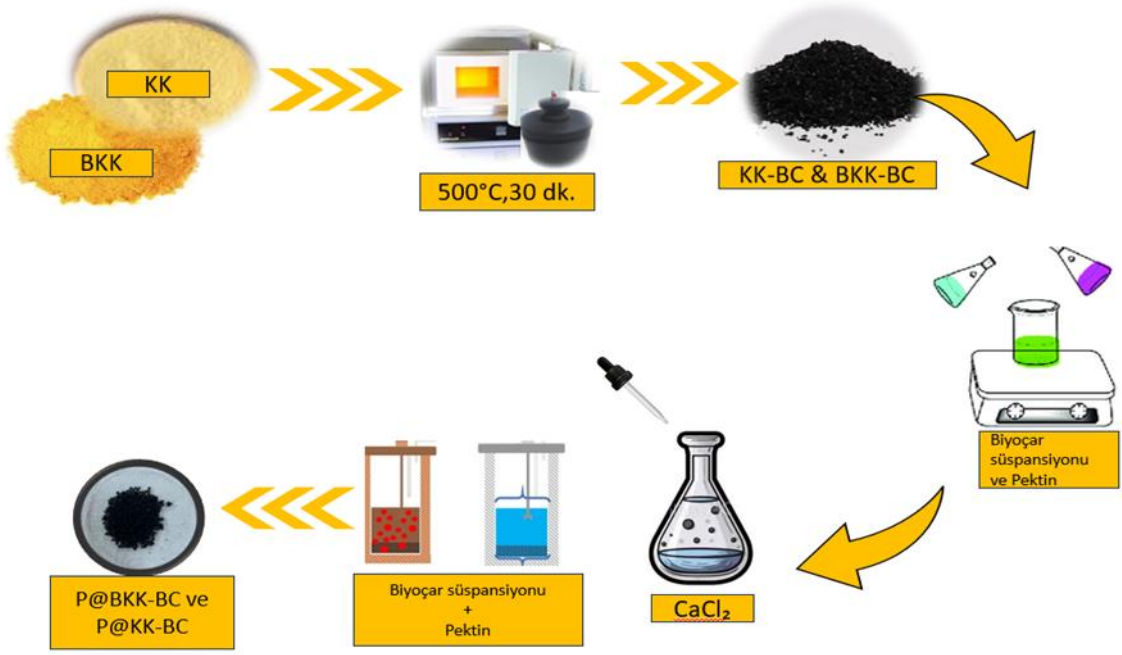
sentez koşulları ile tekrarlanmıştır. Sentezlenen BKK-BC ve KK-BC Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Biyoçar adsorbanların sentez çalışmaları şematik gösterimi

### 3.2.3. Pektin kaplı biyoçar boncukların sentezi

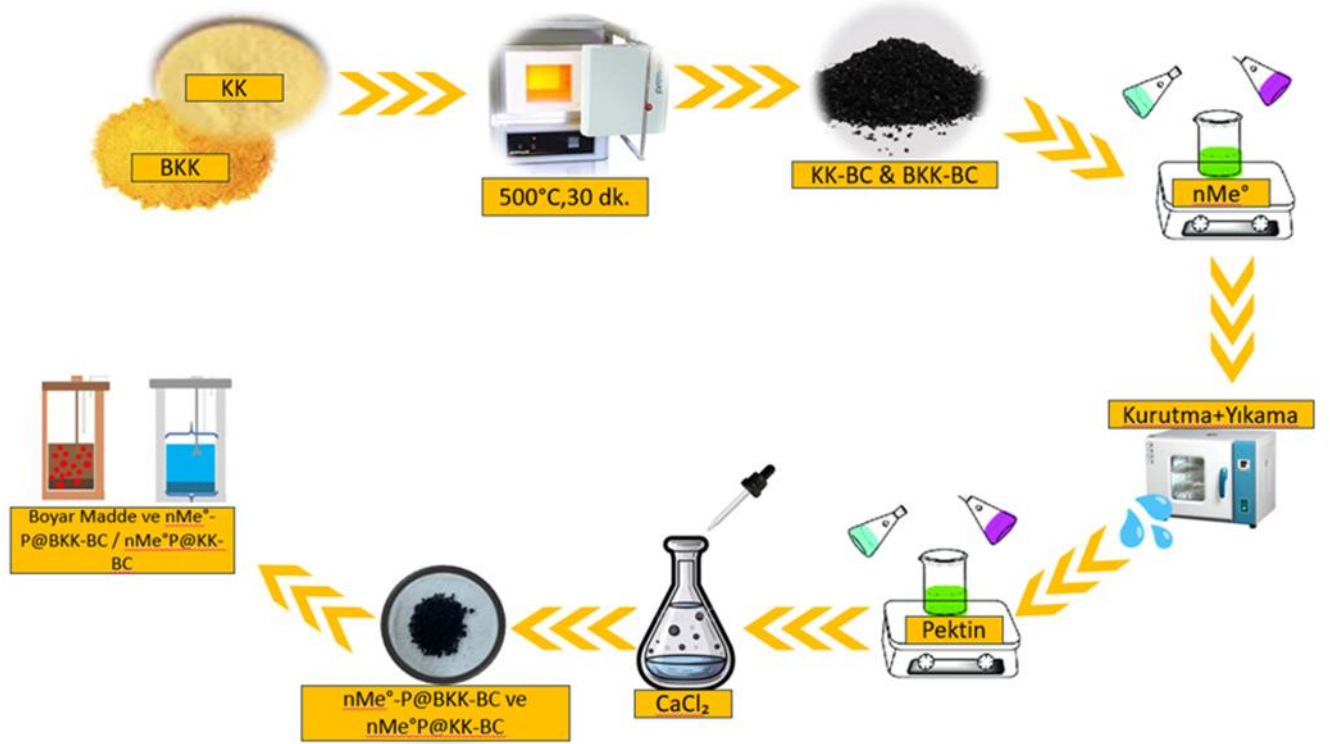
Bir önceki aşamada sentezlenen BKK-BC ve KK-BC hammadde olarak bu aşamada kullanılmıştır. %10'luk pektin 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Öte yandan, 1,0 (g/g) biyoçar/pektin oranını sağlayacak şekilde öncelikle biyoçar süspansiyonu hazırlanmış, süspansiyon jel kıvamındaki pektin üzerine ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 6 saat boyunca karıştırılmış ve karanlık ortamda bir gece boyunca bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu karışım, damla damla büret yüksekliği 5 cm mesafeden 0,5 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi içeren banyo içerisine damlatılarak jel tanecikleri oluşturulmuştur. Son çözelti ortamında 1:5 ml jel/ml  $\text{CaCl}_2$  oranı sağlanmıştır. Oluşturulan boncukların çapraz bağlayıcı  $\text{CaCl}_2$  çözeltisiyle küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak amacıyla, 100 rpm'de sürekli çalkalama işlemi uygulanmıştır. Süspansiyonun tamamı  $\text{CaCl}_2$  banyosuna damla damla ilave edildikten sonra, boncukların olgunlaşması için çözelti 24 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar, çapraz bağlayıcı içeren çözeltiden süzülerek ayrılmış, pH'ı nötr seviyeye getirilmiş ve ardından saf su ile yıkanmıştır. Pektin ile kaplanmış biyoçar boncuklara ilişkin isimlendirmeler şu şekilde yapılmıştır; pektin bal kabağı kabuğu biyoçarı kompoziti (P@BKK-BC), pektin kavun kabuğu biyoçarı kompoziti (P@KK-BC) olarak kısaltılmıştır. Sentezlenen pektin kaplı biyoçar boncuklar Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Pektin kaplı biyoçar boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi

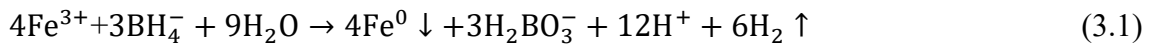
### 3.2.4. Pektin kaplı nanobiyoçar (nano-demir yüklü biyoçar) boncukların sentezi

Daha önce sentezlenen BKK-BC ve KK-BC numuneleri, bu aşamada hammadde olarak kullanılmıştır. 10 g biyoçar üzerine 80 ml %5 g/ml  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi eklenmiştir. Böylece,  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının biyoçar matriksinde bulunan gözeneklere girmesi ve fonksiyonel gruplara bağlanması gerçekleştirilmiştir. Biyoçar ve  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi içerisine hazırlanan 0,5 M, 80 ml  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi damla damla eklenmiştir. Böylece biyoçarın adsorbe ettiği  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları, sıfır değerlikli iyonlara ( $\text{Fe}^0$ ) indirgenmiştir. Çözelti 25°C oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılmış ve nano-biyoçarı ortamdan ayırmak için süzülmüştür. Üretilen nano-biyoçar çözeltisi oda sıcaklığında içerisinde olabilecek oksijeni uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkanmış ve oksidasyona uğramasını önlemek amacıyla etanol çözeltisi içerisine alınmıştır.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının sıfır değerlikli iyonlara ( $\text{Fe}^0$ ) indirgenmesi için oluşan reaksiyon Eşitlik 3.1 de verilmiştir. %10'luk pektin 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Daha sonra, 1,0 (g/g) nanobiyoçar/ pektin oranını sağlayacak nano-biyoçar süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki pektin üzerine hazırlanan nano-biyoçar süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 6 saat karıştırılmış ve karanlık ortamda bir gece bekletilmiştir. Hazırlanan karışım, damla damla 5 cm yükseklikten (1:5 ml jel/ml  $\text{CaCl}_2$  oranında olacak şekilde) 0,5 M  $\text{CaCl}_2$  banyosu içerisine damlatılmıştır. Oluşturulan boncukların çapraz bağlayıcı  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.5. Pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar kompozit boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi

Karışımın tamamı  $\text{CaCl}_2$  banyosuna eklendikten sonra boncukların olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden süzülerek ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Pektin kaplı nanobiyoçar kompozit boncukların isimlendirmesi;  $\text{nMe}^0\text{-P@BKK-BC}$  ve  $\text{nMe}^0\text{-P@KK-BC}$  şeklinde kısaltılmıştır. Sentezlenen pektin kaplı nano-biyoçar kompozit boncuklar Şekil 3.5.'te verilmiştir.



BKK-BC ve KK-BC yapıları pektin ile kaplanarak pektin kaplı boncuklar elde edilmiş; ayrıca bu biyoçar yapıları nano-demir ile modifiye edilerek pektin kaplı nano-biyoçar boncuklara dönüştürülmüştür. Böylece, dört farklı biyoçar bazlı nano-kompozit adsorbanlar üretilmiştir.

### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen adsorbanların karakterizasyon çalışmaları için kullanılan cihazların resimleri ilgili kısımlarda gösterilmiştir.

#### 3.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analizi

BKK biyokütlesi, KK biyokütlesi, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC ve Fe ile modifiye edilen  $n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$ ,  $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$  kimyasal yapılarını tayin edebilmek için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK), Bruker Vertex 70 Model FT-IR cihazı kullanılarak,  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumu alınmıştır.



Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan FT-IR cihazı

#### 3.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

BKK biyokütlesi, KK biyokütlesi, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC ve Fe ile modifiye edilen  $n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$ ,  $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$  toz numunelerinin XRD analizi, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK) Bruker D8 Advance cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler oda sıcaklığında,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  tarama aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.7. Deneylerde kullanılan XRD cihazı

### 3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

BKK biyokütlesi, KK biyokütlesi, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC ve Fe ile modifiye edilen  $n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$ ,  $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$  numunelerin yüzey morfolojileri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK), ZEİSS EVO LS-10 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan SEM cihazı

### 3.3.4. Enerji dağılımı X-ışını (EDX) analizi

Sentezlenen pektin kaplı nanobiyoçar boncuk numunelerin ( $nMe^0\text{-P@BKK-BC}$  ve  $nMe^0\text{-P@KK-BC}$ ) ihtiva ettikleri nanoparçacıkların tür, dağılım ve oranlarının tespit edilmesi amacıyla EDX analizi yapılmıştır. Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK) ZEİSS EVO LS-10 marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobuna entegre EDX dedektörü kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Deneylerde kullanılan EDX cihazı

### 3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu tez çalışmasında BKK ve KK biyokütlelerinin sulu ortamdan MB ve RhB boyar maddelerin hazırlanan sentetik sulu ortamdan giderilmesi için uygun kompozitler yapılarak adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan ön denemeler sonucunda adsorplama kapasitenin kompozit yapılarak artırılacağı sonucuna varılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında biyokütlelerden BKK-BC ve KK-BC biyoçarları sentezlenerek yüzey gözenekliliğinin artırılması ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir. Sonraki aşamada; daha önce sentezlenen biyoçar numunelerin hammadde olarak kullanıldığı pektin kaplı biyoçar boncuklar ( $P@BKK-BC$  ve  $P@KK-BC$ ) sentezlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise BKK-BC ve KK-BC nanobiyoçar haline getirilmiş, pektin kaplı nanobiyoçar boncuklar sentezlenmiştir ( $nMe^0\text{-P@BKK-BC}$  ve  $nMe^0\text{-P@KK-BC}$ ). Tüm numuneler FT-IR, XRD, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. İki adet biyokütle, iki adet biyoçar, iki adet pektin kaplı biyoçar boncuk ve iki

adet pektin kaplı nanobiyoçar boncuk adsorban ile sulu ortamdan MB ve RhB boyar maddeleri sentezlenen adsorbanlar kullanılarak sulu ortamdan giderimi gerçekleştirilmiştir.

Tüm adsorbanlarla yapılan çalışmalarda, her iki boyar madde için adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH, adsorban miktarı, temas süresi, boyar madde başlangıç derişimi ve sıcaklık çalışılmış ve optimize edilmiştir. Optimum koşullarda tekrarlanan deneyler sonucunda her bir adsorbanın MB ve RhB boyar madde adsorpsiyon etkinliği hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları için Langmuir, Freundlich, Dubinin ve Scartchard izotermi eğrileri çizilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları, yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeller kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesi işlemlerinde, sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyonun değişimi 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Deneylerde kullanılan adsorbanların kodlamaları Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Deneylerde kullanılan adsorbanların isim ve içerikleri

| Adsorbanın Adı             | Adsorbanın İçeriği                                    |
|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| BKK                        | Bal kabağı kabuğu biyokütlesi ham adsorban            |
| KK                         | Kavun kabuğu biyokütlesi ham adsorban                 |
| BKK-BC                     | BKK-BC biyokütlesinin piroliz ürünü, biyoçar adsorban |
| KK-BC                      | KK-BC biyokütlesinin piroliz ürünü, biyoçar adsorban  |
| P@BKK-BC                   | Pektin kaplı BKK-BC biyoçar boncuk adsorban           |
| P@KK-BC                    | Pektin kaplı KK-BC biyoçar boncuk adsorban            |
| nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | Pektin kaplı BKK nanobiyoçar boncuk adsorban          |
| nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | Pektin kaplı KK nanobiyoçar boncuk adsorban           |

#### 3.4.1. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

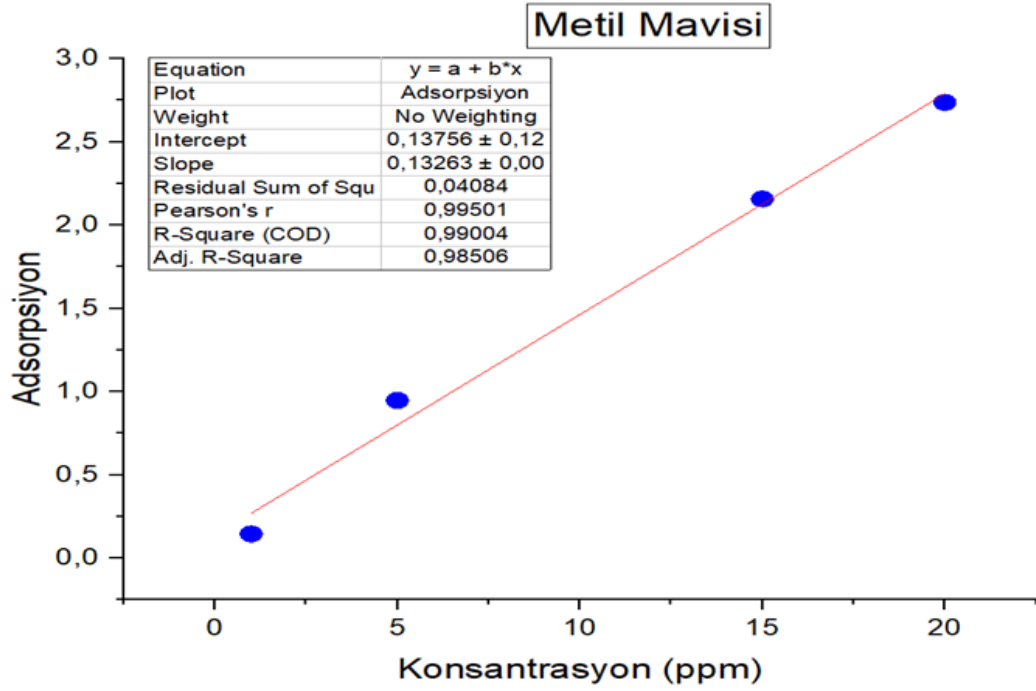
Deneylerde, MB ve RhB boyar madde çözeltileri derişimi 300 ppm olarak hazırlanmıştır. Deneyler sırasında istenilen derişimde bu stok çözeltiler uygun oranlarda seyreltme işlemi uygulanarak kullanılmıştır.

Boyar maddelerin ilk ve son derişimlerinin tayini UV-Visible Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Cihazdan okunan absorbands değerinin, derişim değerine dönüşümü için Lambert–Beer yasası gereğince bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Her iki boyar maddeler için düşük derişimlerde standart çözeltiler hazırlanarak MB için 663

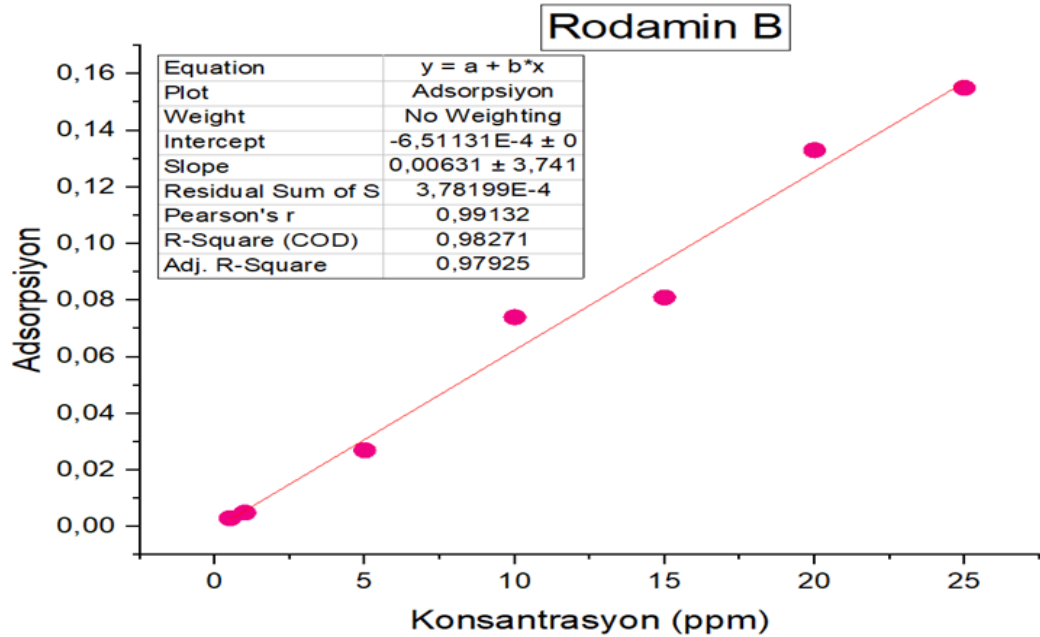
nm’de, RhB için 545 nm’de UV-Visible Spektrofotometresi ile absorbans değerleri okunmuş ve boyar madde derişimine karşı absorbans grafiğı çizilmiştir. Grafiğın doğrusal olduğı düşük derişim değerlerinde grafik denklemi direkt kullanılarak, doğrusallıktan saptığı yüksek derişim değerlerinde ise seyreltme yaparak son derişimler hesaplanmıştır.

Kalibrasyon grafiğı ve bu tez çalışmasındaki tüm grafikler OriginLab programı 2022 sürümü ile çizilmiş ve değerlendirilmiştir.

a)



b)



Şekil 3.10. a) MB boyar maddesinin b) Rhb boyar maddesinin kalibrasyon grafiğı

### 3.4.2. Ham biyokütle, biyoçar, pektin biyoçar ve pektin nanobiyoçar adsorbanlarla yapılan MB-RhB giderim çalışmaları

#### 3.4.2.1. Çözelti pH'ının boyar madde adsorpsiyona etkisi

Biyokütle, biyoçar, pektin biyoçar ve pektin nanobiyoçar adsorbanlar ile MB ve RhB boyar maddelerinin sulu ortamdan giderim çalışmalarında optimum pH değerinin tespit edilmesi için deney koşulları; 50 ml kesikli kap hacmi, 50 mg RhB için kullanılan adsorban miktarı, 120 dakika temas süresi, 25°C ortam sıcaklığı, 250 rpm karıştırma hızı, 50 ppm başlangıç boyar madde derişimi olarak belirlenmiştir. Bu koşullar sabit tutularak pH değerleri 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 olacak şekilde 10 farklı pH değerinde çalışılmıştır. Deneylerde çözelti pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Dengeye erişildiği zaman çözelti ortamında bulunan adsorbanlar mikro santrifüj cihazı kullanılarak çözelti ortamından ayrılmıştır. Sulu çözeltide kalan boyar madde derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. pH çalışmaları değerleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** MB ve RhB giderim çalışmasında pH optimizasyonu deney şartları

| Deney şartları | Adsorbanlar       | BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Değişen ortam  | pH                | 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,12                                                                   |
| Sabit ortam    | Boyar madde       | 50 ppm MB- 50 ppm RhB                                                                            |
|                | Temas süresi      | 120 dakika                                                                                       |
|                | Adsorban miktarı  | 50 mg                                                                                            |
|                | Kesikli kap hacmi | 50 ml                                                                                            |
|                | Ortam sıcaklığı   | 25°C                                                                                             |
|                | Karıştırma hızı   | 250 rpm                                                                                          |

#### 3.4.2.2. Adsorban miktarının boyar madde adsorpsiyonuna etkisi

Biyokütle, biyoçar, pektin biyoçar ve pektin nanobiyoçar adsorbanlar ile MB ve RhB boyar maddelerinin giderilmesinde; değişen adsorban miktarının optimize edilmesi için 50 ppm derişimdeki MB ve RhB çözeltisinden 50 ml alınan numuneler sırası ile 10, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg tartılan adsorbanlarla 120 dakika boyunca temas

ettirilmiştir. Çözelti pH değerleri bir önceki optimizasyon çalışmalarında optimize edilen pH seviyelerine ayarlanmıştır. Deney ortamları Çizelge 3.5.'te verilmiştir.

**Çizelge 3.5.** RhB ve MB giderim çalışmasında adsorban miktarı optimizasyonu deney şartları

| Deney şartları | Adsorbanlar       | BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Değişen ortam  | Adsorban miktarı  | 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg                                                               |
| Sabit ortam    | Boyar madde       | 50 ppm MB- 50 ppm RhB                                                                            |
|                | Temas süresi      | 120 dakika                                                                                       |
|                | pH                | Her adsorban için önceden optimize edilen pH değerleri                                           |
|                | Kesikli kap hacmi | 50 ml                                                                                            |
|                | Ortam sıcaklığı   | 25°C                                                                                             |
|                | Karıştırma hızı   | 250 rpm                                                                                          |

#### 3.4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Tüm adsorbanlarla (BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC) MB ve RhB boyar maddelerinin sulu ortamdan giderimi işleminde temas süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için deney ortamı; 50 ml kesikli kap hacmi, 25°C ortam sıcaklığı, 250 rpm karıştırma hızı ve 50 ppm boyar madde başlangıç derişimi olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ları ve adsorban miktarları bir önceki deneylerde elde edilen optimum değerlerde hazırlanmıştır. Adsorban ile boyar madde çözeltileri 5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca karıştırılarak dengeye getirilmiştir. Dengeye erişildikten sonra mikro santrifüj cihazı ile katı adsorbanların çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Çözeltideki MB boyar maddesinin son derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Temas süresi çalışmalarının özeti çizelge 3.6.'da verilmiştir.

**Çizelge 3.6.** MB ve RhB giderim çalışmasında temas süresi optimizasyonu deney şartları

|                |                   |                                                                                                  |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Deney şartları | Adsorbanlar       | BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
| Değişen ortam  | Temas süresi      | 5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika                                                |
| Sabit ortam    | Boyar madde       | 50 ppm MB- 50 ppm RhB                                                                            |
|                | pH                | Her adsorban için önceden optimize edilen pH değerleri                                           |
|                | Adsorban miktarı  | Her adsorban için bir önceki deneyde optimize edilen adsorban miktarı değerleri                  |
|                | Kesikli kap hacmi | 50 ml                                                                                            |
|                | Ortam sıcaklığı   | 25°C                                                                                             |
|                | Karıştırma hızı   | 250 rpm                                                                                          |

#### 3.4.2.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan MB ve RhB boyar maddelerinin başlangıç derişimi değiştirilerek tüm adsorbanlar için adsorbsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 300 ppm derişimindeki MB ve RhB boylarından seyreltme yapılarak 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200 ve 300 ppm derişiminde boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Boyar madde derişimi dışındaki deney koşulları önceki optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre çalışılmıştır. UV-Visible Spektrofotometresi ile çözeltilerde kalan boyar madde derişimleri ölçülmüştür.

**Çizelge 3.7.** MB ve RhB giderim çalışmasında boyar maddelerin başlangıç derişimi optimizasyonu deney şartları

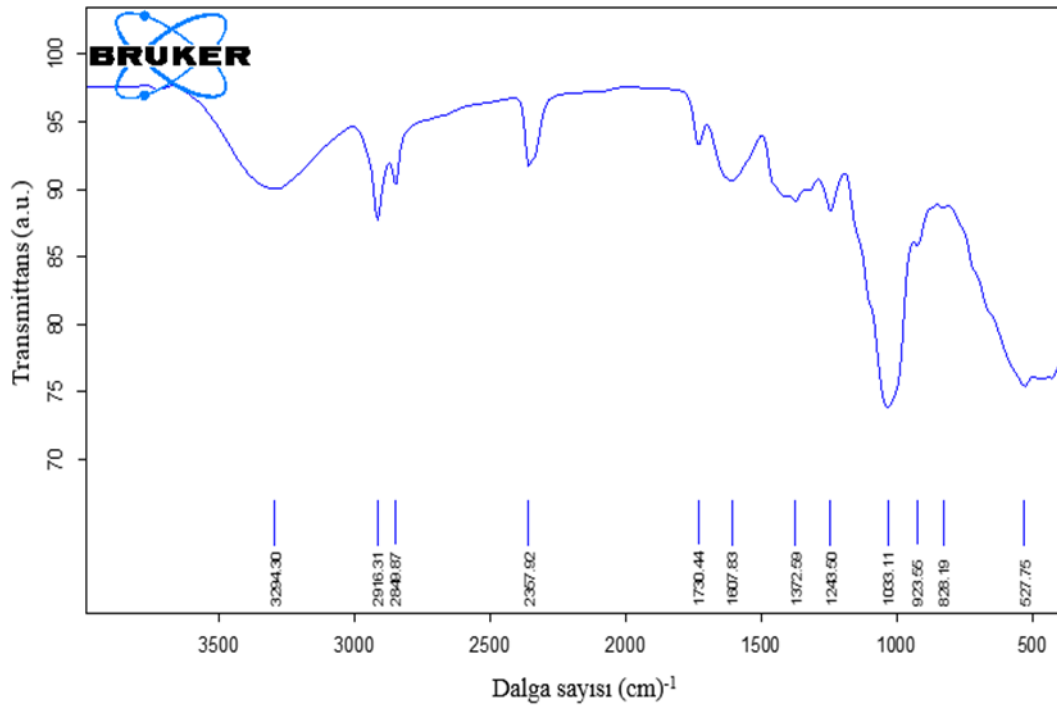
|                |                   |                                                                                                  |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Deney şartları | Adsorbanlar       | BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC, nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
| Değişen ortam  | Boya derişimi     | 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200, 300 ppm                                                         |
| Sabit ortam    | pH                | Her adsorban için önceden optimize edilen pH değerleri                                           |
|                | Adsorban miktarı  | Her adsorban için bir önceki deneyde optimize edilen adsorban miktarı değerleri                  |
|                | Temas süresi      | Her adsorban için önceden optimize edilen temas süresi                                           |
|                | Kesikli kap hacmi | 50 ml                                                                                            |
|                | Ortam sıcaklığı   | 25°C                                                                                             |
|                | Karıştırma hızı   | 250 rpm                                                                                          |

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

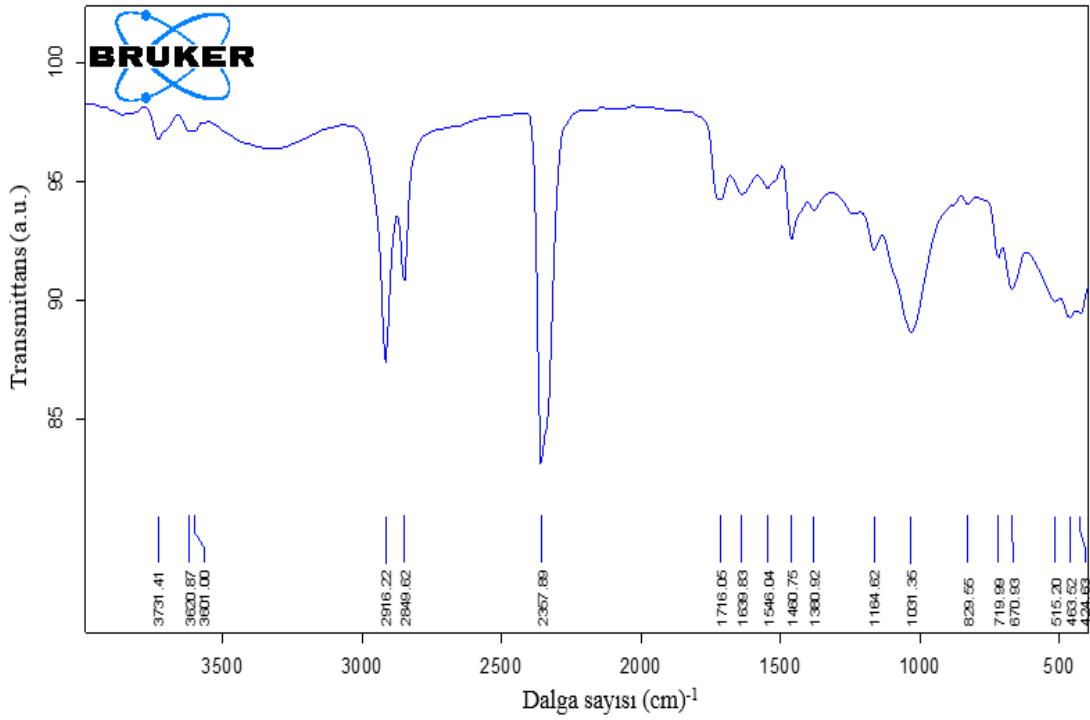
### 4.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

#### 4.1.1. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Biyokütle, biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanların kimyasal yapılarını tayin edebilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analizi adsorban yapılarına ihtiva ettikleri fonksiyonel grupların tespitinde kullanılan bir yöntemdir. FT-IR analizi sonucunda malzemenin fonksiyonel gruplarının aynı olmaması yapıda meydana gelen değişikliklerinin açıklanması açısından önemlidir. Bu tez çalışmasında 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında orta infrared bölgesinde ölçümler alınmıştır. BKK biyokütlesi ve KK biyokütlesi FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de BKK-BC biyoçarı ve KK-BC biyoçarı FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'de verilmiştir.



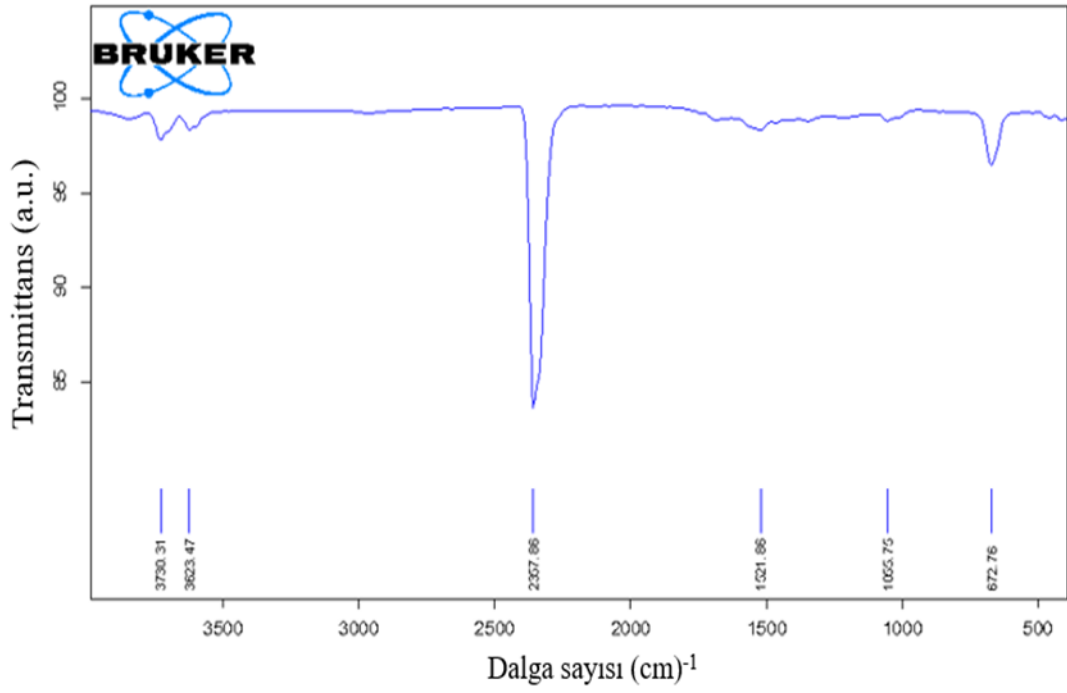
Şekil 4.1. BKK biyokütlesi FT-IR analiz grafiği



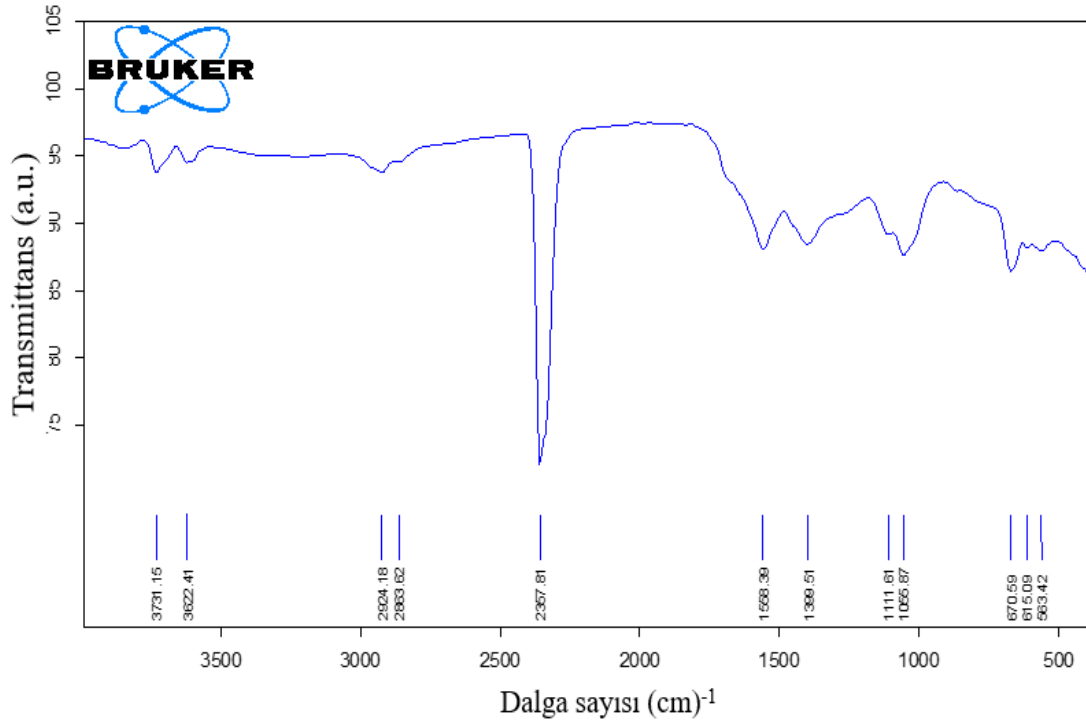
Şekil 4.2. KK biyokütlesi FT-IR analiz grafiği

BKK ve KK biyokütleleri FT-IR spektrumlarında 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş bant, –OH gerilme titreşimlerini ve hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir (Foo ve Hameed, 2010). 2920/2850  $\text{cm}^{-1}$  bantları, alifatik C–H gerilmelerine karşılık gelir ve lignoselülozik yapının selüloz/hemiselüloz bileşenlerini işaret eder (Demirbaş, 2009).

1720–1735  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bant, C=O gerilmesine karşılık gelir; bu grup karboksil, ester veya keton fonksiyonlarını ifade eder ve boyar madde molekülleri ile hidrojen bağı/iyon-dipol etkileşimlerine katkı sağlar. Biyokütle adsorbanlar, yüzeylerindeki oksijenli gruplar sayesinde katyonik boyar maddelerin elektrostatik çekim, hidrojen bağı ve iyon-dipol etkileşimleri yoluyla tutar (Babel ve Kurniawan, 2003).



Şekil 4.3. BKK-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği

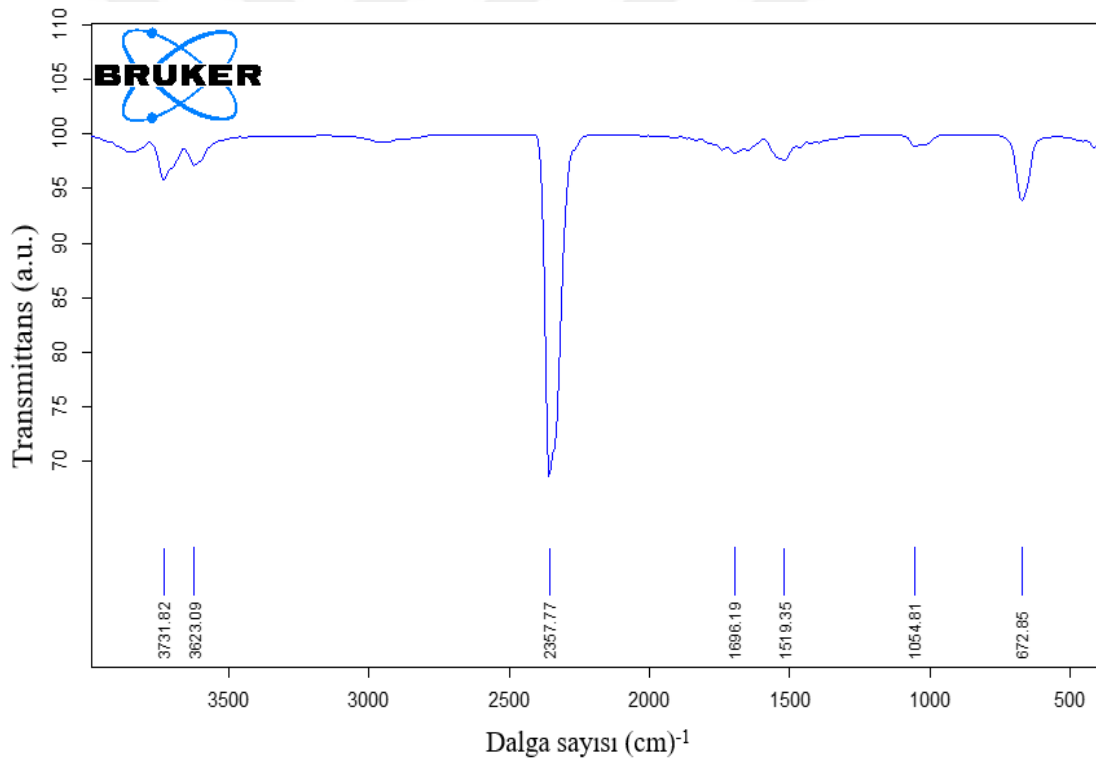


Şekil 4.4. KK-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği

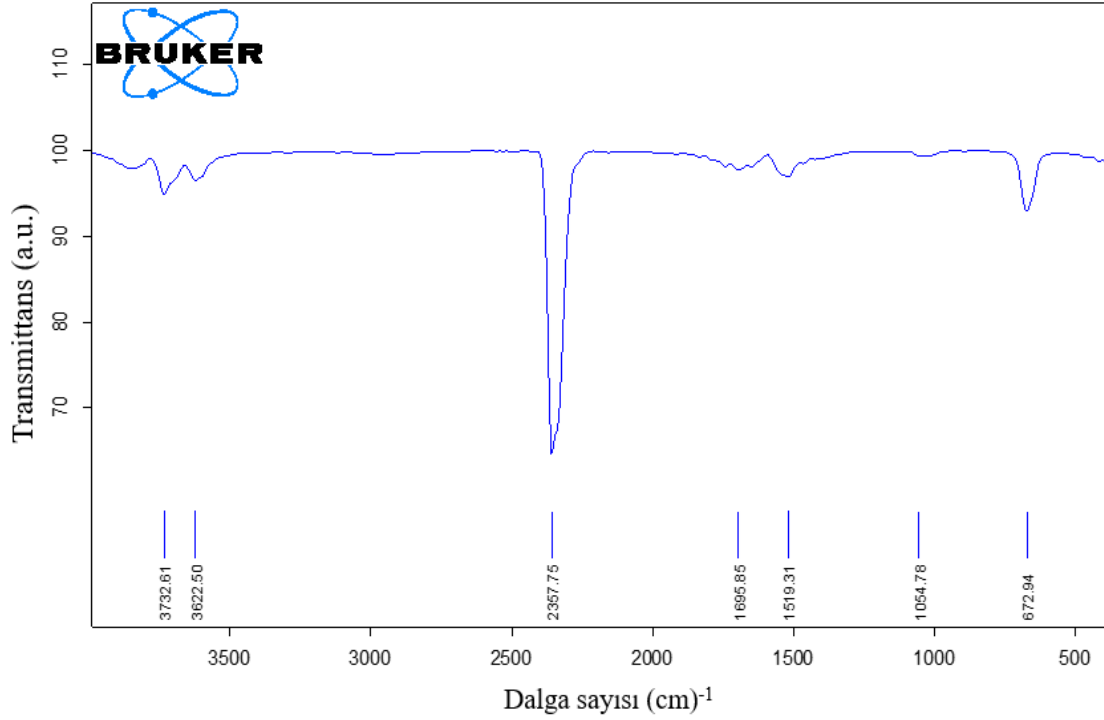
Piroliz sonrası –OH bandı zayıflar, aromatik C=C bantları ( $\approx 1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ ) güçlenir. Bu durum yüzeyin daha aromatik hale geldiğini ve  $\pi\text{--}\pi$  etkileşimleri yoluyla aromatik boyar maddelerin tutulma kapasitesinin arttığını gösterir (Chen ve diğ., 2011).

C–O gerilme titreşimleri ( $\approx 1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ) piroliz sonrası kısmen korunmuş olup, kalan oksijenli gruplar elektrostatik çekim mekanizmasını destekler (Ahmad ve diğ., 2014). Pirolizle birlikte kül fazından gelen karbonat/silikat bantları ( $\approx 1420\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  ve  $870\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ ) görülebilir; bu gruplar yüzey bazikliğini artırarak katyonlarla iyonik köprü oluşturabilir (Lu ve diğ., 2014). Biyoçarlarda aromatikleşme artışı  $\pi\text{--}\pi$  etkileşimlerini kuvvetlendirirken, korunan oksijenli gruplar elektrostatik çekim kapasitesini korur. Literatürde de biyoçarlarda aromatikleşme ile birlikte boyar madde giderim kapasitesinin arttığı ve oksijenli grupların korunmasının elektrostatik etkileşimi sürdürdüğü tespit edilmiştir (Foo ve Hameed, 2010).

P@BKK-BC ve P@KK-BC adsorbanları için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.’da; nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanları için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8.’de verilmiştir.

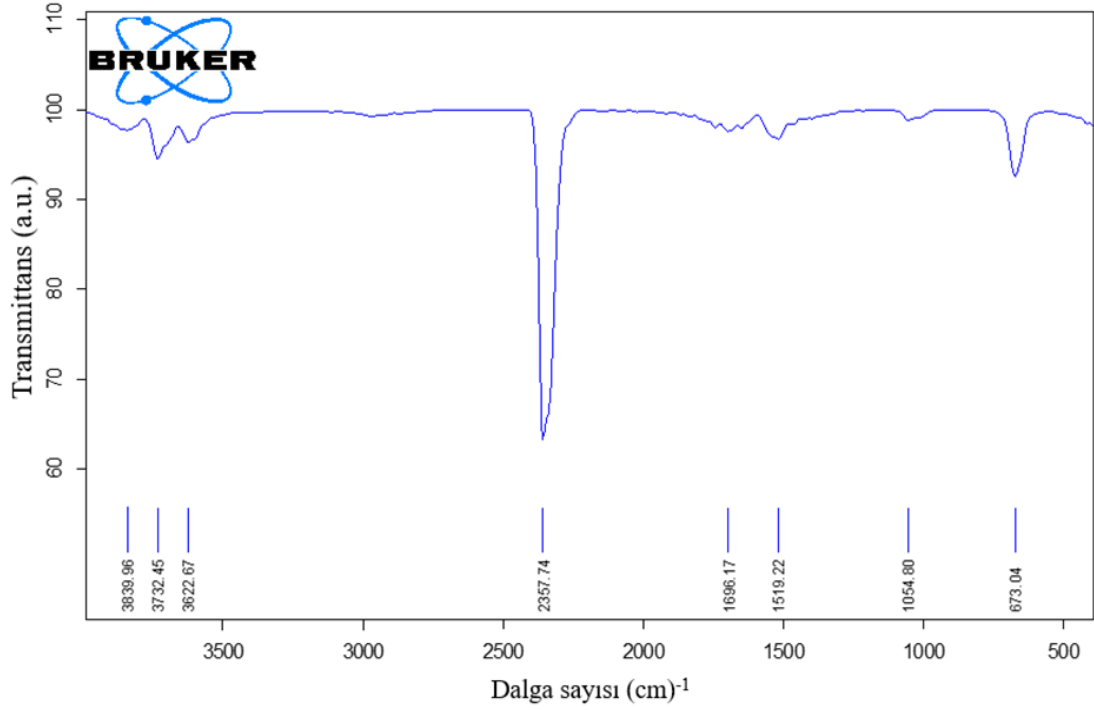


Şekil 4.5. P@BKK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği

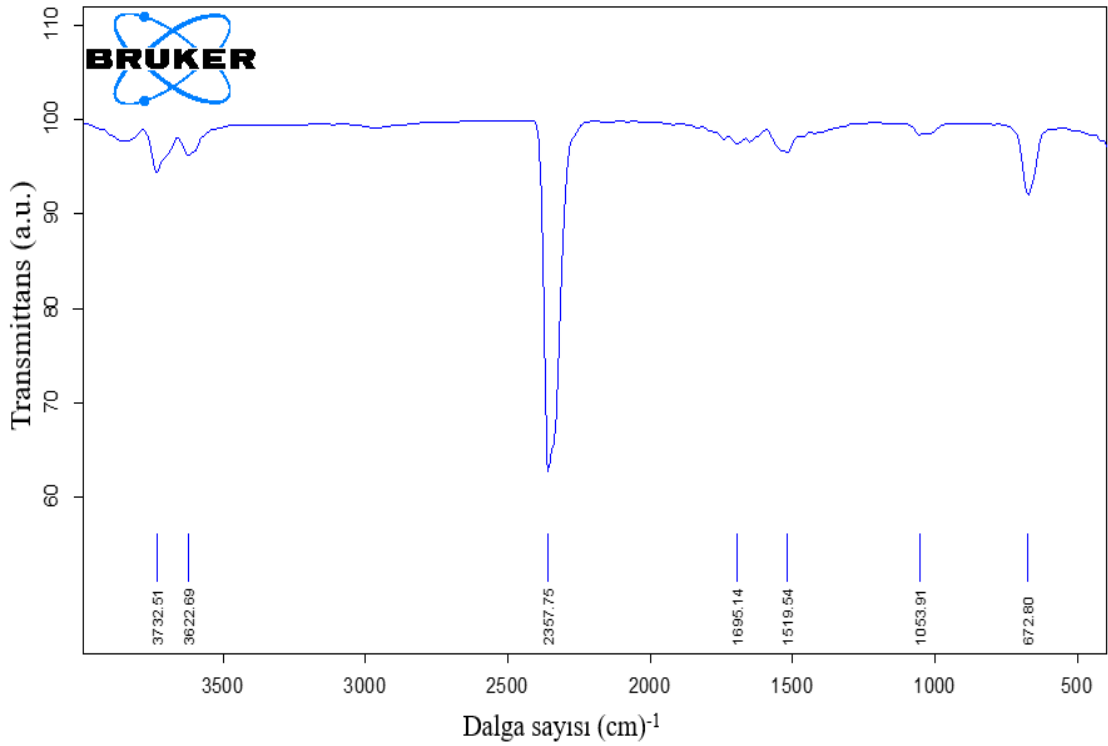


Şekil 4.6. P@KK-BC adsorbantı FT-IR analiz grafiği

P@BKK-BC ve P@KK-BC adsorbantları için FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 3200–3400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki geniş bant, pektin ve biyoçardan gelen –OH ve –NH gerilmelerini işaret eder (Foo ve Hameed, 2010). 1730–1745  $\text{cm}^{-1}$  civarında belirginleşen bant, pektin yapısındaki metil ester gruplarına ait C=O gerilmelerini göstermektedir. Bu karbonil gruplar, boyar madde molekülleri ile hidrojen bağı ve iyon-dipol etkileşimi kurarak adsorpsiyon kapasitesini artırır (Liu ve diğ., 2012). 1600–1620  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi aromatik C=C titreşimlerini ve pektin-karboksilat iyonlarının asimetrik gerilmelerini içerebilir. Bu yapı,  $\pi$ – $\pi$  etkileşimleri için aktif bölgeler sunar (Chen ve diğ., 2011). Pektin kaplama, yüzeydeki oksijenli grup yoğunluğunu artırarak elektrostatik etkileşim kapasitesini güçlendirir, ayrıca hidrofilik yapısı boyar maddelerin difüzyonunu kolaylaştırır (Ahmad ve diğ., 2014).



Şekil 4.7. nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği



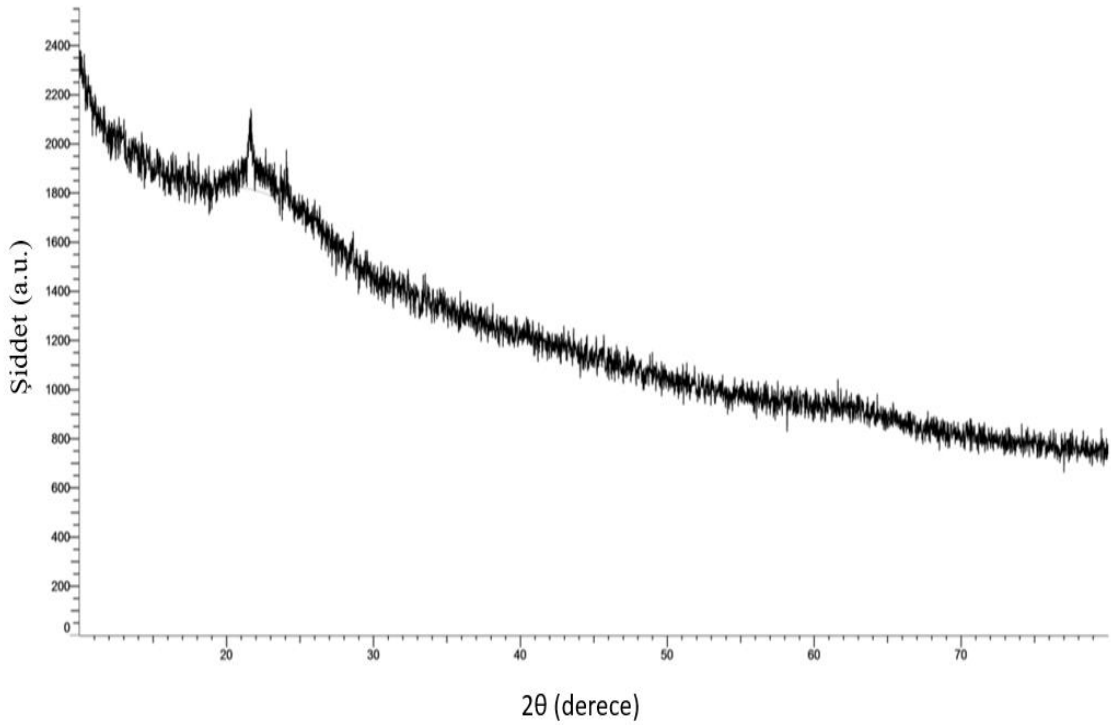
Şekil 4.8. nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği

nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanları Fe<sup>0</sup> modifikasyonu sonrası –OH ve C=O bant şiddetlerinde değişim, yüzeye demir nanoparçacıklarının bağlandığını

ve pektin fonksiyonel grupları ile koordinasyon oluşturduğunu gösterir (Lu ve diğ., 2014). 500–600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen yeni bantlar, Fe–O bağlarının varlığını göstermekte olup, bu bağlar  $\text{Fe}^0$  partiküllerinin yüzeye başarıyla tutunduğunu teyit etmektedir.  $\text{Fe}^0$  yüzeyleri, katyonik boyar maddeler hem elektrostatik çekim hem de redoks etkileşimi yoluyla renk giderimini kolaylaştırır.  $\text{Fe}^0$  modifikasyonu, adsorbanı yalnızca fiziksel adsorpsiyon yapan bir yüzeyden çıkarıp çok mekanizmalı bir sistem haline getirir (elektrostatik çekim,  $\pi$ – $\pi$  etkileşimi ve redoks parçalanma). Pektin kaplama, biyokütle kaynaklı biyoçarların yüzeyinde fonksiyonel grup zenginliği sağlayarak yüksek yüzey yükü ve hidrofiliklik kazandırır.  $\text{Fe}^0$  eklenmesi, bu fonksiyonel zenginliği korurken aynı zamanda boyar madde moleküllerine karşı reaktif bölgeler yaratır.

#### 4.1.2. XRD analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

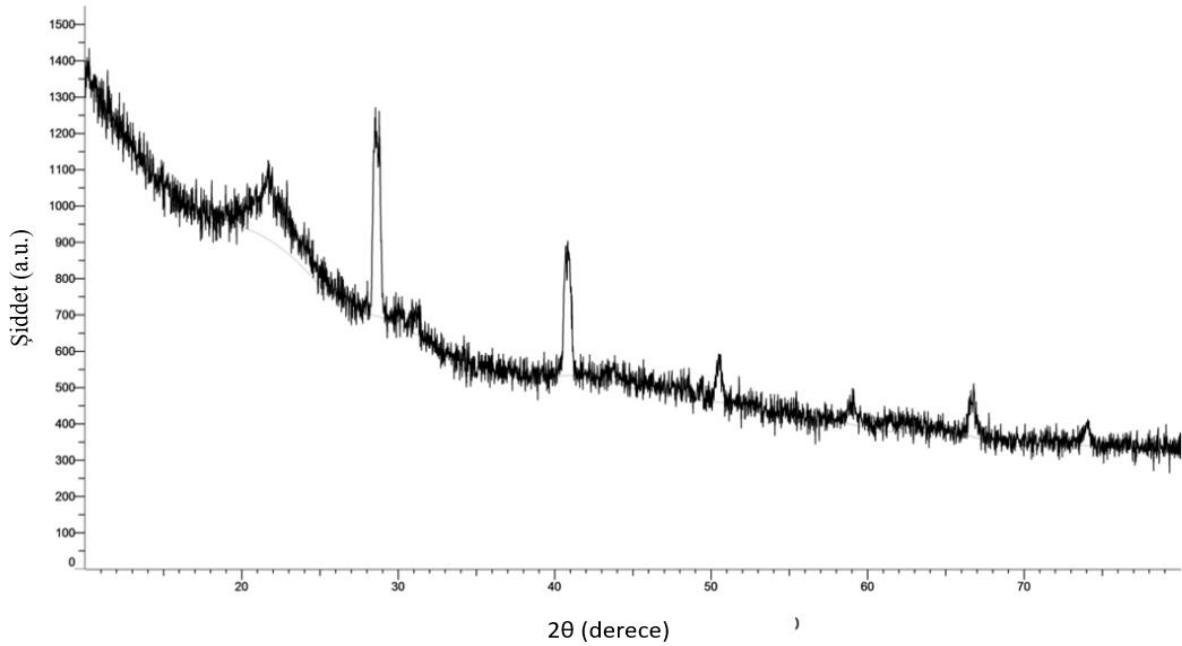
XRD analizi, amorf veya yarı kristalin yapıya sahip adsorbanların önemli yapısal özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada, biyoçar ve biyoçar nanokompozit numuneler arasındaki yapısal farklılıkları ortaya koymak amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da sırasıyla BKK-BC ve KK-BC biyoçar numunelerine ait kırınım desenleri, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de P@BKK-BC ve P@KK-BC adsorbanlarına ait XRD kırınım desenleri, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te ise  $\text{nMe}^0\text{-P@BKK-BC}$  ve  $\text{nMe}^0\text{-P@KK-BC}$  adsorbanlarının kırınım desenleri sunulmuştur.



**Şekil 4.9.** BKK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

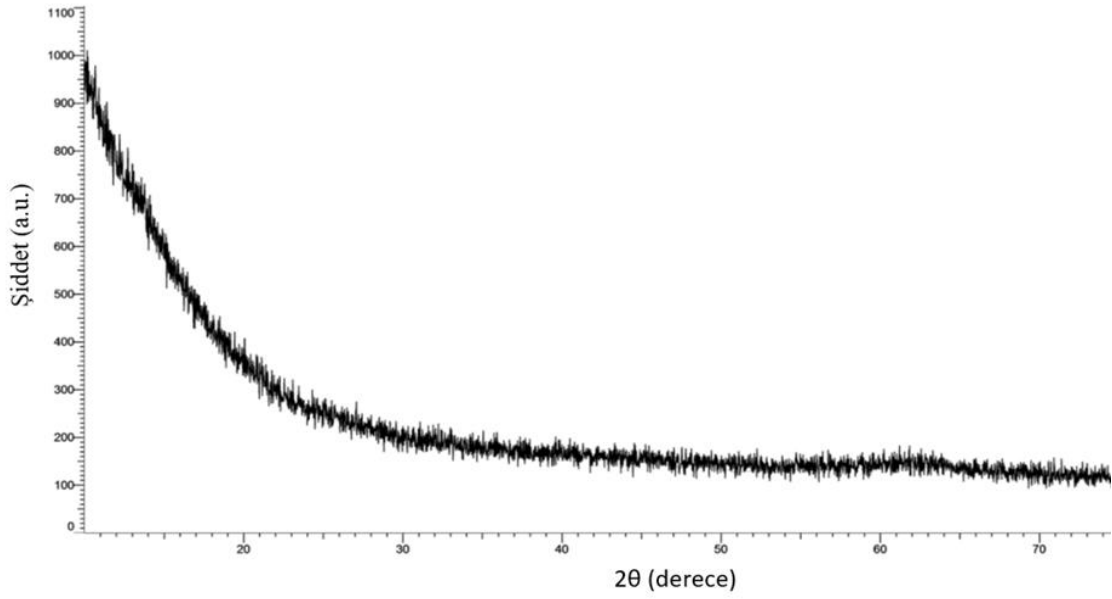
BKK-BC adsorbanı kırınım desenleri, spektrumun geniş açılı bölgelerinde keskin olmayan, yayvan tepe formasyonlarının öne çıktığı görülmektedir. Bu durum, malzemenin amorf karakterinin baskın olduğunu ve yapısında düşük kristallilik derecesi bulunduğunu göstermektedir. Amorf yapılar, yüzeyinde düzensiz ve heterojen adsorpsiyon bölgeleri barındırmaları sebebiyle özellikle fiziksel adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar olarak değerlendirilmektedir (Ahmad ve diğ., 2014). Desende, amorf yapıya ek olarak düşük yoğunlukta birkaç zayıf pik de gözlenmektedir. Bu pikler genellikle biyokütleden piroliz yoluyla elde edilen biyoçaralarda kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) veya diğer mineral fazlardan kaynaklanabilmektedir (Demirbaş, 2009). Bu mineral bileşenler, yüzey bazikliğini artırarak katyonik boyar maddelerin elektrostatik tutunmasına katkı sağlayabilir (Babel ve Kurniawan, 2003). BKK-BC'nin amorf karbon esaslı yapısı, aromatik halkalar ve grafitik mikro alanlar içerebilmektedir. Bu yapılar,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile aromatik yapıya sahip katyonik boyar maddelerin (ör. MB, RhB) yüzeye bağlanmasını kolaylaştırır (Chen ve diğ., 2008). Baskın amorf yapısı sayesinde geniş yüzey alanına sahip olduğu, Düşük yoğunluklu kristalin fazların mineral katkılı adsorpsiyon mekanizmalarını desteklediği, Karbon aromatik bölgelerinin  $\pi$ - $\pi$

etkileşimleri için uygun ortam sunduğu, Yüzey fonksiyonel gruplarıyla elektrostatik çekimi kolaylaştırabileceği tespit edilmiştir.

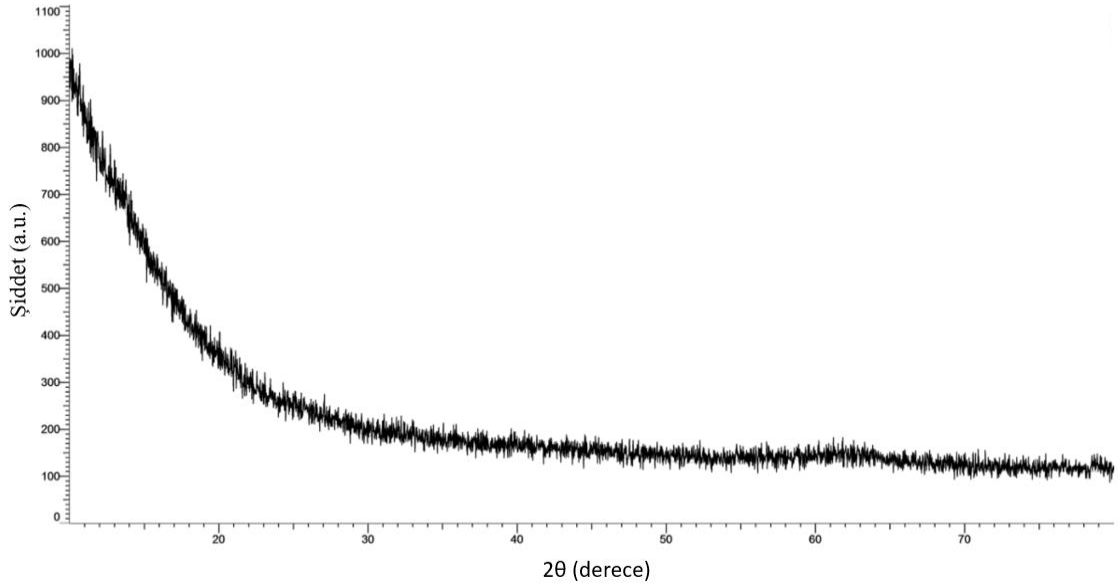


**Şekil 4.10.** KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

KK-BC numunesine ait XRD kırınım deseni incelendiğinde, desenin genelinde keskin ve belirgin piklerin bulunmadığı, geniş tabanlı zayıf tepe formasyonlarının öne çıktığı gözlenmiştir. Bu durum, malzemenin yüksek oranda amorf yapıda olduğunu ve düşük kristallilik derecesine sahip bulunduğunu göstermektedir. Amorf karbon yapıları, düzensiz yüzey morfolojileri sayesinde yüksek aktif yüzey alanı ve çok sayıda adsorpsiyon bölgesi sunar (Ahmad ve diğ., 2014). Spektrumda gözlenen düşük yoğunluklu bazı geniş pikler, biyokütle kökenli biyoçarlarda yaygın olarak rastlanan silika ( $\text{SiO}_2$ ), kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) veya potasyum/alüminyum silikat minerallerinden kaynaklanabilir (Demirbaş, 2009). Bu mineral fazlar, yüzey bazikliğini artırarak katyonik boyar maddelerin elektrostatik çekim ile tutulmasına katkıda bulunabilir (Babel ve Kurniawan, 2003). KK-BC'nin karbon esaslı yapısında bulunan aromatik tabakalar, aromatik halkalara sahip katyonik boyar maddelerle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri kurarak adsorpsiyon kapasitesini yükseltebilir (Chen ve diğ., 2011). XRD analizi, KK-BC adsorbanının: Baskın amorf karakter ile geniş yüzey alanına sahip olduğunu, düşük yoğunluklu kristalin fazların mineral destekli adsorpsiyon mekanizmalarına katkı sağlayabileceği, karbon aromatik bölgelerinin  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri için uygun ortam sunduğu, fonksiyonel gruplar ile elektrostatik çekimi kolaylaştırabileceğini ortaya koymaktadır.



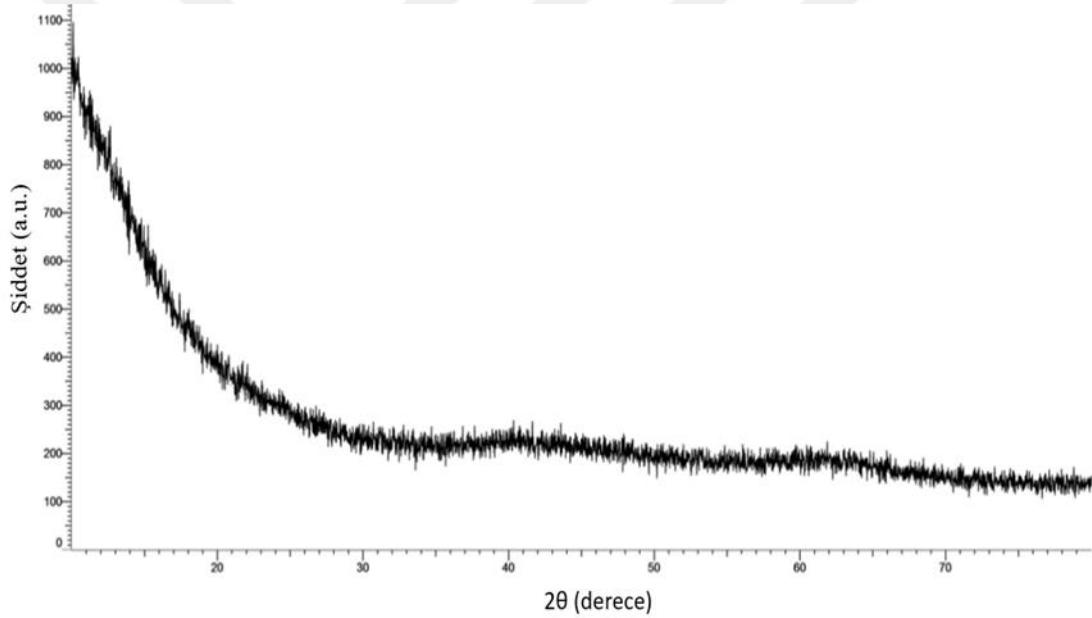
Şekil 4.11. P@BKK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği



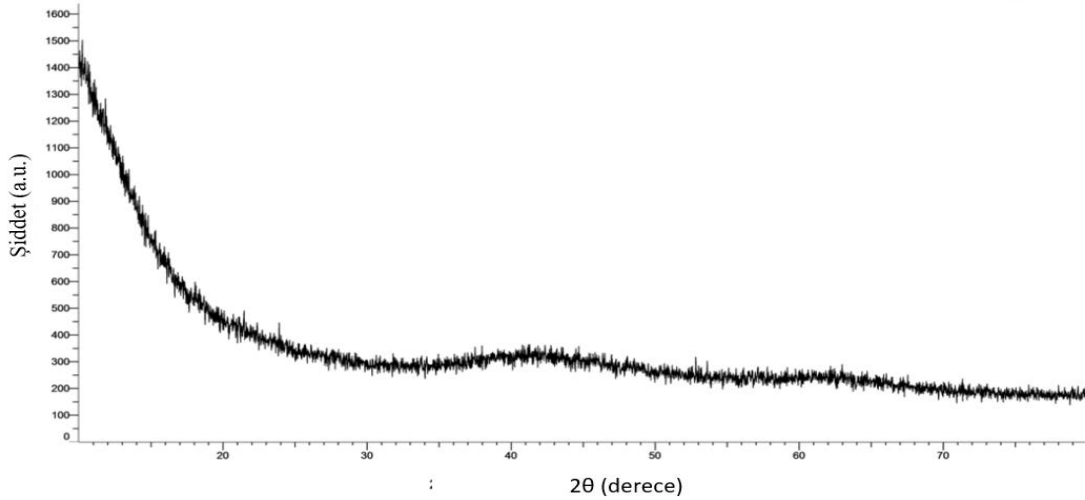
Şekil 4.12. P@KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

P@BKK-BC adsorbanı ve P@KK-BC adsorbanlarına ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde, belirgin kristalin fazlara ait keskin piklerin bulunmadığı, bunun yerine geniş tabanlı, düşük yoğunluklu tepelerin öne çıktığı görülmüştür. Bu durum, hem P@BKK-BC hem de P@KK-BC adsorbanlarının yüksek oranda amorf yapıya sahip olduğunu ve düşük kristallik derecesi sergilediğini göstermektedir. Amorf karbon yapılar, düzensiz yüzey morfolojileri ve yüksek mikro gözenek hacimleri sayesinde yüksek aktif

yüzey alanı ve çok sayıda adsorpsiyon merkezi sunar (Ahmad ve diğ., 2014). Pektin kaplama, yüzeydeki amorf yapının korunmasına katkı sağlamış; XRD desenlerinde pektinin polimerik yapısına ait belirgin kristal faz yansımasıdır. Bununla birlikte, her iki numunede de düşük şiddette gözlenen bazı geniş pikler, biyokütle kökenli biyoçarlar da yaygın olarak görülen silika ( $\text{SiO}_2$ ), kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve diğer mineral bileşenlere işaret etmektedir (Demirbaş, 2009). Bu mineral fazlar, yüzey bazikliğini artırarak katyonik boyar maddelerin elektrostatik etkileşim ile tutulmasına katkıda bulunabilir (Babel ve Kurniawan, 2003). Her iki adsorbandaki karbon esaslı aromatik bölgeler, aromatik yapıya sahip katyonik boyar maddelerle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri kurarak adsorpsiyon kapasitesini yükseltebilir (Chen ve diğ., 2008). Ayrıca pektin kaplamadan gelen  $-\text{OH}$  ve  $-\text{COOH}$  fonksiyonel grupları, pozitif yüklü boyar madde iyonlarının elektrostatik olarak çekilmesine katkı sağlar.



Şekil 4.13.  $\text{nMe}^0\text{-P@BKK-BC}$  adsorbanı XRD analiz grafiği



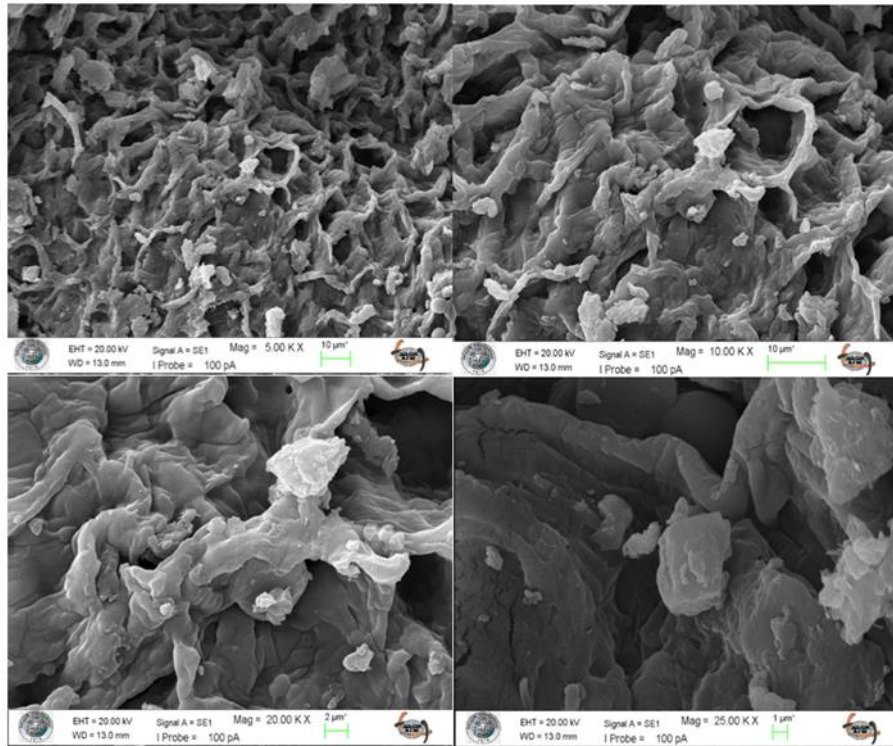
Şekil 4.14. nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC adsorbanı ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanlarına ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde, pektin kaplı biyoçar boncukların genel yapısının baskın şekilde amorf olduğu, ancak Fe<sup>0</sup> modifikasyonu ile birlikte belirli bölgelerde keskinleşen piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durum, Fe<sup>0</sup> parçacıklarının yüzeye başarıyla yüklendiğini ve malzemenin yapısında kısmi kristalin bölgeler oluşturduğunu göstermektedir. nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC adsorbanında, düşük açılarda geniş tabanlı amorf tepe yapısının yanında, Fe<sup>0</sup> varlığına karşılık gelen belirgin kırınım pikleri (genellikle  $2\theta \approx 44-45^\circ$  ve  $65^\circ$  civarında) izlenmiştir. Bu pikler, yüzeye yüklenen sıfır valent demir partiküllerinin kristalin doğasını yansıtmaktadır. Ayrıca, mineral bileşenlere ait düşük yoğunluklu geniş pikler (CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> vb.) yüzey bazikliğini artırarak katyonik boyar maddelerin elektrostatik çekim ile tutulmasına katkıda bulunabilir (Babel ve Kurniawan, 2003). nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanında da benzer şekilde Fe<sup>0</sup>' ya özgü kristalin pikler tespit edilmiş olup, genel amorf yapı korunmuştur. Kavun kabuğu kökenli biyoçarın mineral içeriği, spektrumda düşük şiddette ek kristalin faz yansımaları oluşturmuştur. Bu mineral fazlar, yüzey yük yoğunluğunu ve iyon değişim kapasitesini artırarak adsorpsiyon sürecini destekleyebilir (Ahmad ve diğ., 2014). Amorf karbon yapısı, düzensiz gözenekli yüzey ve yüksek aktif alan sağlayarak fiziksel adsorpsiyona olanak tanır. Fe<sup>0</sup> kristalin fazları, katyonik boyar maddeler ile yalnızca elektrostatik değil, aynı zamanda redoks etkileşimleri ve kompleksleşme mekanizmaları üzerinden de etkileşim kurabilir. Bu durum özellikle boyar maddenin yapısındaki kromofor gruplarının bozunmasına ve renk gideriminin hızlanmasına katkı sağlar (Lu ve diğ., 2014). Pektin kaplama, yüzeye ilave -OH ve -COOH fonksiyonel grupları kazandırarak elektrostatik

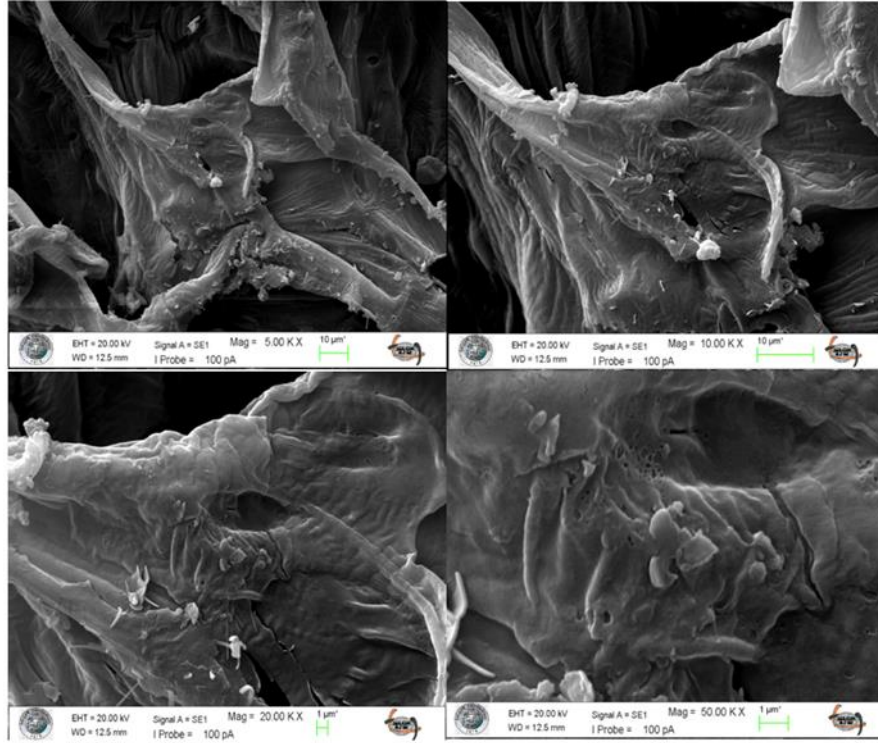
çekim ve hidrojen bağı oluşumunu güçlendirir (Foo ve Hameed, 2010). Mineral fazlar (Ca, K, Mg içeren karbonatlar ve silikatlar), pH değerini lokal olarak artırarak katyonik boyar maddelerin bağlanmasını kolaylaştırabilir. XRD analizleri, hem nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC hem de nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanlarının; Baskın amorf yapıyı koruması, Fe<sup>0</sup> yüklemesi ile kısmi kristalin bölgeler kazanması, fonksiyonel grup ve mineral içeriği sayesinde çoklu adsorpsiyon mekanizmalarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu özellikler, katyonik boyar madde gideriminde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi, elektrostatik çekim, redoks bozunma, iyonik köprüleşme mekanizmalarının sinerjik olarak çalışmasını mümkün kılar.

#### 4.1.3. SEM analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Adsorbanların yüzey morfolojileri elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.15. BKK biyokütlesi SEM görüntüleri



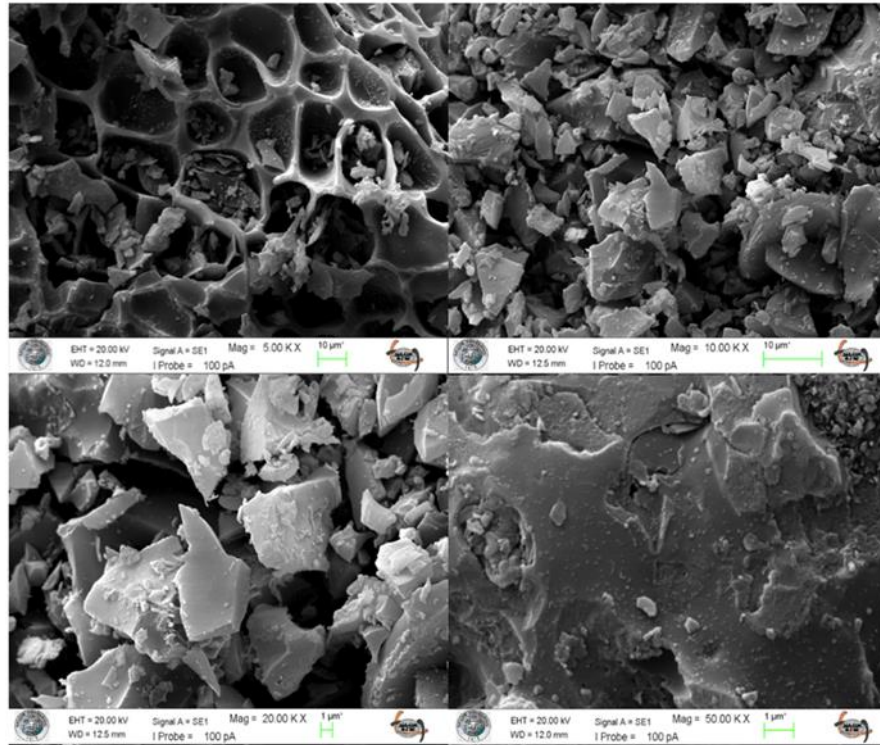
**Şekil 4.16.** KK adsorbantı SEM görüntüleri

Şekil 4.15'te BKK ham biyokütle adsorbantına ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.16'da KK ham biyokütle adsorbantına ait SEM görüntüleri malzemelerin yüzey morfolojisini farklı büyütme oranlarında inceleme imkânı sağlamıştır. Görsellerde, yüzeyin heterojen yapıda, düzensiz geometrili parçacıklarla ve belirgin yüzey pürüzlülüğü ile karakterize olduğu gözlenmektedir. Düşük büyütme oranlarında, parçacıkların birbirinden farklı boyutlarda olduğu, yüzeyin mikroyapısının pürüzlü ve dalgalı olduğu görülmektedir. Bu yapılar, adsorbantın yüksek özgül yüzey alanı oluşturma potansiyeline işaret eder. Orta ve yüksek büyütme oranlarında, yüzeyde mikro-çukurlar, çatlaklar ve gözenek benzeri oluşumlar belirginleşmiştir. Bu özellikler, adsorbantın yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon için elverişli aktif bölgeler olduğunu göstermektedir (Ahmad ve diğ., 2014). Bazı bölgelerde lifsi yapılar ve biyopolimer kalıntıları gözlenmekte, bu da lignoselülozik matrisin doğal yapısını işaret etmektedir. Bu morfolojik yapı, özellikle katyonik boyar maddelerin giderimi açısından önemlidir. Pürüzlü ve gözenekli yüzey, boyar madde moleküllerinin tutunabileceği çok sayıda aktif bölge sağlar. Çatlak ve boşluklar, difüzyon yollarını kısaltarak hızlı adsorpsiyon kinetiği sağlar. Heterojen yüzey dağılımı, farklı boyutlardaki moleküllerin tutulmasına olanak tanır (Foo ve Hameed, 2010). FTIR analizi, SEM'de gözlenen pürüzlü yüzeyin –OH, –

COOH, C=O gibi fonksiyonel gruplarla kaplı olduğunu doğrular. Bu gruplar, katyonik boyar maddelerle elektrostatik çekim ve hidrojen bağı mekanizmalarını destekler (Babel ve Kurniawan, 2003).

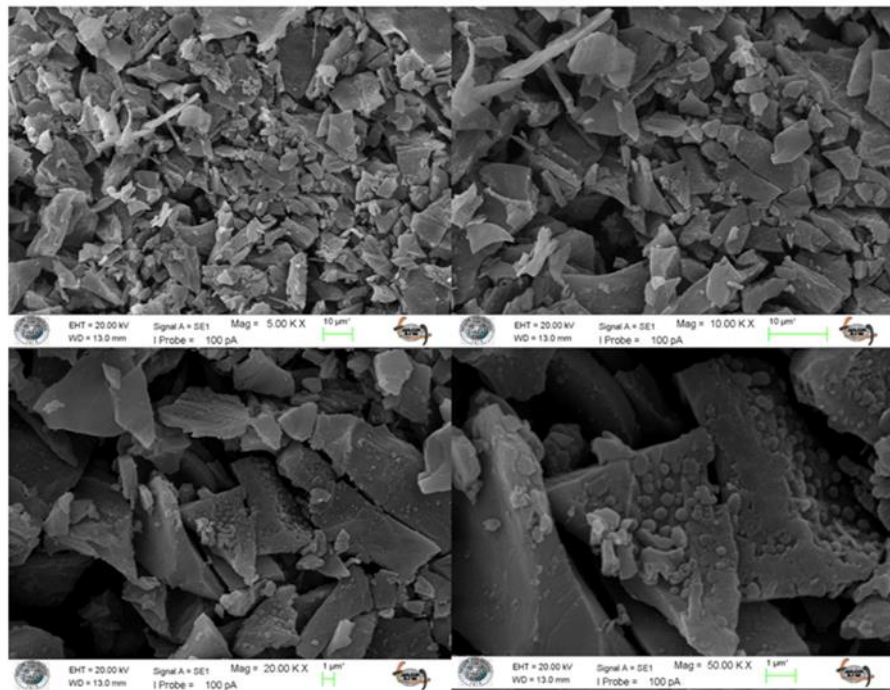
XRD verileri, BKK'nın ve KK'nın büyük oranda amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Amorf yapılar, yüzeyinde düzensiz adsorpsiyon bölgeleri barındırır ve bu durum SEM'de gözlenen heterojen morfoloji ile uyumludur (Demirbaş, 2009). Literatürde, tarımsal atık bazlı biyosorbentlerin (ör. fındık kabuğu, pirinç kabuğu, kavun kabuğu) yüzey morfolojilerinin yüksek pürüzlülük ve gözeneklilik özellikleri sayesinde özellikle organik boyar madde ve ağır metal gideriminde yüksek verim sunduğu ve bu materyallerin su sertliğini giderme kapasitesi ile adsorpsiyon mekanizmalarının farklı kinetik modellerle incelendiği gözlenmiştir (Foo ve Hameed, 2010; Dey ve diğ., 2024). Benzer şekilde, aktif karbonun sudan gideriminde de etkili olduğu ve kinetik ile denge çalışmalarının bu etkinliği desteklediği belirtilmiştir (Ghaedi ve diğ., 2014; John ve diğ.; 2018). BKK ham biyokütle adsorbanı ve KK ham biyokütle adsorbanı da benzer yüzey özellikleri göstererek bu potansiyeli taşımaktadır.

BKK ham biyokütle adsorbanı ve KK ham biyokütle adsorbanı; yüksek pürüzlülük ve mikro-gözenek yapısı ile fiziksel adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fonksiyonel grup zenginliği ile kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarını destekler.



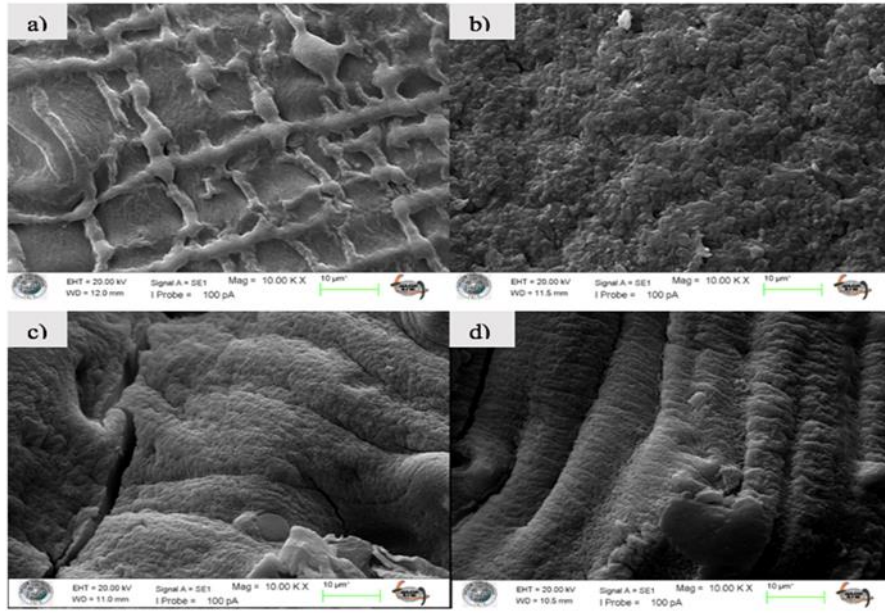
Şekil 4.17. BKK-BC adsorbanı SEM görüntüleri

Şekil 4.15 incelendiğinde BKK biyokütlesi yüzey yapısı düzensiz, lifsi ve pürüzlü bir morfolojiye sahiptir. Hücresel yapının büyük ölçüde korunduğu, lignoselülozik matrisin tipik özelliklerini (lifler, gözenek benzeri hücre boşlukları) gösterdiği tespit edilmiştir. Mikro gözenek oluşumları sınırlı olup, boşluklar genellikle hücre duvarlarının parçalanmasıyla oluşmuştur. Doğal biyopolimerlerin (selüloz, hemiselüloz, lignin) yapısal bütünlüğü korunmuştur. Şekil 4.17 incelendiğinde ise BKK-BC biyoçarı piroliz işlemi sonrası yüzeyde daha belirgin mikro ve mezo-gözenekler oluşmuştur. Hücresel yapı kısmen bozulmuş, organik bileşenlerin termal ayrışması sonucu gözenek duvarlarında erozyon benzeri yapılar oluşmuştur. Yüzey alanı artmış, pürüzlülük seviyesi yükselmiştir. Piroliz sonrası mineral kalıntılar (kül) yüzeye dağılmış partiküller olarak gözlenmektedir. Literatürde, lignoselülozik biyokütlelerin piroliz sonrası gözenekli yapılar kazandığı ve adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir. Ham biyokütleler genellikle daha fazla yüzey fonksiyonel grubuna sahipken, biyoçarlar yüksek yüzey alanı ve aromatik yapılarıyla özellikle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi gerektiren kirletici giderimlerinde avantaj sağlamıştır (Ahmad ve diğ., 2014). BKK biyokütlesi yüzey fonksiyonel grup zenginliği ile güçlü kimyasal etkileşim potansiyeli ve düşük fiziksel adsorpsiyon kapasitesi gösterirken, BKK-BC biyoçarı yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı, aromatikleşmiş karbon bağları ile güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve çok mekanizmalı adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.



**Şekil 4.18.** KK-BC adsorbanı SEM görüntüleri

SEM görüntüleri, kavun kabuğu biyokütlesinden kavun kabuğu biyoçarına geçişte gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğünde anlamlı bir artış olduğunu; bunun FT-IR ile doğrulanan fonksiyonel grup dağılımı ve XRD ile desteklenen baskın amorf/aromatik karbon yapısı ile birlikte katyonik boyar madde adsorpsiyonunu çok mekanizmalı ( $\pi$ - $\pi$ , elektrostatik, H-bağı) hale getirdiğini göstermektedir. KK (Ham biyokütle) için yüzey morfolojisi ve gözeneklilik açısından düşük büyütmelerde düzensiz partikül morfolojisi, lifsi-dokusuz bölgeler ve parçacıklar arası belirgin boşluklar izlenmektedir. Orta/yüksek büyütmelerde yüzeyde pürüzlülük, mikro-çukurlar ve sık mikro-gözenekler dikkat çekmektedir. Hücresel duvar kalıntıları ve lignoselülozik matris izleri korunmuştur. Bu, heterojen ve fonksiyonel grupça zengin fakat sınırlı gelişmiş poroziteye işaret etmektedir. KK-BC için piroliz sonrası hücresel yapı mikro-/mezo-gözenekli, daha kaba ve çatlaklı bir yüzey gelişmiştir. Uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması ile gözenek ağının açıldığı, gözenek ağızlarının belirginleştiği ve bazı bölgelerde kül/mineral kalıntılarının ince taneli fazlar halinde dağıldığı görülmüştür. Bu dönüşüm, ham biyokütleyle kıyasla aktif yüzey alanının ve erişilebilir adsorpsiyon merkezlerinin arttığını göstermektedir. SEM’de gözlenen pürüzlülük, porozite artışı, KK-BC’nin fiziksel adsorpsiyon kapasitesini yükseltir; KK ise fonksiyonel grup odaklı kimyasal etkileşimlerde daha çok tercih edilir. Literatürde pirolizle biyoçarların gözenekliliğinin belirgin olacak şekilde arttığı ve bunun adsorpsiyonu pozitif olarak etkilediği sıkça belirtilmiştir (Demirbaş, 2009).



Şekil 4.19. Sentezlenen biyoçar kompozitlerin SEM görüntüleri a) P@BKK-BC, b) nMe<sup>0</sup>- P@BKK-BC, c) P@KK-BC, d) nMe<sup>0</sup>- P@KK-BC

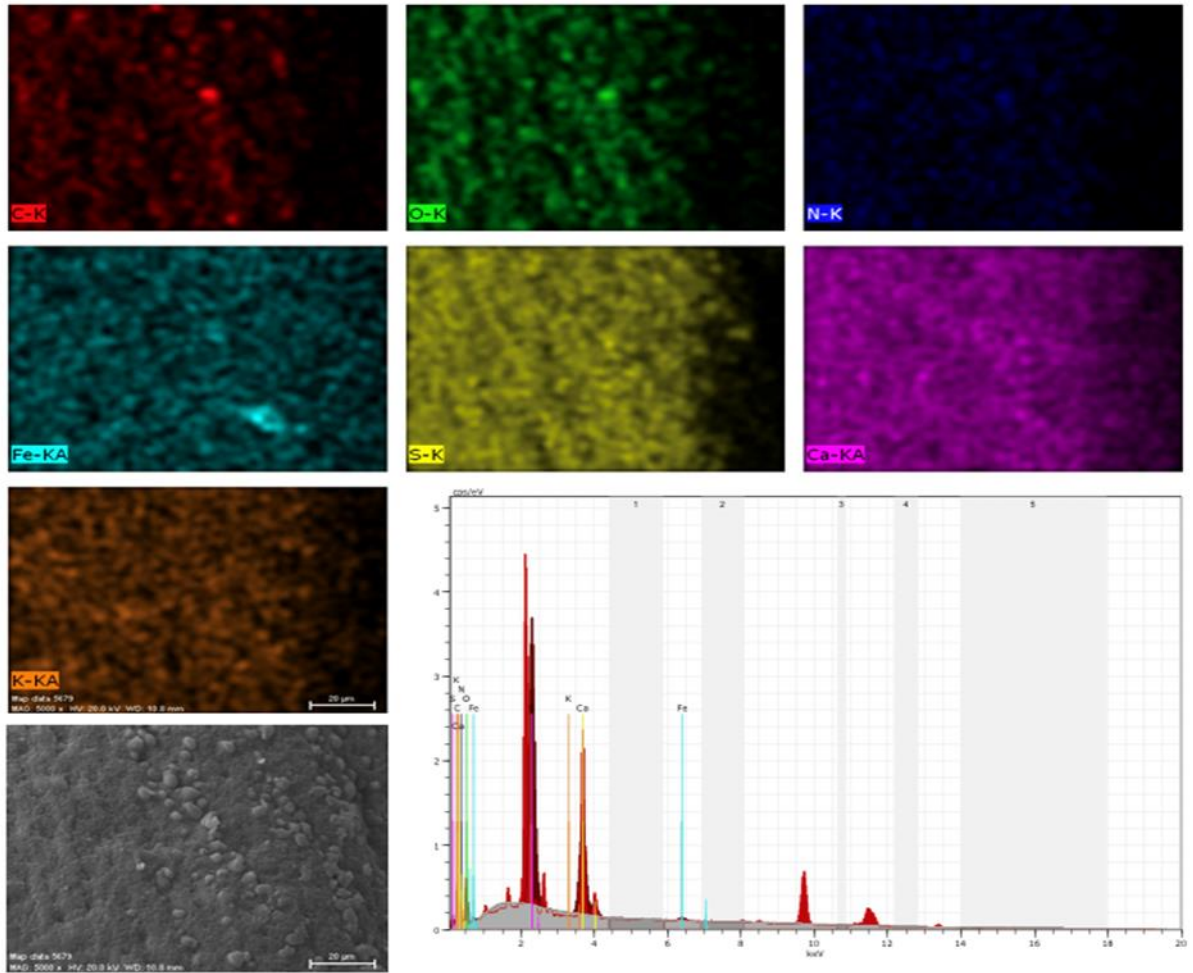
Şekil 4.19. a) P@BKK-BC SEM sonuçları incelendiğinde; yüzeyde pektin kaplamaya bağlı pürüzlü bir kabuk yapısı, dağınık mikro-çukurlar ve gözenek ağızları görülmektedir. Gözenek ağızları kısmen kapalı olup, pektin tabakasının homojen dağıldığı alanlarda fonksiyonel grup yoğunluğu yüksektir. Şekil 4.19. b) nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC SEM sonuçlarında ise; pektin-kaplı biyoçar yüzeyinde Fe<sup>0</sup> nanoparçacık kümeleri gözenek ağızlarına ve yüzey pürüzlülüğüne eklenmiştir. Bu durum aktif merkez sayısını artırmakta, pektin kaplamasının getirdiği fonksiyonel gruplara ek olarak redoks aktif metal merkezleri sağlamaktadır. Şekil 4.19. c) P@KK-BC SEM sonuçları incelendiğinde kavun kabuğu kökenli pektin kaplı biyoçar da gözenek ağızlarının daha açık ve birbirine bağlı olduğu, pektin tabakasının yüzeyi tamamen kaplamadan gözenek erişimine izin verdiği görülmektedir. Bu yapı, difüzyonun daha hızlı gerçekleşmesini destekleyebilir. Şekil 4.19. d) nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC SEM sonuçlarında gözenek ağızları açık, pektin kaplaması homojen ve yüzeye Fe<sup>0</sup> nanoparçacıkları eşit dağılım göstermektedir. Hem porozite hem de metal yükleme açısından en dengeli morfolojiye sahip numune olarak öne çıkmaktadır.

BKK kökenli numunelerde (P@BKK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC) pektin tabakası daha kompakt ve gözenek ağızları kısmen kapalıdır; bu nedenle difüzyon yolları kavun kabuğu kökenli adsorbanlara göre daha sınırlı olabilir, ancak pektin kaplamasının getirdiği fonksiyonel grup yoğunluğu yüksektir. KK kökenli numuneler (P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC) daha açık poroziteye sahip olduklarından, boyar madde

moleküllerinin gözeneklere erişimi kolaylaştır.  $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$  morfolojisinde görünen poroziteler ve yüklenen nano-demir parçacıklar birlikte sinerjik etki göstererek kinetik ve boyar madde adsorplama kapasite açısından avantaj sağlamıştır.

#### 4.1.4. EDX analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Biyoçar kompozit numunelerin ihtiva ettikleri nanoparçacıkların tür, dağılım ve oranlarının tespit edilmesi için EDX analizi yapılmıştır. Elementel haritalama esnasında nano-kompozitin bünyesinde bulunan eser miktardaki elementler haritalamaya dahil edilmemiştir. Sonuçlar Şekil 4.20. ve Şekil 4.21. de verilmiştir.



Şekil 4.20. Sentezlenen  $n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$  kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama

$n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$  adsorbanı EDX spektrumunda yüzeyin başlıca oksijen (O) ve karbon (C) yönünden zengin olduğu; buna ek olarak kükürt (S) ve kalsiyum (Ca)'ın anlamlı düzeylerde, demir (Fe)'in ise iz düzeyde (nanoparçacık yüklemesine uygun

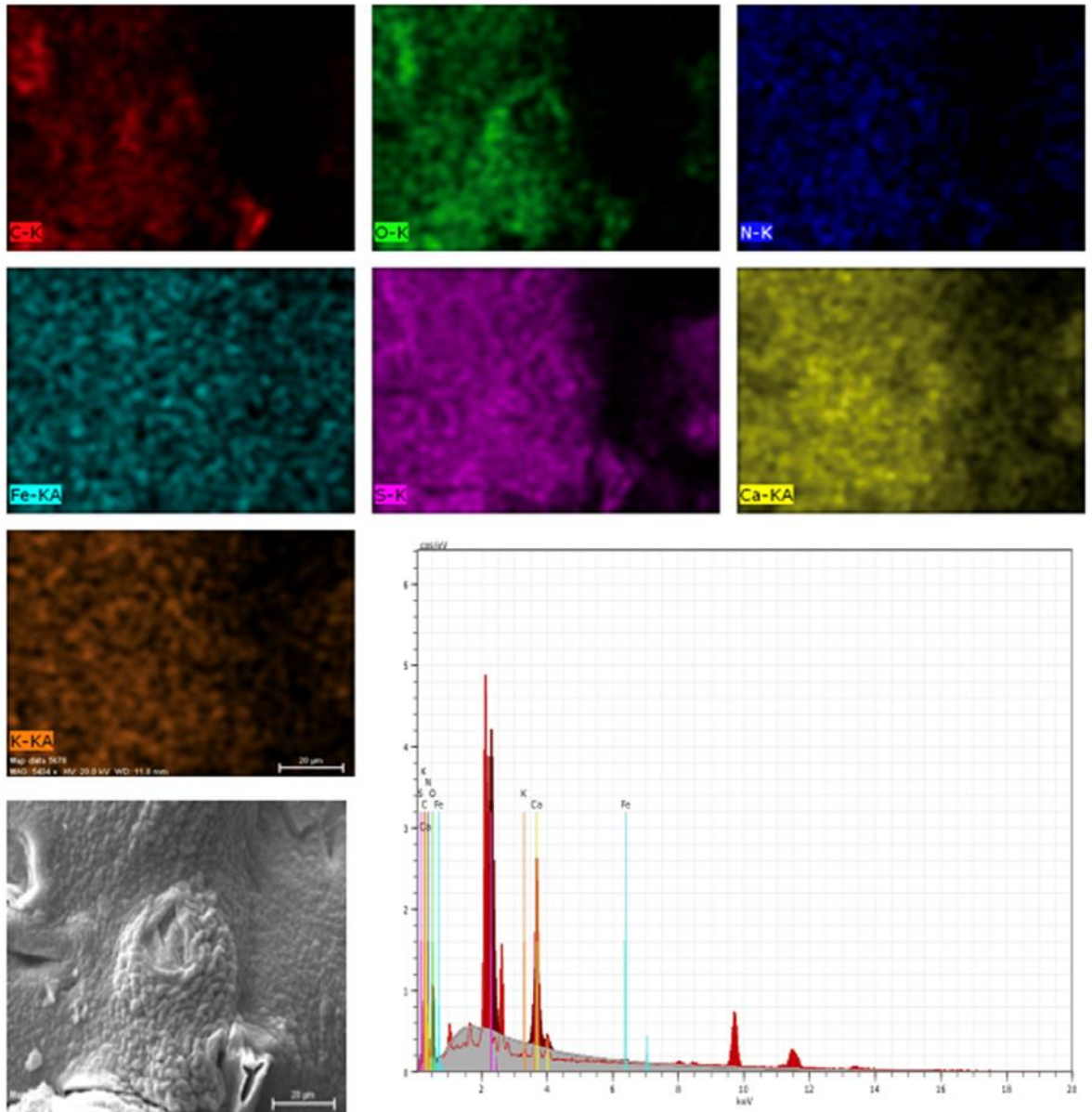
oranlarda) bulunduğu görülmüştür. Azot (N) sinyalinin zayıf/ihmal edilebilir olması, pektin kaplamanın ve biyoçar iskeletinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplara ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $C=O$ ,  $C-O-C$ ) ait olduğunu gösterir. Yüksek O içeriği, pektin kaplamadan ve biyoçarın oksijenli yüzey gruplarından dolayıdır. C iskeleti, aromatik karbon bölgeleri  $\pi-\pi$  etkileşimleri için altyapı sağlar. S ve Ca, biyokütleden/kül fazından gelebilen bu elementler, yüzey bazikliğini ve iyonik köprüleşme ihtimalini (ör.  $Ca^{2+}$  ile karboksilat köprüleri) artırabilir. Fe, yüklenen  $Fe^0$  nanoparçacıklarını doğrular; düşük yüzdesine rağmen yüksek özgül yüzeyde çok sayıda redoks/kompleksleşme merkezi yaratır. Elementel Dağılım Çizelge 4.1. de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.**  $nMe^0-P@BKK-BC$  kompoziti elementel dağılım

| Element | Ağırlıkça % | Atomca % |
|---------|-------------|----------|
| C       | 24,58       | 32,04    |
| O       | 64,45       | 63,07    |
| N       | 0,00        | 0,00     |
| Fe      | 0,31        | 0,09     |
| S       | 6,53        | 3,19     |
| Ca      | 4,12        | 1,61     |
| K       | 0,00        | 0,00     |

Karbon, biyoçarın temel iskeletini oluşturmaktadır. Aromatik yapıya sahip bu karbon bölgeleri, katyonik boyar maddeler ile  $\pi-\pi$  etkileşimleri yoluyla fiziksel adsorpsiyona katkı sağlar. Ayrıca karbon yüzeyinin pektin kaplamayla birleşmesi, yüzeydeki fonksiyonel grup çeşitliliğini artırarak boyar madde moleküllerin tutulmasını kolaylaştırır. Oksijen içeriği oldukça yüksektir ve pektin kaplama ile biyoçar yapısındaki  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $C=O$  ve  $C-O-C$  fonksiyonel gruplarını temsil eder. Bu fonksiyoneller, katyonik boyar maddelerle elektrostatik çekim ( $-COO^- \leftrightarrow \text{Boyar madde}^+$ ) ve hidrojen bağları yoluyla güçlü kimyasal etkileşimler oluşturur. Yüksek O içeriği ayrıca yüzeyin hidrofilikliğini artırarak adsorpsiyon hızını olumlu etkiler. Yüzeye yüklenen sıfır değerlikli Fe nanoparçacıklarının varlığını doğrulamaktadır. Bu nanoparçacıklar, katyonik boyar maddelerin gideriminde redoks reaksiyonları ve metal-ligand kompleksleşmesi mekanizmaları ile ek kapasite artışı sağlar. İz düzeyde dahi olsa yüksek yüzey alanında çok sayıda aktif merkez oluşur. Kükürt varlığı, biyokütle orijinli protein ve lignoselülozik yapının kalıntılarından kaynaklanabilir. S, yüzeyin polaritesini

değiştirebilir ve bazı boyar maddelerle kovalent/yarı kovalent bağlanma potansiyeli taşıyabilir. Ca, muhtemelen biyokütlede doğal olarak bulunan mineral fazlardan (kül) kaynaklanmaktadır.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları, yüzeydeki karboksilat gruplarıyla iyonik köprüleşme yaparak boyar madde-adsorban etkileşimini güçlendirebilir. Ayrıca yüzey bazikliğini artırarak adsorpsiyon kapasitesine katkı sağlayabilir. Kompozit yapısında azot ve potasyum tespit edilmemiştir. Bu durum, kaplamada ve biyoçar yapısında azotlu grupların bulunmadığını ve alkali metal katkısının olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.21. Sentezlenen  $\text{nMe}^0\text{-P@KK-BC}$  kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalaması

EDX analizi, nMe<sup>0</sup>- P@KK-BC kompozitinin yüzey kimyasal bileşimini ortaya koymuştur. Farklı alanlardan alınan analizlerde elementel içerikler büyük oranda benzer olup, malzemenin homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu bileşim, boyar madde adsorpsiyon mekanizmalarını destekleyen çeşitli fonksiyonel ve inorganik unsurlar içermektedir. Elementel Dağılım Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** nMe<sup>0</sup>- P@KK-BC kompoziti elementel dağılımı

| Element | Ağırlıkça % | Atomca % |
|---------|-------------|----------|
| C       | 27,46       | 34,58    |
| O       | 66,35       | 62,72    |
| N       | 0,00        | 0,00     |
| Fe      | 0,09        | 0,03     |
| S       | 3,94        | 1,86     |
| Ca      | 2,15        | 0,81     |
| K       | 0,00        | 0,00     |

EDX bulguları, nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC yüzeyinin O-zengin fonksiyonel gruplar, aromatik C iskeleti, iz düzeyde fakat etkili Fe merkezleri ve Ca katkılı kül fazı ile karakterize olduğunu; bu bileşimin elektrostatik, H-bağı,  $\pi$ - $\pi$ , redoks/kompleksleşme ve iyonik köprüleşme mekanizmalarını eşzamanlı olarak mümkün kıldığını ortaya koymaktadır. Karbon biyoçarın aromatik karbon iskeletini temsil eder; pektin matrisiyle bütünleşmiştir. Aromatik yüzeyler katyonik, aromatik boyar maddeler  $\pi$ - $\pi$  etkileşimine elverişlidir; SEM'de gözlenen pürüzlü kabuk ve açık por ağzı bölgelerinde bu etkileşimler kuvvetlenir.  $\pi$ - $\pi$  katkısı, özellikle difüzyonla gözenek içine giren boyar madde moleküllerinin kararlı tutulmasını destekler. Oksijen pektinden gelen -OH, -COOH, C=O, C-O-C fonksiyonel grupları ve biyoçar yüzey oksijenleridir. Yüksek O yüzdesi, kimyasal adsorpsiyon merkezlerinin yoğunluğuna işaret eder; başlangıç kinetiğini hızlandırır.

Fe<sup>0</sup> yüzeyinde elektron transferi ile bazı boyar maddelerin kromofor gruplarında indirgenme/rengi giderimi oluşur. Elektrostatik/ $\pi$ - $\pi$ /H-bağı mekanizmalarına redoks ve kompleksleşme kanalı eklenir ve bu durumda hem kapasite hem hız artışı beklenir. Kükürt (S) biyokütle/kül fazı kalıntılarından türeyebilir. Yüzey polaritesini ve elektron yoğunluğu dağılımını etkileyerek iyon-dipol ve H-bağı katkılarını kuvvetlendirebilir. Özellikle bazı katyonik boyar maddeler sekonder etkileşimlerin (yan bağlanma) oluşmasına zemin hazırlar. Kalsiyum (Ca) yüzey bazikliğini artırır; Ca<sup>2+</sup> karboksilat

üzerinden iyonik köprüleşme kurarak boyar madde (+) iyonlarının stabil tutulmasını kolaylaştırır. Elektrostatik etkileşimleri destekler, düşük pH dalgalanmalarında tutunmanın korunmasına yardımcı olabilir.

Azot (N) ve potasyum (K) tespit edilmemiştir. Azotlu bazik merkezlerin bulunmaması, adsorpsiyonun O-bazlı fonksiyoneller ve Fe merkezleri üzerinden yürüdüğünü gösterir; K yokluğu ise alkali metal aracılı katkının sınırlı olduğunu ifade eder.

#### **4.2. Ham Biyokütle, Biyoçar, Pektin Biyoçar ve Pektin Nano-Biyoçar Adsorbanlarla Yapılan MB Giderim Çalışmaları**

MB boyası ihtiva eden boyar madde çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi için, biyokütle, biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyona etki eden parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreler pH, temas süresi, adsorban miktarı, boyar madde başlangıç derişimi ve sıcaklıktır. Kesikli kap hacmi ve karıştırma hızı tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur.

##### **4.2.1. Çözelti pH'nın boyar madde adsorpsiyona etkisi**

Bu çalışmada, MB boyar maddesinin sulu ortamda farklı biyokütle, biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlarla gideriminde adsorpsiyon verimliliğine çözeltinin pH değerinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorban ve boyar madde arasındaki etkileşimler, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ve fonksiyonel grupların boyar madde moleküllerindeki yüklerle etkileşime girmesi ile gerçekleşmektedir. Çözelti pH'nın değişmesiyle bu aktif bölgelerdeki yük dengesi de değişir, bu da adsorpsiyon yüzdesinin pH değerine bağlı olarak önemli ölçüde değişmesine neden olur.

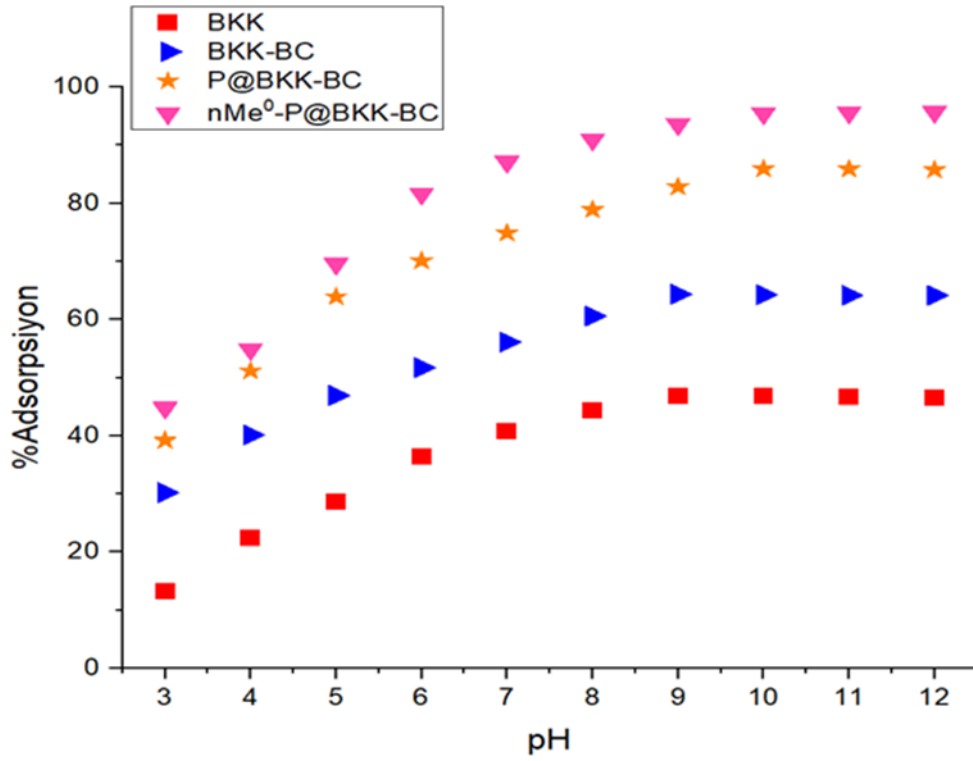
Deneysel çalışmalarda, 50 mL hacminde 50 ppm derişiminde MB boyar maddesi hazırlanan çözeltilere her bir adsorbandan 50 mg eklenmiş ve adsorpsiyon süreci 120 dakika süreyle sürekli karıştırma ortamında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 250 rpm olarak sabit tutulmuş ve ortam sıcaklığı 25°C'de sabitlenmiştir. Çözeltilerin pH değeri 3 ile 12 arasında değiştirilen koşullarda deneyler tekrarlanmıştır. Biyokütle, biyokütlesinin pirolizinden elde edilen BKK-BC adsorbanı, pektin-biyoçar kompoziti (P@BKK-BC) ve

biyoçar nanokompoziti ( $nMe^0-P@BKK-BC$ ) ile gerçekleştirilen pH optimizasyonu deney sonuçları şekil 4.22’de sunulmuştur.

Deneysel sonuçlara göre, asidik pH ortamında BKK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu, ancak çözelti pH’ının yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle, BKK biyokütlesi ve BKK-BC biyoarının pH 9’da,  $P@BKK-BC$  ve  $nMe^0-P@BKK-BC$  kompozitinin ise pH 10’da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirlenmiştir.

Biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanların bazik pH ortamında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, düşük pH değerlerinde sulu çözelti içindeki  $H^+$  iyonlarının adsorban yüzeyindeki sınırlı bağlanma bölgelerini işgal etmesiyle açıklanabilir. Asidik ortamdaki  $H^+$  iyonlarının fazla olması, adsorban yüzeyindeki pozitif yüklerin yoğunluğunu artırarak MB moleküllerinin adsorpsiyonunu zorlaştırmaktadır. Öte yandan, bazik pH ortamlarında adsorban yüzeyinde negatif yüklerin yoğunluğu arttığı, pozitif yüklü MB molekülleriyle arasında elektrostatik çekim kuvveti oluşur ve bu durum MB moleküllerinin adsorpsiyonunu artırır. Bu bulgular, pH değerinin adsorpsiyon sürecindeki kritik rolünü vurgulamaktadır.

Sonuç olarak, pH değer i ile adsorpsiyon verimliliği arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve pH değerinin arttığı adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Asidik pH ortamlarında, özellikle biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi sınırlı kalmakta, ancak bazik ortamda yüksek adsorpsiyon verimliliği sağlanmaktadır. Bu bulgular, adsorpsiyon süreçlerinde pH optimizasyonunun önemini ve adsorban materyallerinin pH koşullarına göre uyarlanması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

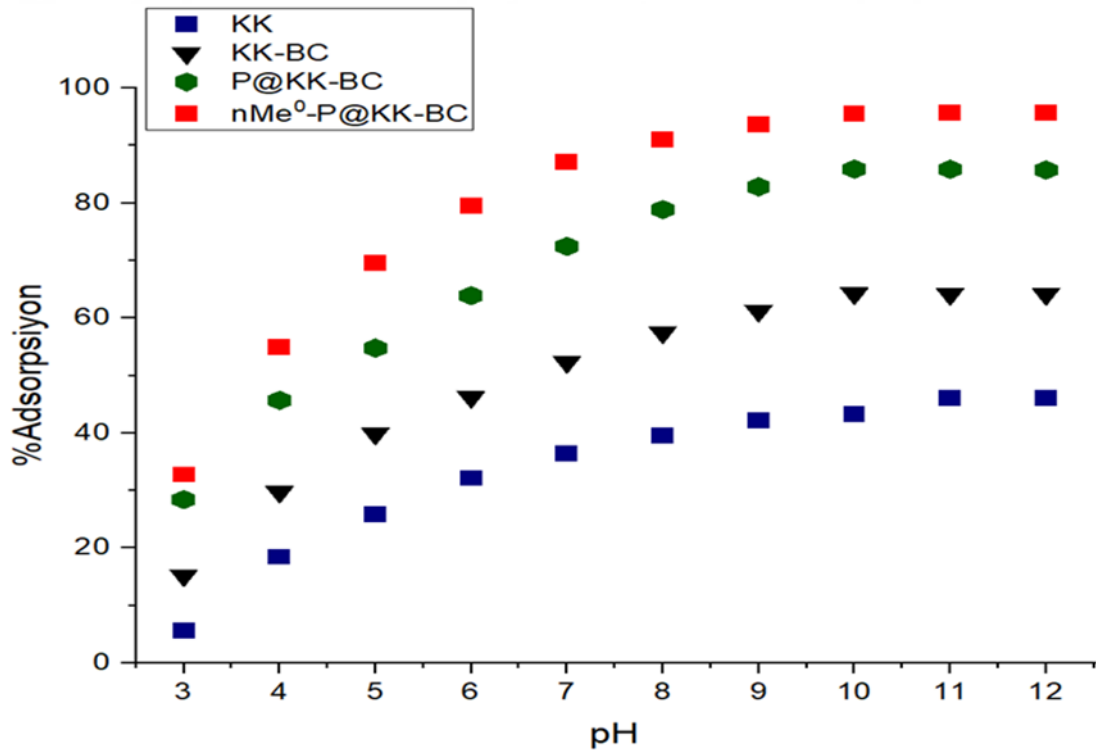


Şekil 4.22. MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

BKK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlarla yapılan pH optimizasyonu deneylerinin sonuçları, Şekil 4.23'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, biyokütle olan KK adsorbanı pH 10,5'da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken, biyoçar adsorbanları olan KK-BC, P@KK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC kompozitleri ise pH 10'da en yüksek adsorplama kapasitesini sergilemiştir. Bu sonuç, BKK biyokütlesi ve türevleri ile elde edilen bulgularla benzerlik göstermektedir. Grafikler ve elde edilen veriler incelendiğinde, biyokütle adsorbanlarının, biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlarına kıyasla daha düşük oranda adsorplama yaptığı gözlemlenmiştir. Özellikle, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanların, biyokütle adsorbanlarına göre daha etkili MB giderimi sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, biyoçar ve biyoçar kompozitlerinin yüzey özelliklerinin, biyokütle adsorbanlarına göre daha uygun olduğunu göstermektedir. Biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar yüzeylerinde piroliz işlemi ile birlikte gözenekliliğin arttığı ve bunun da adsorpsiyon kapasitesini artırdığı söylenebilir. Ayrıca, metal yüklü adsorbanlarda yüzey gözenekliliğinin artmasının yanı sıra, metal yüklenmesi ile yüzey alanında da bir artış sağlandığı ve bu durumun adsorplama kapasitesini daha da artırdığı gözlemlenmiştir.

Metal yüklemesi, adsorban yüzeyinde daha fazla aktif bağlanma noktası oluşturarak MB moleküllerinin adsorpsiyonunu desteklemiştir. Bu bulgu, metal yüklü adsorbanların, diğer adsorban türlerine kıyasla daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasının bir açıklamasıdır.

Sonuç olarak, pH optimizasyonu ve adsorban türlerinin yüzey özellikleri, MB giderimi verimliliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Biyoçar ve kompozit adsorbanların, biyokütle adsorbanlarına kıyasla daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve metal yüklemesi gibi modifikasyonların adsorpsiyon verimliliğini artırdığı belirlenmiştir. Bu bulgular, MB gibi kirleticilerin giderilmesi için adsorban materyallerinin seçimi ve tasarımında önemli bir yönü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.23. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

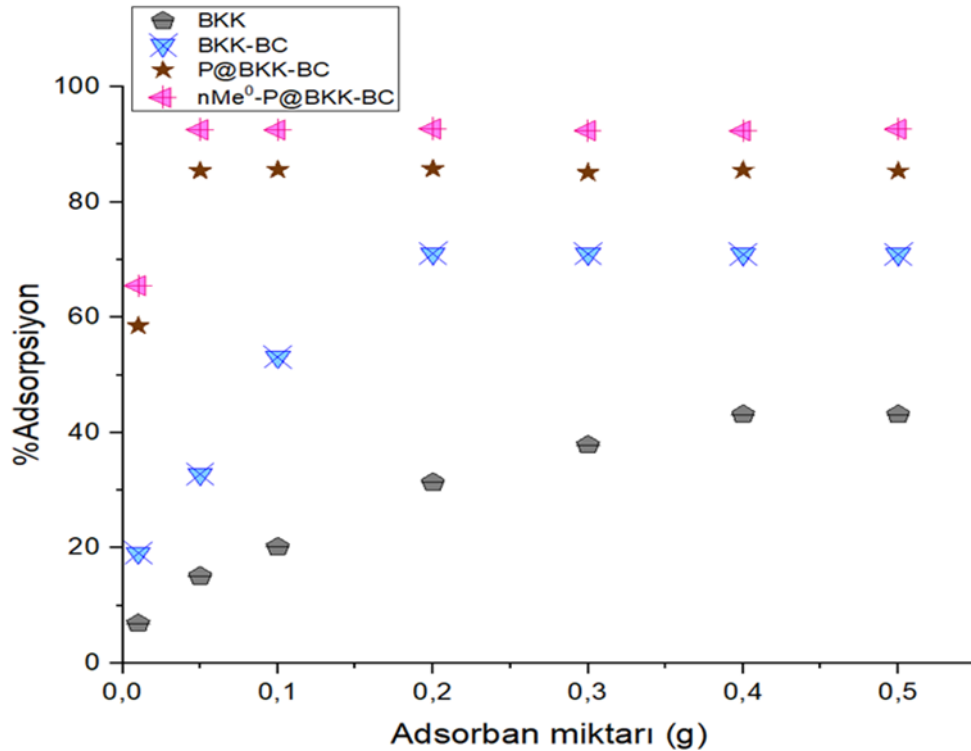
Sentezlenen adsorbanlarla, MB boyar maddesini sulu ortamdan gideriminde pH optimizasyonu sonuçları Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri

| Adsorban   | BKK | KK   | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|------------|-----|------|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Optimum pH | 9,0 | 10,5 | 9,0    | 10,0  | 10,0     | 10,0    | 10,0                       | 10,0                      |

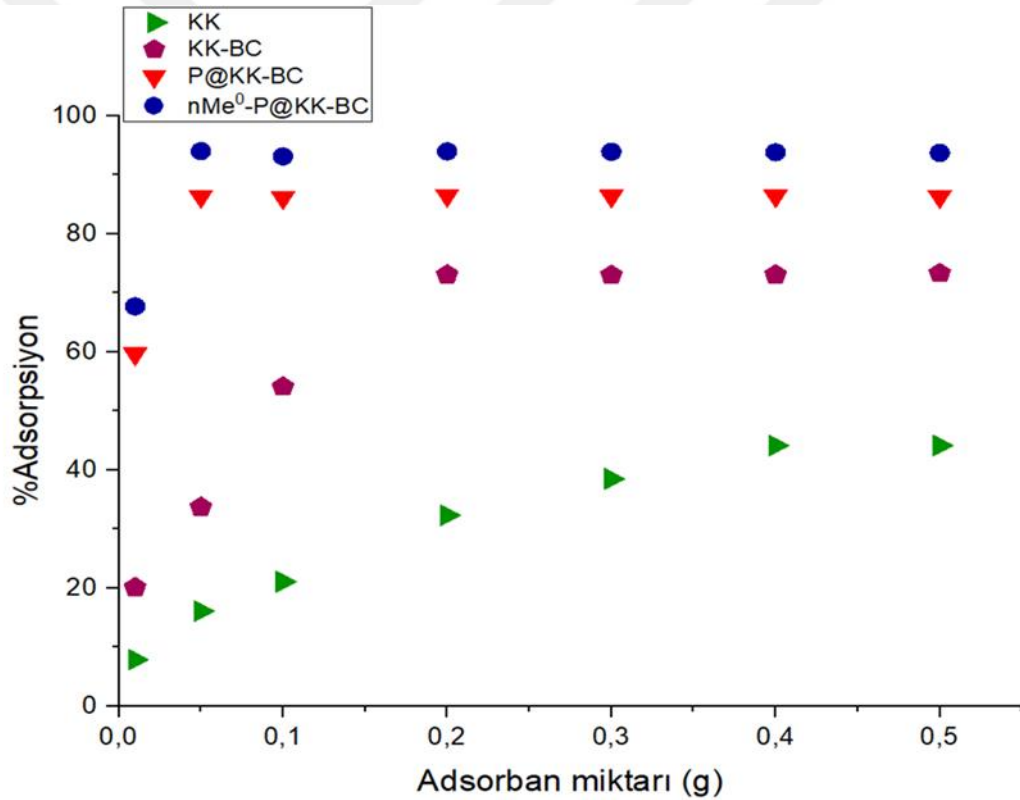
#### 4.2.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Sentezlenen adsorbanlarla MB boyar maddesi giderimi üzerine yapılan çalışmalarda, adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelenmiştir. Deneyler, Bölüm 4.2.1’de belirlenen optimum pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her iki biyokütle kaynağından türetilen adsorbanların farklı miktarlarının, MB boyar madde çözeltisindeki giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneylerde, 50 mL hacminde 50 ppm derişiminde MB çözelti hazırlanmış, bu çözelti sırasıyla 10, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg adsorban ile 120 dakika süreyle temas ettirilmiştir. Çalışma koşulları, sıcaklık 25°C’de sabit tutulmuş ve karıştırma hızı 250 rpm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, BKK biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için Şekil 4.24, KK biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için ise Şekil 4.25’te sunulmuştur.



**Şekil 4.24.** MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Şekil 4.24'te sunulan veriler değerlendirildiğinde, 50 mL boyar madde çözeltisi içerisinde biyokütle, biyoçar ve kompozit adsorbanların farklı miktarlarda kullanımıyla optimum adsorpsiyon özellikleri sergilediği görülmektedir. Adsorban miktarındaki artışın, adsorpsiyon yüzdesini doğru orantılı olarak artırdığı, ancak belirli bir seviyeden sonra adsorban miktarındaki ek artışın adsorpsiyona sınırlı düzeyde katkı sağladığı belirlenmiştir. Bu nokta, optimum adsorban miktarı olarak tanımlanmış ve 50 mL çözelti için BKK adsorbanında 0,4 g, BKK-BC için 0,2 g, P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için ise 0,05 g adsorban miktarına karşılık gelmiştir. Benzer eğilimler, Şekil 4.25'te sunulan KK kaynaklı adsorbanlar için de gözlemlenmiştir. KK kaynaklı adsorbanlarda optimum adsorban miktarları sırasıyla KK için 0,4 g, KK-BC için 0,2 g, P@KK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC için ise 0,05 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.25. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

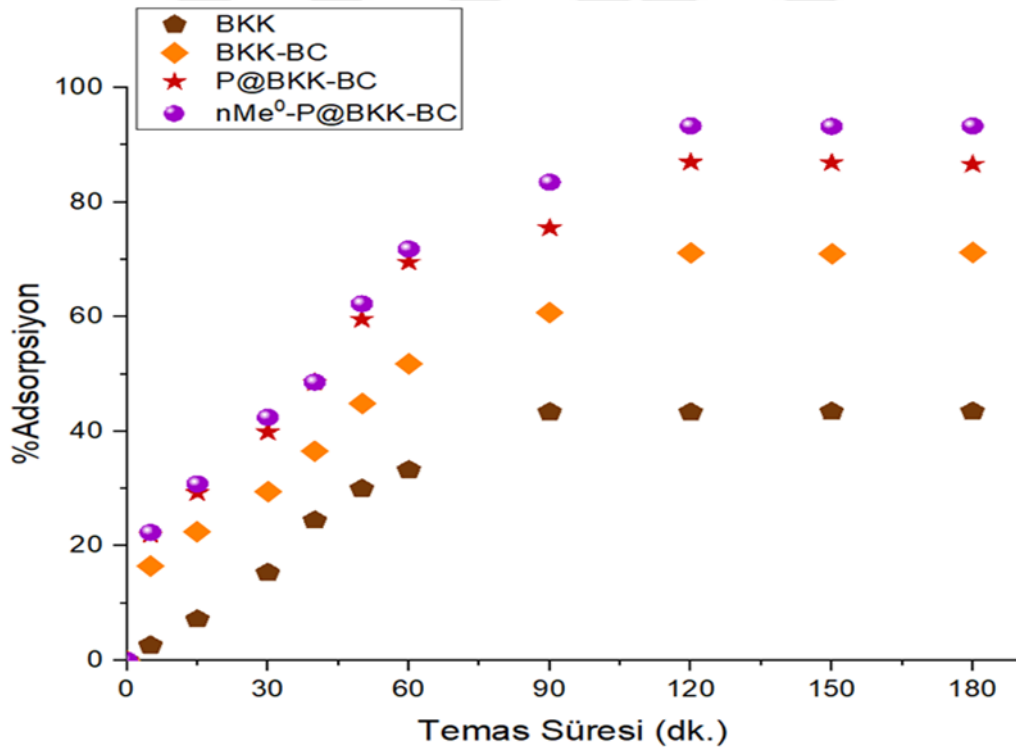
Bu çalışmada MB gideriminde adsorban dozunun tespit edilen optimum miktarları Çizelge 4.4.'de özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde adsorban dozunun biyokütle adsorbanda daha yüksek, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlarda daha düşük dozlardadır. Elde edilen bu sonuç literatürle uyumludur. (Mohan ve diğ., 2014).

**Çizelge 4.4.** Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu

| Adsorban        | BKK  | KK   | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|-----------------|------|------|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Optimum doz (g) | 0,40 | 0,40 | 0,20   | 0,20  | 0,05     | 0,05    | 0,05                       | 0,05                      |

#### 4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyona etki eden parametrelerden denge temas süresinin tespit edilmesi için yapılan deneylerin sonuçları incelenmiştir. 50 ppm başlangıç derişimindeki MB boyar maddesi daha önceden optimize edilen adsorban dozunda (Çizelge 4.4.) adsorbanlar eklenmiştir. Çözelti pH'ı her bir adsorban için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerine ayarlanmıştır. Adsorban-çözelti karışımları 5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca temas ettirilmiştir. BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği Şekil 4.26.'da verilmiştir.

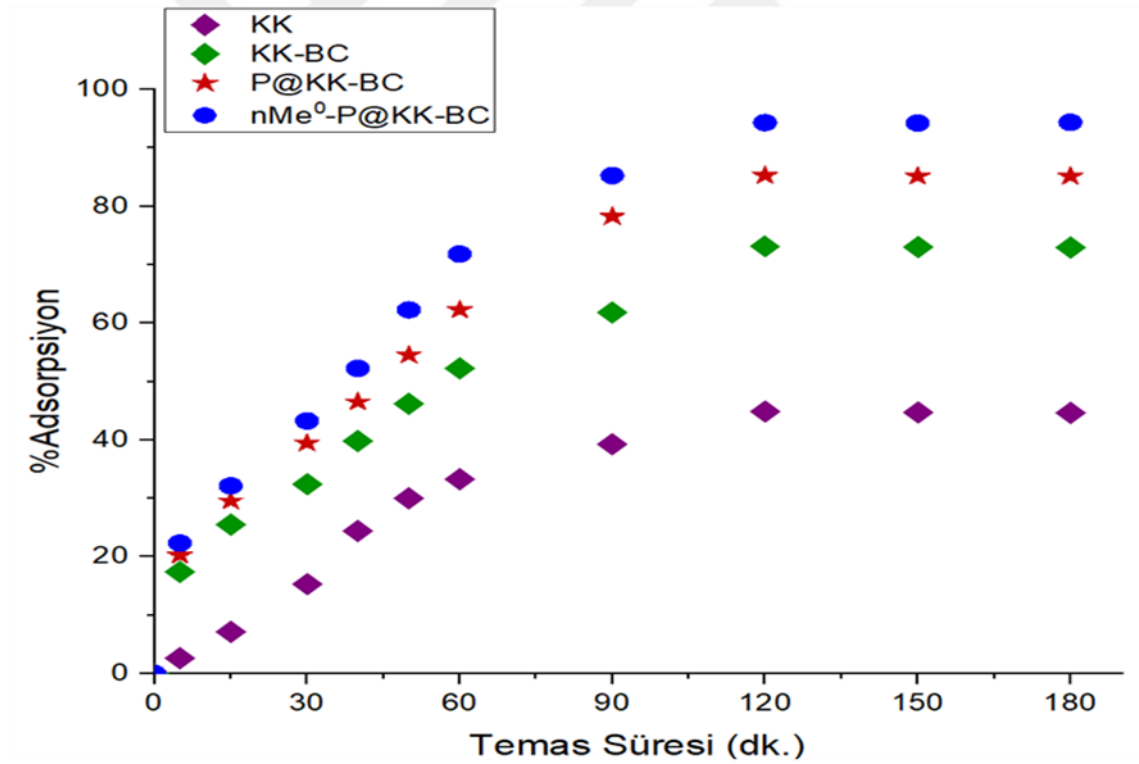


**Şekil 4.26.** MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Şekil 4.26'da sunulan verilere göre, başlangıçta düşük seviyede olan adsorpsiyon yüzdesi, zamanla artış göstermiştir. Ancak adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirli bir

süreden sonra temas süresinin uzatılması, adsorpsiyon yüzdesinde anlamlı bir değişime yol açmamıştır. Bu noktada adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin dolduğu anlaşılmaktadır. Biyokütle kaynaklı BKK adsorbanı için denge temas süresi 90 dakika olarak belirlenirken, BKK-BC biyoçar adsorbanı için 120 dakika; biyoçar kompozit adsorbanlar olan P@BKK-BC ve  $nMe^0$ -P@BKK-BC için de 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar, Şekil 4.27’de sunulan KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinden üretilmiş diğer adsorbanlar için de gözlemlenmiştir. KK, KK-BC, P@KK-BC ve  $nMe^0$ -P@KK-BC adsorbanlarının 120. dakika da denge temas süresine ulaştığı görülmektedir.

Her iki grafik değerlendirmesinde, biyokütle adsorbanların denge temas süresine ulaştığında elde edilen maksimum adsorpsiyon yüzdesinin, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlara kıyasla daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgu, biyokütle yüzey alanının biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlardan daha düşük olduğunu göstermektedir. Bölüm 4.1.3’te sunulan SEM analizleri de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.27. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

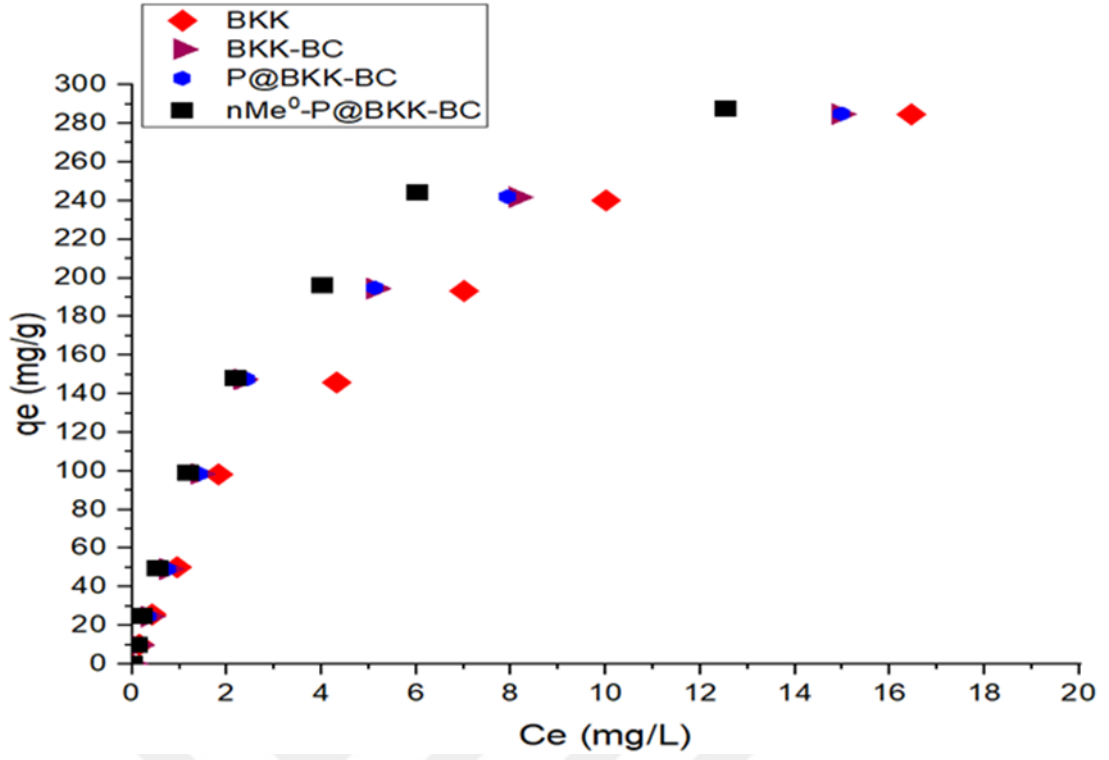
Deneylerden elde edilen verilere göre belirlenen optimum temas süreleri Çizelge 4.5’te gösterilmektedir.

**Çizelge 4. 5.** Sulu ortamdan MB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi

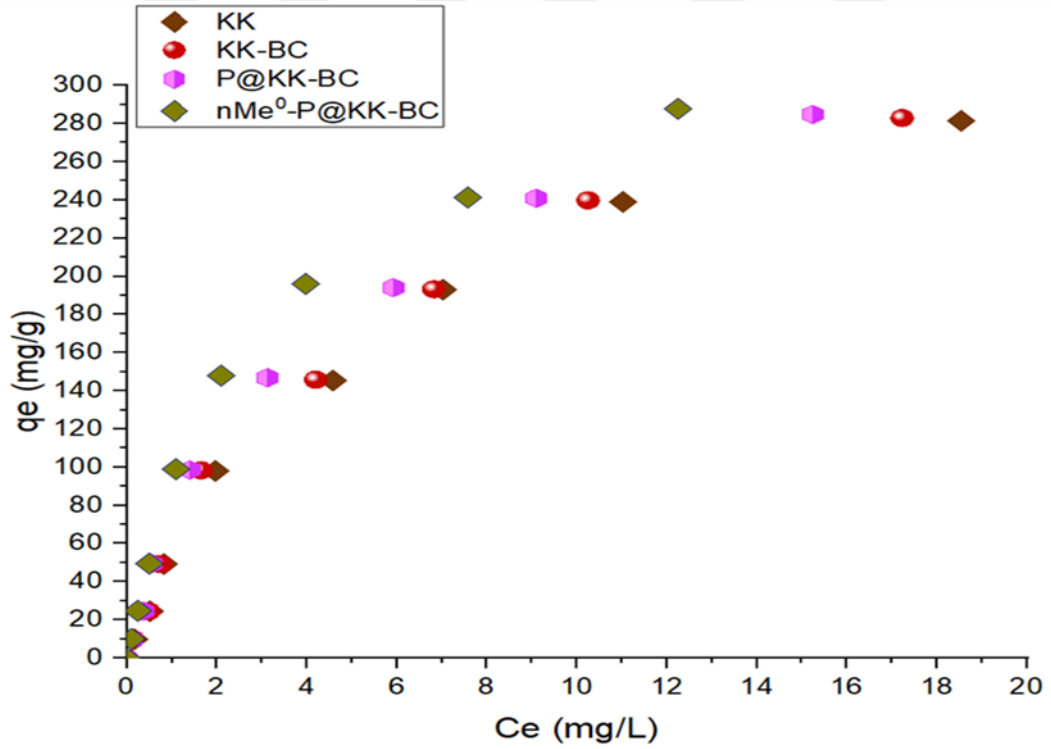
| Adsorban           | BKK | KK  | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|--------------------|-----|-----|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Temas süresi (dk.) | 90  | 120 | 120    | 120   | 120      | 120     | 120                        | 120                       |

#### 4.2.4. Başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorban dozu, pH ve temas süresi gibi temel parametrelerin belirlenmesinin ardından, başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon sürecine etkisini inceleyen deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanları için başlangıç boyar madde derişimleri 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200 ve 300 ppm olacak şekilde değiştirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneyler, pH, adsorban dozu ve temas süresinin optimum koşullarda sağlandığı sabit deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak dengede kalan boyar madde derişimine ( $C_e$ ) karşı birim adsorban başına tutulan madde miktarını ( $q_e$ ) gösteren izoterm grafikleri çizilmiştir. Adsorpsiyon davranışları Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard izoterm modelleri çerçevesinde değerlendirilmiş ve sonuçlar her bir adsorban için ayrı ayrı sınıflandırılarak sunulmuştur.



Şekil 4.28. MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 4.29. MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 incelendiğinde, BKK biyokütlesi ve bu biyokütlenin hammadde olarak kullanıldığı adsorbanlar ile KK biyokütlesi ve ondan türetilmiş adsorbanlar için MB adsorpsiyonunda, başlangıç boyar madde derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde arttığı görülmektedir. Bu artışın başlangıçta hızlı gerçekleştiği, ancak belirli bir pik değerine ulaştıktan sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, adsorbanların sınırlı sayıda aktif yüzey bölgesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Başlangıç boyar madde derişimi düşük olduğunda adsorban yüzeyinde hâlen adsorpsiyona uygun aktif bölgeler bulunurken, derişimin artmasıyla bu bölgeler zamanla doymakta ve adsorban maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır.

Dört farklı izoterm modeline ait korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerlerinin 1'e yaklaşması, ilgili modelin deneysel verilere yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır. Çalışmada adsorbanlara ait hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.6.** MB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

| Boyar Madde    | İzoterm            | İzoterm Parametreleri | BKK                | BKK-BC             | P@BKK-BC           | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC |
|----------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| METİLEN MAVİSİ | Langmuir           | $q_m$ (mg/g)          | 384,62             | 370,37             | 370,37             | 370,38                     |
|                |                    | $K_L = b$ (L/mg)      | 0,16               | 0,17               | 0,23               | 0,29                       |
|                |                    | $R^2$                 | 0,98               | 0,98               | 0,99               | 0,99                       |
|                | Freundlich         | $K_f$                 | 47,34              | 56,26              | 57,93              | 68,18                      |
|                |                    | $n$                   | 1,39               | 1,37               | 1,40               | 1,41                       |
|                |                    | $R^2$                 | 0,98               | 0,96               | 0,96               | 0,97                       |
|                | Dubinin Raduskevic | $q_m$ (mg/g) = $X_m$  | 149,66             | 160,01             | 158,6              | 170,22                     |
|                |                    | $\beta = K$           | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $9 \times 10^{-7}$         |
|                |                    | $R^2$                 | 0,80               | 0,84               | 0,85               | 0,89                       |
|                | Scatchard          | $Q_s$ (mg/g)          | 144,95             | 133,71             | 116,9              | 90,00                      |
|                |                    | $K_s$                 | 0,17               | 0,19               | 0,22               | 0,29                       |
|                |                    | $R^2$                 | 0,946              | 0,883              | 0,947              | 0,981                      |

**Çizelge 4.7.** MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

| Boyarmadde     | İzoterm             | İzoterm Parametreleri                  | KK                 | KK-BC              | P@KK-BC            | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|----------------|---------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| METİLEN MAVİSİ | Langmuir            | q <sub>m</sub> (mg/g)                  | 370,41             | 370,10             | 357,12             | 357,14                    |
|                |                     | K <sub>L</sub> = b (L/mg)              | 0,16               | 0,18               | 1,00               | 0,18                      |
|                |                     | R <sup>2</sup>                         | 0,98               | 0,98               | 0,99               | 0,99                      |
|                | Freundlich          | K <sub>f</sub>                         | 45,25              | 48,41              | 56,87              | 68,02                     |
|                |                     | n                                      | 1,41               | 1,40               | 1,47               | 1,43                      |
|                |                     | R <sup>2</sup>                         | 0,98               | 0,97               | 0,96               | 0,96                      |
|                | Dubinin Raduskevich | q <sub>m</sub> (mg/g) = X <sub>m</sub> | 148,13             | 149,06             | 159,41             | 173,22                    |
|                |                     | β = K                                  | 1x10 <sup>-7</sup> | 1x10 <sup>-7</sup> | 1x10 <sup>-7</sup> | 9x10 <sup>-7</sup>        |
|                |                     | R <sup>2</sup>                         | 0,79               | 0,79               | 0,84               | 0,89                      |
|                | Scatchard           | Q <sub>s</sub> (mg/g)                  | 153,81             | 138,19             | 102,71             | 87,00                     |
|                |                     | K <sub>s</sub>                         | 0,17               | 0,19               | 0,25               | 0,30                      |
|                |                     | R <sup>2</sup>                         | 0,91               | 0,87               | 0,90               | 0,95                      |

Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon sürecine etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalar kapsamında elde edilen veriler, dört farklı izoterm modeli (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard) çerçevesinde analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda her modelin sistem üzerindeki uyumluluğu ve adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bulgular elde edilmiştir.

Langmuir izoterm modeli açısından değerlendirildiğinde, tüm adsorban sistemlerinde yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2 > 0,98$ ) elde edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen yüzeyde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ve yüzeyin belirli sayıda eşit enerjili aktif bölgeye sahip olduğunu göstermektedir (Atasoy, 2024). Langmuir izotermi doğrultusunda hesaplanan ayırıcı faktör ( $R_L$ ) değerleri, adsorpsiyon sisteminin uygunluğunu değerlendirmede önemli bir kriter olarak kullanılmaktadır.  $R_L$  değeri, adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimini yansıtan bir parametre olup,  $0 < R_L < 1$  aralığında olması durumunda adsorpsiyonun olumlu (elverişli) olduğu kabul edilmektedir.  $R_L$ 'nin 0'a yaklaşması, adsorpsiyonun daha güçlü ve etkin gerçekleştiğini; 1'e yaklaşması ise zayıf bağlanmayı ifade eder.  $R_L$  değeri 1'den büyük olduğunda ise adsorpsiyonun uygun olmadığı kabul edilir. BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için  $R_L$  değerleri: BKK=0,11 BKK-BC=0,11 P@BKK-BC=0,08 nMe<sup>0</sup>P@BKK-BC=0,06 olarak hesaplanmıştır. KK

biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için  $R_L$  değerleri:  $KK=0,11$   $KK-BC=0,10$   $P@KK-BC=0,02$   $nMe^0-P@KK-BC=0,10$  olarak hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm modeli sonuçları adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve çok katmanlı adsorpsiyon mekanizmasının etkili olabileceğini göstermektedir.  $n>1$  değerleri, adsorbanların MB moleküllerine karşı yüksek bağlanma afinitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyonun kolay gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Bülbül, 2025). Freundlich sabitlerinin ( $K_f$ ) de yüksek çıkması, adsorbanların yüksek yüzey enerjisine sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli yorumlandığında, korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) diğer modellere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu modelin kullanımı, adsorpsiyonun fiziksel mi kimyasal mı olduğuna dair bilgi verir.  $\beta$  değerlerinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle  $nMe^0$  katkılı adsorbanlarda, fiziksel adsorpsiyona rağmen yüksek kapasite değerleri ( $X_m = 173,22$  mg/g) elde edilmiştir (Ahmad ve diğ., 2014).

Scatchard izoterm modeli incelendiğinde, özellikle  $nMe^0$  katkılı pektin kaplı adsorbanların ( $nMe^0-P@BKK-BC$  ve  $nMe^0-P@KK-BC$ ) en yüksek bağlanma sabiti ( $K_s$ ) ve korelasyon katsayısı ( $R^2>0,95$ ) değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorban yüzeyinde seçici ve güçlü bağlanma bölgelerinin varlığını ve MB moleküllerinin bu bölgelerle etkili şekilde etkileşim kurduğunu göstermektedir. Özellikle  $nMe^0-P@KK-BC$ ,  $K_s = 0,30$  ve  $R^2 = 0,95$  ile öne çıkmıştır. Bu bulgular, metal destekli kompozit adsorbanların hedef kirleticilere karşı yüksek seçicilik ve bağlanma etkinliği gösterdiğini kanıtlamaktadır (Shakoor ve diğ., 2025).

Sonuç olarak, dört izoterm modeli de sistemin adsorpsiyon davranışını anlamada önemli katkılar sağlamış; özellikle Langmuir ve Scatchard modelleri  $nMe^0$  katkılı aljinat biyoçarlarda yüksek uyum sergileyerek bu adsorbanların tek tabakalı, güçlü ve seçici bağlanma yüzeylerine sahip olduğunu kanıtlamıştır.

#### 4.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

MB boyar maddesi farklı adsorbanlar kullanılarak giderimi sürecinde adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak amacıyla yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri uygulanmıştır (Çizelge 4.8.). Her iki modelin uyumu, deneysel verilerle karşılaştırılarak korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve hesaplanan adsorplanan miktar ( $q_e$ ) değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Yalancı-birinci-derece kinetik modeli, adsorpsiyon hızının adsorpsiyon kapasitesi ile orantılı olduğunu varsaymakta ve bu model genellikle fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarını temsil etmektedir (Ho, 2010). Çalışmada elde edilen verilere göre, bazı adsorbanlar için bu modelin  $R^2$  değerleri yüksek çıkmış olsada, deneysel  $q_e$  değerleri ile teorik  $q_e$  değerleri arasında belirgin farklar gözlemlenmiştir. Bu durum, yalancı-birinci-derece modelin, sistemin kinetik davranışını tam olarak temsil edemediğini göstermektedir. Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli, adsorpsiyon hızının adsorban üzerindeki kimyasal etkileşimli aktif bölgelerin mevcudiyetine bağlı olduğunu varsaymaktadır (Ho ve McKay, 1999). Yapılan analizlerde, tüm adsorbanlar için bu modelin deneysel verilere çok iyi uyum sağladığı görülmüştür. Ayrıca, bu modele göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin, deneysel verilerle neredeyse birebir örtüştüğü tespit edilmiştir.

Bu bulgular doğrultusunda, adsorpsiyonun hız belirleyici adımının kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarına dayandığı ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelin, sistemin davranışını en iyi yansıtan model olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde benzer bulgulara sıkça rastlanmakta olup, özellikle modifiye edilmiş veya manyetik özellik kazandırılmış biyoçar temelli adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda yalancı-ikinci-derece kinetik modelin uygunluğu sıklıkla vurgulanmıştır (Chen ve diğ., 2011).

**Çizelge 4.9.** MB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler

|                           |                            | Yalancı 1. Derece Model |                     |       | Yalancı 2. Derece Model |                  |       |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|-------|-------------------------|------------------|-------|
|                           |                            | $k_1$                   | $q_e$ (cal)<br>mg/g | $R^2$ | $k_2$                   | $q_e$ (cal) mg/g | $R^2$ |
| <b>METİLEN<br/>MAVİSİ</b> | BKK                        | 0,42                    | 49,22               | 0,97  | 0,0025                  | 126,14           | 0,97  |
|                           | BKK-BC                     | 0,41                    | 48,62               | 0,98  | 0,0022                  | 125,27           | 0,98  |
|                           | P@BKK-BC                   | 0,41                    | 48,30               | 0,98  | 0,0021                  | 124,99           | 0,98  |
|                           | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | 0,40                    | 47,67               | 0,99  | 0,0020                  | 124,74           | 0,98  |
|                           | KK                         | 0,43                    | 49,28               | 0,97  | 0,0027                  | 126,36           | 0,98  |
|                           | KK-BC                      | 0,42                    | 48,72               | 0,97  | 0,0025                  | 125,34           | 0,99  |
|                           | P@KK-BC                    | 0,41                    | 48,61               | 0,98  | 0,0023                  | 125,02           | 0,99  |
|                           | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | 0,47                    | 48,70               | 0,99  | 0,0019                  | 124,7            | 0,99  |

#### 4.3. Ham Biyokütle, Biyoçar, Pektin Biyoçar ve Pektin Nanobiyoçar Adsorbanlarla Yapılan RhB Giderim Çalışmaları

RhB boyası ihtiva eden boyar madde çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi için, biyokütle, biyoçar, pektin kaplı biyoçar ve pektin kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyona etki eden parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreler pH, temas süresi, adsorban miktarı, boyar madde başlangıç derişimi ve sıcaklıktır. Kesikli kap hacmi ve karıştırma hızı tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur.

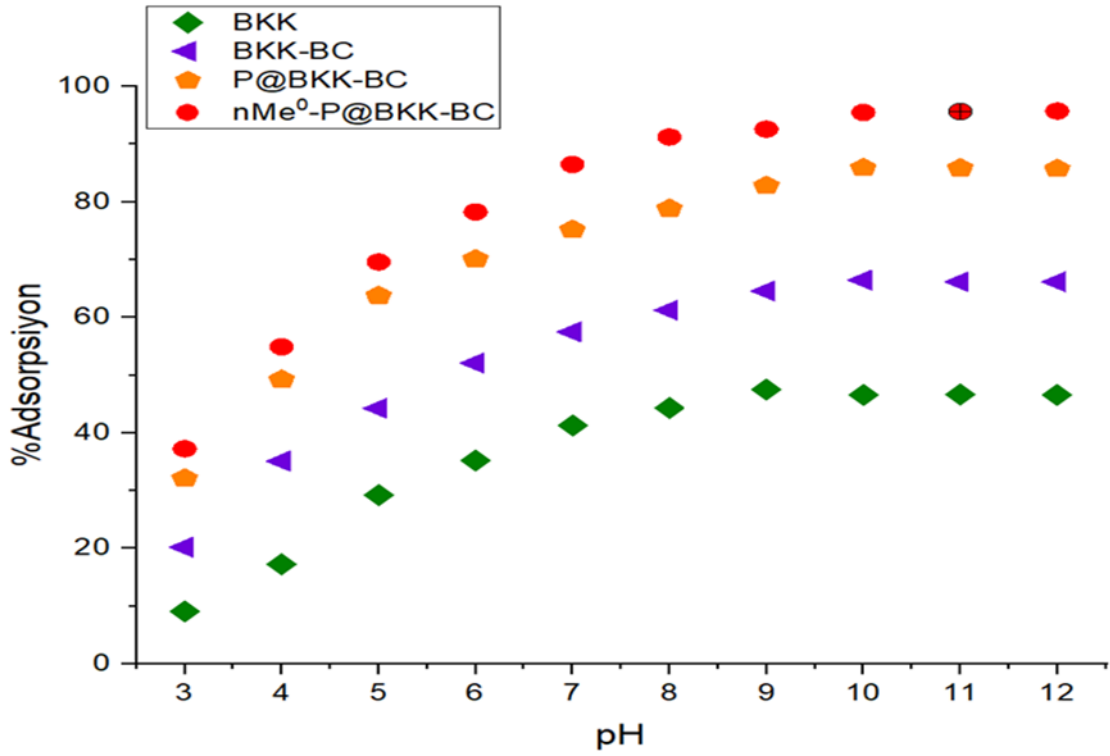
##### 4.3.1. Çözelti pH'nın adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban ve adsorbat çeşitli şekillerde etkileşime girer. Adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler ve fonksiyonel gruplar, boyar madde moleküllerindeki yüklerle etkileşime girerek adsorpsiyon işlemini gerçekleştirir. Çözeltinin başlangıç pH'ı değıştikçe bu aktif bölgelerdeki yük dengesi değışir ve buna bağılı olarak adsorplama yüzdesi çözeltinin pH değerinden önemli ölçüde etkilenir. Sulu ortamdaki RhB boyar madde biyokütle, biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanlarla gideriminde adsorpsiyon yüzdesine çözelti pH'nın etkisi incelenmiştir. Yapılan

alışmalar sonuncunda, çözelti pH'ının adsorpsiyon prosesinde önemli bir etkisinin olduğu görölmüştür.

Deneylerde 50 ml hacmindeki kaplara 50 ppm derişiminde RhB boyar maddesi hazırlanmış ve her bir adsorbandan 50 mg tartılarak boyar madde çözeltilerine ayrı ayrı eklenmiştir. Temas süresi 120 dakika olacak şekilde, sürekli karıştırma ortamı manyetik karıştırıcı kullanılarak sağlanmıştır. Karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık 25°C de sabit tutulmuştur. Çözeltilerin pH değerleri 3-12 aralığında değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır. BKK biyokütlesi, bu biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen BKK-BC biyoçar adsorbanı, P@BKK-BC olarak kodlanan Pektin-biyoçar kompoziti ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC olarak kodlanan biyoçar nanokompozit adsorbanına ait pH optimizasyon deneyi sonuçları şekil 4.30.'da paylaşılmıştır.

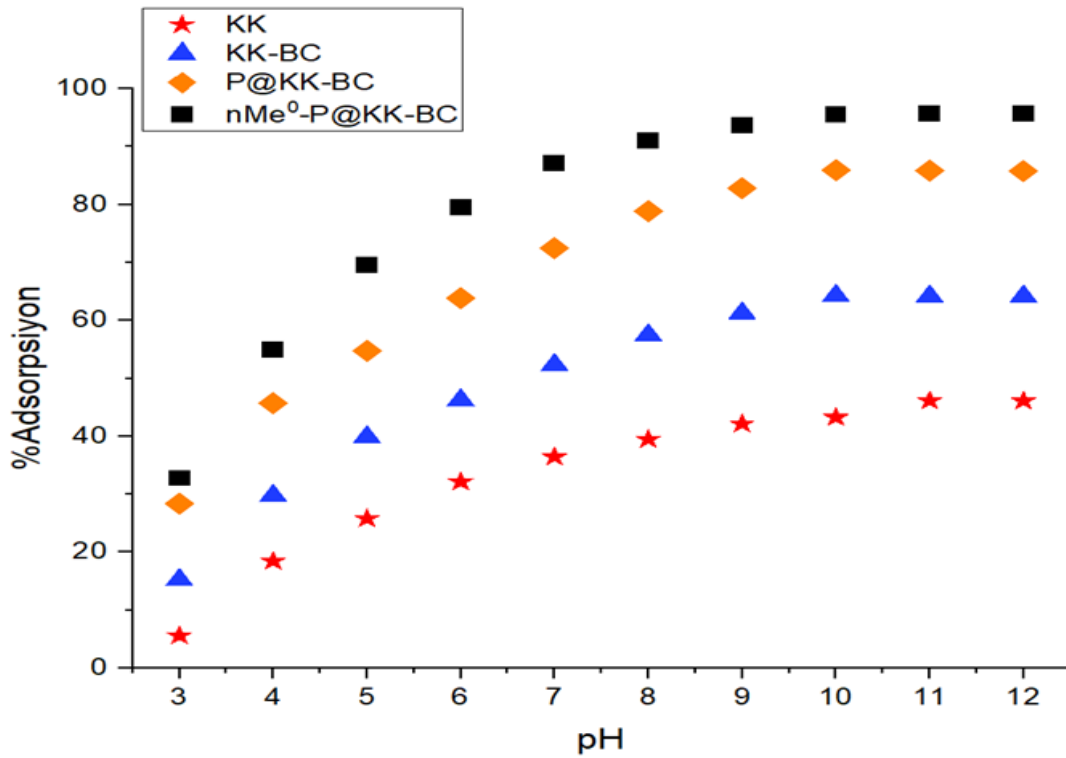
Deney sonuçlarına göre asidik pH ortamında BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanların adsorplama yüzdesi düşük olup, çözelti pH seviyesi yükseldikçe boyar madde adsorplama kapasitesi artmıştır. BKK biyokütlesinin ve BKK-BC biyoarının pH 9'da, P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC kompozitinin pH 10'da maksimum adsorplama özelliği gösterdiği görölmüştür. Biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanların bazık çözelti ortamında daha iyi adsorplama özelliği göstermesi, düşük pH değerlerinde sulu çözelti içerisindeki H<sup>+</sup> iyonlarının adsorban yüzeyindeki sınırlı bağlanma bölgelerini işgal etmesi ile açıklanabilir. Bazık pH değerlerinde negatif yüklenen adsorban yüzeyi ile pozitif yüklü RhB molekülleri arasında elektrostatik bir çekim oluşarak RhB moleküllerinin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu artmıştır. Sulu çözeltinin pH'sının arttırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalmakta ve yüzey negatif yüklü hale gelmektedir, bundan dolayı yüzey ile RhB'nin elektrostatik etkileşimi artacaktır.



Şekil 4.30. RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanların pH optimizasyonuna benzer bir sonuç, KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar ile yapılan pH çalışmalarında da görülmüş ve sonuçlar Şekil 4.31.'de verilmiştir. Sonuçlara göre biyokütle olan KK adsorbanı pH 10,5'de, biyoçar adsorban KK-BC, P@KK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC kompozitleri ise pH 10'da maksimum adsorplama özelliği göstermiştir.

Grafikler ve elde edilen sonuçlar incelendiğinde biyokütle adsorbanların, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlardan daha düşük oranda adsorplama yaptığı gözlemlenmiştir. Kompozit adsorbanlar ile biyoçar adsorbanlar karşılaştırıldığında, kompozit adsorbanlar (P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC ve P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC) genel olarak daha iyi bir RhB giderimi sağlamıştır. Bu durum, biyoçar ve biyoçar nanokompozitin yüzeyinde piroliz sonrası gözenekliliğin artması ile ilgili sonuç vermektedir. Nano-metal yüklü adsorbanlarda ise yüzey gözenekliliğin artmasına ek olarak nano-metal yüklenmesi ile yüzey alanı artışı sağlanarak en yüksek adsorplama davranışı sergilemiştir.



Şekil 4.31. RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Sentezlenen adsorbanlarla, RhB boyar maddesinin sulu ortamdan gideriminde pH optimizasyonu sonuçları Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

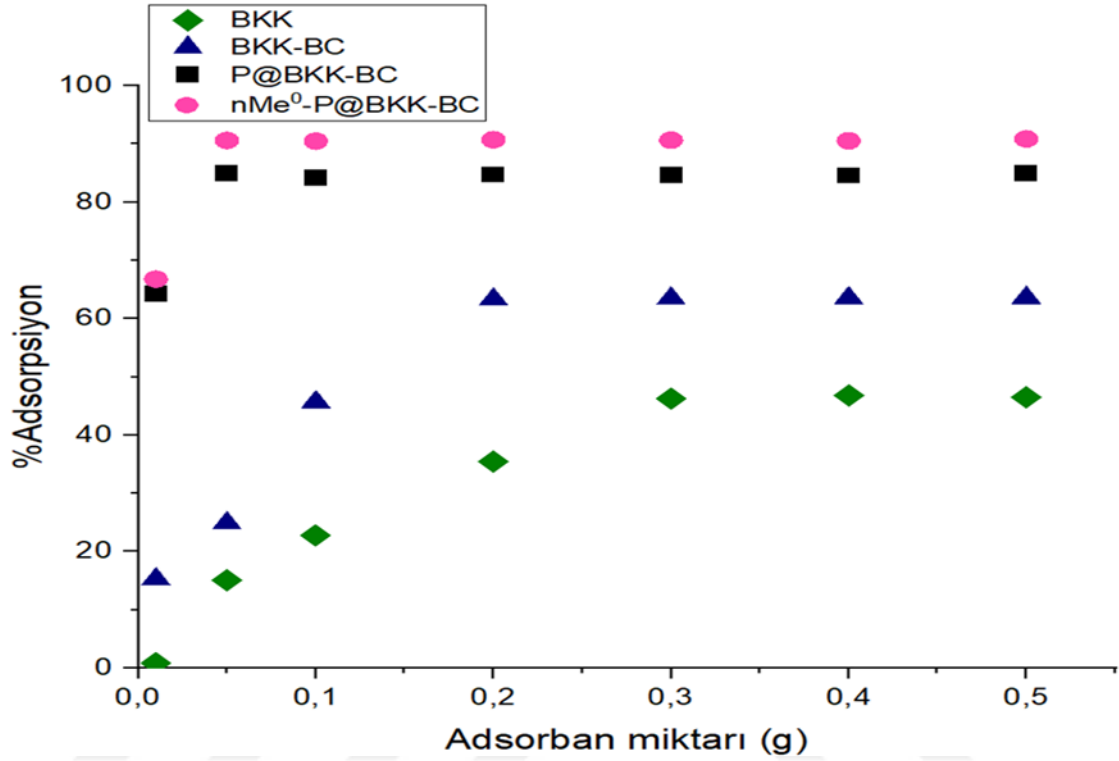
Çizelge 4.10. Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri

| Adsorban   | BKK | KK   | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|------------|-----|------|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Optimum pH | 9,0 | 10,5 | 9,0    | 10,0  | 10,0     | 10,0    | 10,0                       | 10,0                      |

#### 4.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

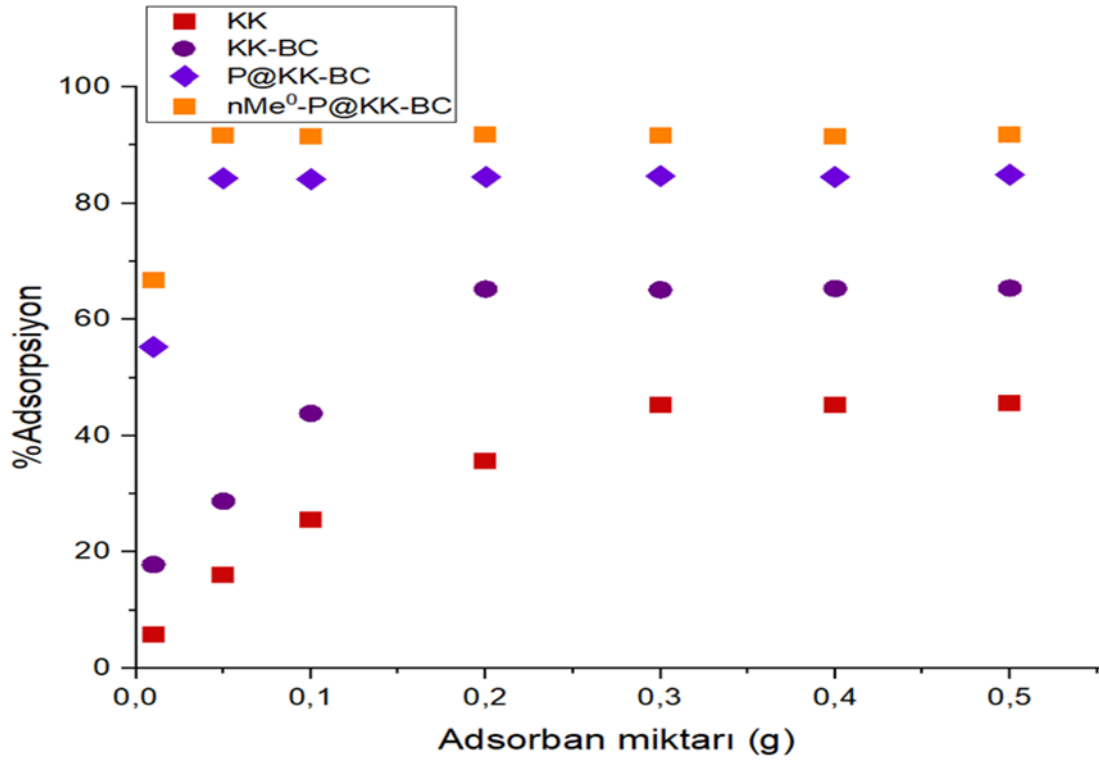
Sentezlenen adsorbanlar ile boyar madde çözeltisinden RhB boyar madde gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelenmiştir. Çözelti pH değerleri, Bölüm 4.3.1.'de tespit edilen optimum pH değerlerine getirilerek çalışılmıştır. Deneylerde 50 ml hacminde, 50 ppm derişiminde RhB çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler 10, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg adsorban miktarları ile 120 dakika boyunca temas ettirilmiştir. Sıcaklık 25°C'de, karıştırma hızı ise 250 rpm'de sabit

tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar BKK biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için Şekil 4.32.'de, KK biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için ise Şekil 4.33.'de verilmiştir.



Şekil 4.32. RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Şekil 4.32.'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, 50 ml boyar madde çözeltisi içerisinde biyokütle, biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanların farklı miktarda adsorban ile optimum adsorplama özelliği gösterdiği görülmüştür. Adsorban miktarı ile adsorplama yüzdesi doğru orantılı olarak artmış, belirli bir seviyeden sonra adsorban miktarı artışı adsorpsiyona sınırlı miktarda etki etmeye başlamıştır. Bu seviye optimum adsorban miktarı olarak belirlenmiş olup, 50 ml çözeltide BKK için 0,30 g, BKK-BC için 0,20 g, P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için 0,05 g adsorbana tekabül etmektedir. Benzer sonuçlar, Şekil 4.33.'de verilen KK kaynaklı adsorbanlar içinde elde edilmiştir. KK kaynaklı adsorbanlarda optimum adsorban miktarı; KK için 0,30 g, KK-BC için 0,20 g, P@KK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC için 0,05 g adsorban olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.33.** RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

RhB gideriminde adsorban dozunun tespit edilen optimum miktarları Çizelge 4.10.'da özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde adsorban dozunun biyokütle adsorbanda daha yüksek, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlarda daha düşük dozlardadır. Elde edilen bu sonuç literatürle uyumludur (Elgarahy ve diğ., 2021).

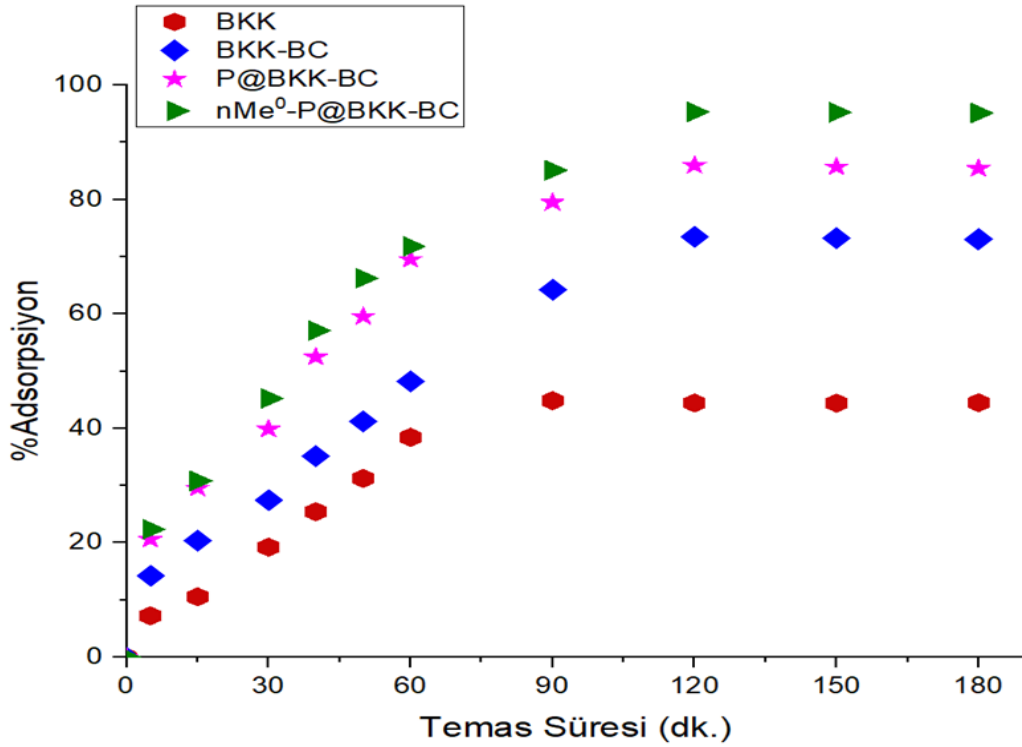
**Çizelge 4.11.** Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu

| Adsorban        | BKK  | KK   | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|-----------------|------|------|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Optimum doz (g) | 0,30 | 0,30 | 0,20   | 0,20  | 0,05     | 0,05    | 0,05                       | 0,05                      |

#### 4.3.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyona etki eden parametrelerden denge temas süresinin tespit edilmesi için yapılan deneylerin sonuçları incelenmiştir. 50 ppm başlangıç derişimindeki RhB boyar maddesi daha önceden optimize edilen adsorban dozunda (Çizelge 4.10.) adsorbanlar eklenmiştir. Çözelti pH'ı her bir adsorban için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerine ayarlanmıştır. Adsorban-çözelti karışımları 5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca temas ettirilmiştir. BKK biyokütlesi ve BKK

biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği Şekil 4.34.'de verilmiştir.

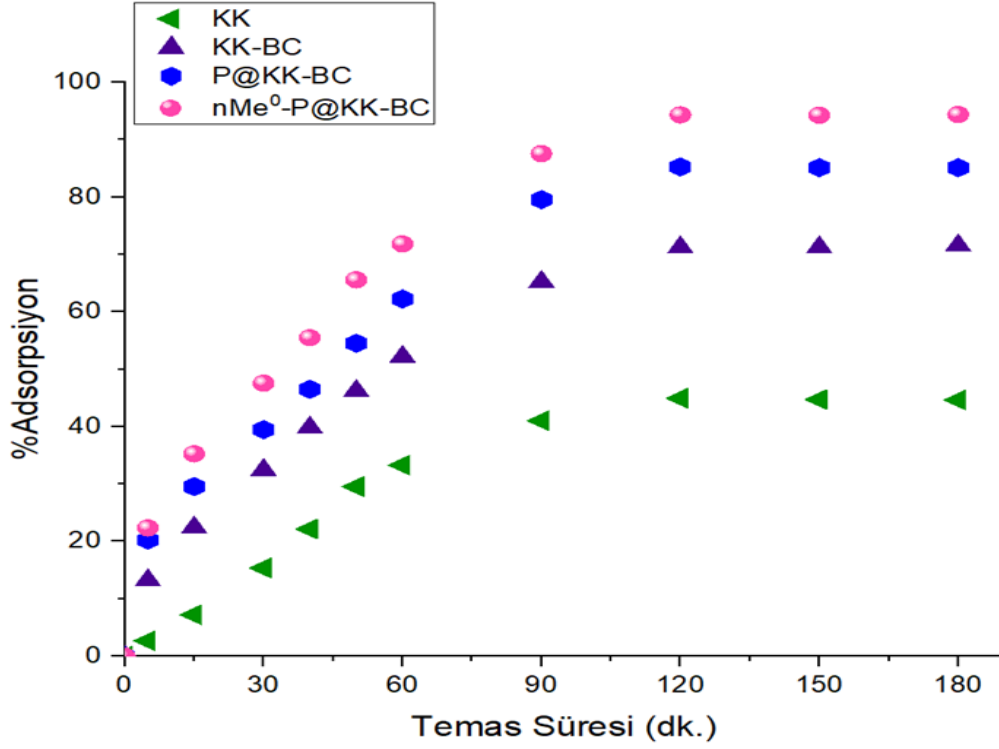


Şekil 4.34. RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Bu grafikten elde edilen sonuçlara göre başlangıçta adsorplama yüzdesi düşük olup zamanla bu yüzde artmaktadır. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirli süre aralığında temas süresi artsa da adsorpsiyon yüzdesinde anlamlı bir değişim olmamaktadır. Dengeye ulaşıldığında adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler dolmuştur. Biyokütle olan BKK adsorbanı için denge temas süresi 90 dakika, BKK-BC biyoçar adsorbanı için 120 dakika, biyoçar kompozit adsorbanlar olan P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC için süre 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için için de alınmıştır. Şekil 4.35.'de verilen sonuçlara göre KK, KK-BC, P@KK-BC, ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanları 120. dakikada denge temas süresine ulaşmıştır.

Her iki grafikten elde edilen sonuçlarda da biyokütle adsorbanların denge temas süresine ulaştıklarında ulaşılan maksimum adsorplama yüzdesi, biyoçar ve biyoçar kompozitlerden düşüktür. Bu durum biyokütle yüzey alanının biyoçar ve diğer

kompozitlerden düşük olduğu anlamına gelmektedir. Bölüm 4.1.3.'de verilen SEM analizleri de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.35. RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

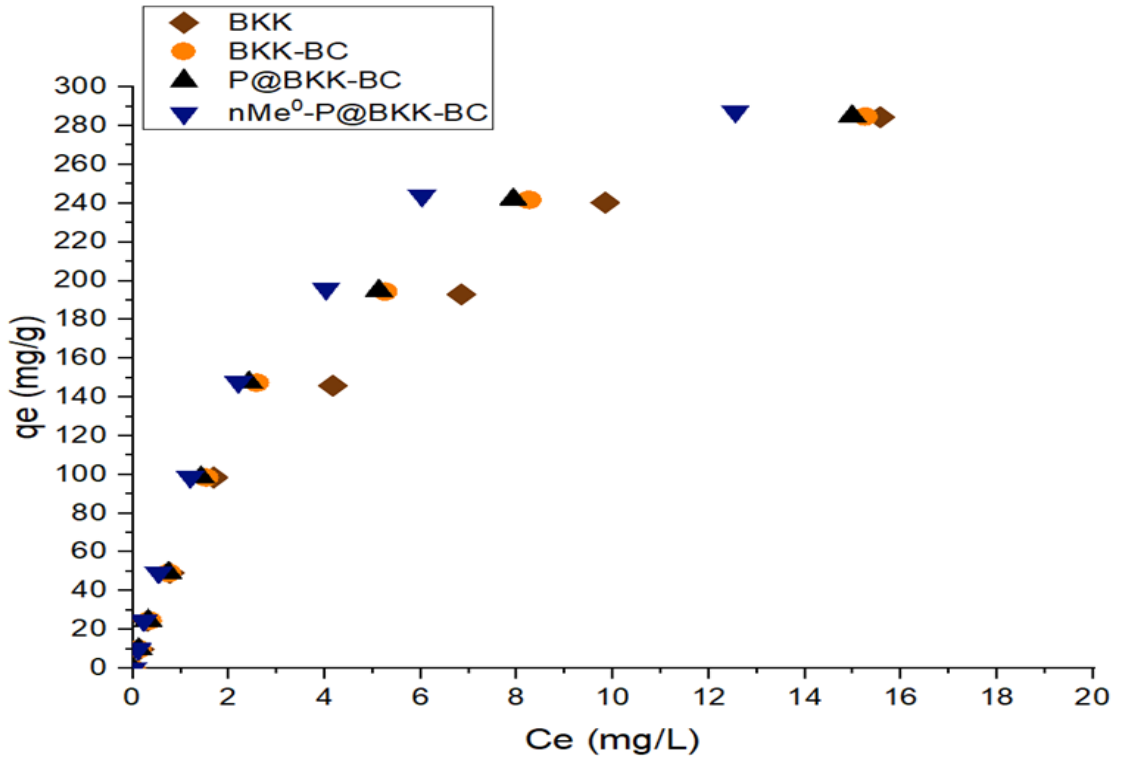
Yapılan deneylerde tespit edilen optimum temas süreleri Çizelge 4.11.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.12. Sulu ortamdan RhB boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi

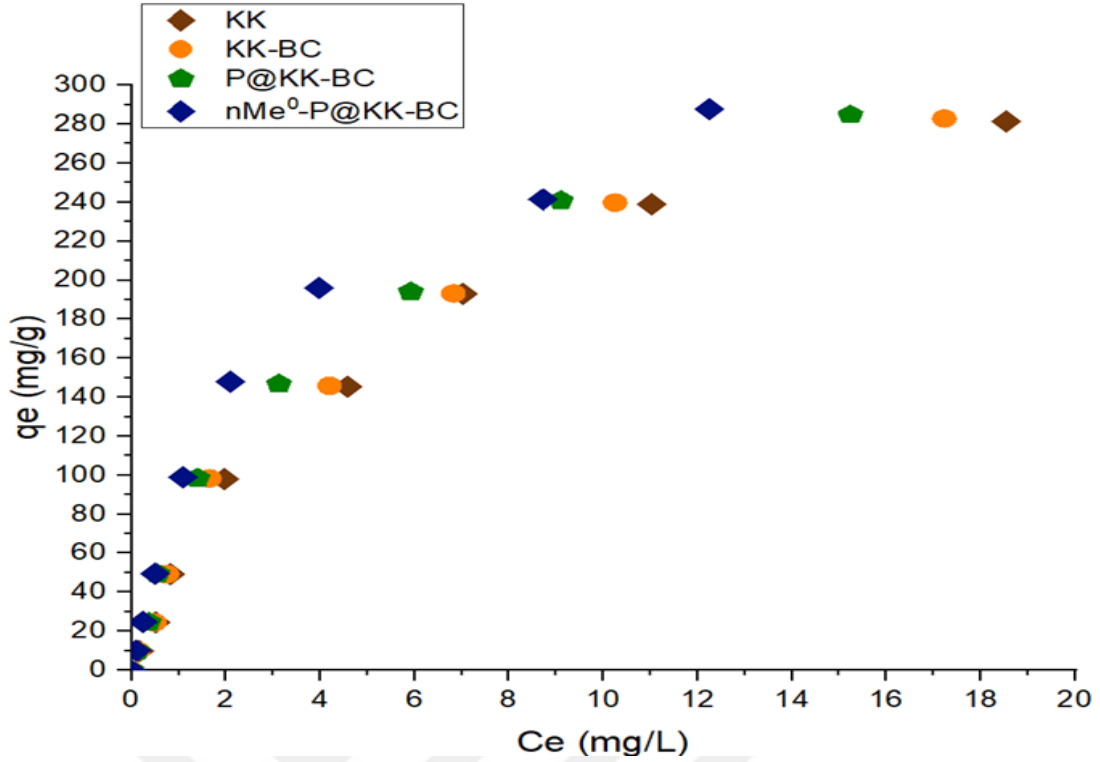
| Adsorban           | BKK | KK  | BKK-BC | KK-BC | P@BKK-BC | P@KK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|--------------------|-----|-----|--------|-------|----------|---------|----------------------------|---------------------------|
| Temas süresi (dk.) | 90  | 120 | 120    | 120   | 120      | 120     | 120                        | 120                       |

#### 4.3.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorban dozu, pH ve temas süresi gibi parametreler belirlendikten sonra boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmaların sonuçları incelenmiştir. BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC adsorbanlarının her biri için başlangıç derişimleri 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200, 300 ppm şeklinde değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde pH, adsorban dozu ve temas süresi optimum şartlar sağlanmıştır. Elde edilen veriler ile dengede kalan boyar madde derişimine ( $C_e$ ) karşı birim adsorban başına tutulan madde miktarı ( $q_e$ ) grafikleri çizilmiştir. Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard izoterm modelleri çerçevesinde değerlendirilmiş ve sonuçlar her bir adsorban için ayrı ayrı sınıflandırılarak sunulmuştur.



Şekil 4.36. RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 4.37. RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değışimi

Şekil 4.36. ve 4.37. incelendiğinde, BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için RhB adsorpsiyonunda başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bu artış başlangıçta hızlı iken, daha sonra belli bir pik değerinden sonra sabit kalmaktadır. Bu durum adsorbanın belirli sayıda aktif yüzeyinin olmasından kaynaklıdır. Boyar madde başlangıç derişim değeri düşükken adsorban yüzeyinde hala adsorplama davranışına uygun aktif bölgeler varken, derişim arttıkça bu bölgeler zamanla dolacak ve adsorban maksimum adsorplama kapasitesine ulaşacaktır. Dört ayrı izoterm için korelasyon sabiti olan  $R^2$  değeri 1'e yaklaştıkça doğrusallığa yaklaşmaktadır. Adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 4.12. ve Çizelge 4.13.' te sunulmuştur.

**Çizelge 4.13.** RhB gideriminde BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

| Boyar Madde | İzoterm             | İzoterm Parametreleri | BKK                | BKK-BC             | P@BKK-BC           | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC |
|-------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| RODAMİN B   | Langmuir            | $q_m$ (mg/g)          | 181,82             | 185,19             | 370,37             | 370,38                     |
|             |                     | $K_L = b$ (L/mg)      | 0,20               | 0,22               | 0,23               | 0,29                       |
|             |                     | $R^2$                 | 0,98               | 0,99               | 0,99               | 0,99                       |
|             | Freundlich          | $K_f$                 | 25,71              | 27,98              | 57,93              | 68,18                      |
|             |                     | $n$                   | 1,44               | 1,39               | 1,40               | 1,41                       |
|             |                     | $R^2$                 | 0,98               | 0,97               | 0,96               | 0,97                       |
|             | Dubinin Radoskevich | $q_m$ (mg/g) = $X_m$  | 80,27              | 78,44              | 158,59             | 170,24                     |
|             |                     | $\beta = K$           | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $9 \times 10^{-7}$         |
|             |                     | $R^2$                 | 0,86               | 0,83               | 0,83               | 0,88                       |
|             | Scatchard           | $Q_s$ (mg/g)          | 116,77             | 123,86             | 116,87             | 89,99                      |
|             |                     | $K_s$                 | 0,22               | 0,21               | 0,22               | 0,29                       |
|             |                     | $R^2$                 | 0,94               | 0,96               | 0,95               | 0,98                       |

**Çizelge 4.14.** RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

| Boyar Madde | İzoterm             | İzoterm Parametreleri | KK                 | KK-BC              | P@KK-BC            | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC |
|-------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| RODAMİN B   | Langmuir            | $q_m$ (mg/g)          | 370,37             | 370,06             | 357,14             | 357,14                    |
|             |                     | $K_L = b$ (L/mg)      | 0,16               | 0,18               | 1,00               | 1,00                      |
|             |                     | $R^2$                 | 0,98               | 0,98               | 0,99               | 0,99                      |
|             | Freundlich          | $K_f$                 | 45,25              | 48,41              | 56,87              | 67,38                     |
|             |                     | $n$                   | 1,40               | 1,41               | 1,45               | 1,45                      |
|             |                     | $R^2$                 | 0,97               | 0,97               | 0,96               | 0,95                      |
|             | Dubinin Radoskevich | $q_m$ (mg/g) = $X_m$  | 148,12             | 149,04             | 159,37             | 173,01                    |
|             |                     | $\beta = K$           | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | $9 \times 10^{-7}$        |
|             |                     | $R^2$                 | 0,79               | 0,79               | 0,84               | 0,89                      |
|             | Scatchard           | $Q_s$ (mg/g)          | 153,80             | 138,17             | 102,68             | 85,07                     |
|             |                     | $K_s$                 | 0,17               | 0,19               | 0,25               | 0,30                      |
|             |                     | $R^2$                 | 0,91               | 0,87               | 0,90               | 0,94                      |

RhB başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon sürecine etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalar kapsamında elde edilen veriler, dört farklı izoterm modeli (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard) çerçevesinde analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda her modelin sistem üzerindeki uyumluluğu ve adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bulgular elde edilmiştir.

Langmuir izoterm modeli açısından değerlendirildiğinde, tüm adsorban sistemlerinde yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2 > 0,98$ ) elde edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen yüzeyde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ve yüzeyin belirli sayıda eşit enerjili aktif bölgeye sahip olduğunu göstermektedir (Amdeha, 2024). Langmuir izotermi doğrultusunda hesaplanan ayırıcı faktör ( $R_L$ ) değerleri, adsorpsiyon sisteminin uygunluğunu değerlendirmede önemli bir kriter olarak kullanılmaktadır.  $R_L$  değeri, adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimini yansıtan bir parametre olup,  $0 < R_L < 1$  aralığında olması durumunda adsorpsiyonun olumlu (elverişli) olduğu kabul edilmektedir.  $R_L$ 'nin 0'a yaklaşması, adsorpsiyonun daha güçlü ve etkin gerçekleştiğini; 1'e yaklaşması ise zayıf bağlanmayı ifade eder.  $R_L$  değeri 1'den büyük olduğunda ise adsorpsiyonun uygun olmadığı kabul edilir. BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için  $R_L$  değerleri: BKK=0,09 BKK-BC=0,08 P@BKK-BC=0,08 nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC=0,06 olarak hesaplanmıştır. KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için  $R_L$  değerleri: KK=0,11 KK-BC=0,10 P@KK-BC=0,02 nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC=0,02 olarak hesaplanmıştır. Langmuir izotermi doğrultusunda hesaplanan ayırıcı faktörü ( $R_L$ ) değerleri, tüm adsorbanlar için  $0 < R_L < 1$  aralığında bulunmuş, bu da sistemin fiziksel adsorpsiyon açısından uygun ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Özellikle nano-demir katkılı pektin kompozit adsorbanlarda (nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC),  $R_L$  değerinin yüksekliği nedeniyle  $R_L$  değeri oldukça düşük hesaplanmıştır ( $R_L = 0,02-0,06$ ). Bu durum, söz konusu adsorbanların boyar madde ile yüksek afiniteye sahip olduğunu ve Langmuir izoterm modeline göre etkin bağlanma potansiyeli sunduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm modeli sonuçları da adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve çok katmanlı adsorpsiyon mekanizmasının etkili olabileceğini göstermektedir.  $n > 1$  değerleri, adsorbanların RhB moleküllerine karşı yüksek bağlanma afinitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyonun kolay gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Bülbül, 2025). Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli yorumlandığında, korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) diğer modellere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu modelin kullanımı, adsorpsiyonun fiziksel mi kimyasal mı olduğuna dair bilgi verir.  $\beta$  değerlerinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle nMe<sup>0</sup> katkılı adsorbanlarda, fiziksel adsorpsiyona rağmen yüksek kapasite değerleri ( $X_m=173,01$

mg/g) elde edilmiştir (Ahmad ve diğ., 2014). Scatchard izoterm modeli incelendiğinde, özellikle  $nMe^0$  katkılı pektin kaplı adsorbanların ( $nMe^0-P@BKK-BC$  ve  $nMe^0-P@KK-BC$ ) en yüksek bağlanma sabiti ( $K_s$ ) ve korelasyon katsayısı ( $R^2>0,94$ ) değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorban yüzeyinde seçici ve güçlü bağlanma bölgelerinin varlığını ve RhB moleküllerinin bu bölgelerle etkili şekilde etkileşim kurduğunu göstermektedir. Bu bulgular, metal destekli kompozit adsorbanların hedef kirleticilere karşı yüksek seçicilik ve bağlanma etkinliği gösterdiğini kanıtlamaktadır (Shakoor ve diğ., 2025).

Sonuç olarak; başlangıç boyar madde derişiminin artırılması, belirli bir limite kadar adsorpsiyon verimliliğini artırmakta, bu limitin ötesinde ise yüzeyin doyuma ulaşması nedeniyle kapasite sabitlenmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun konsantrasyona bağımlı fakat sınırlı bir kapasiteye sahip olduğu gerçeğini doğrulamaktadır.

#### 4.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

RhB boyar maddesinin giderimine yönelik yürütülen adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon mekanizmasının kinetik davranışı hem yalancı-birinci-derece hem de yalancı-ikinci-derece kinetik modeller çerçevesinde incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, tüm adsorbanlar için yalancı-ikinci-derece kinetik modelinin, yalancı-birinci-derece modele kıyasla daha yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.15.). Yalancı-birinci-derece model, adsorpsiyon sürecinin fiziksel etkileşimlerle sınırlı olduğu sistemler için daha uygun kabul edilirken, yalancı-ikinci-derece model, kimyasal adsorpsiyonun (örneğin elektron paylaşımı veya değişimi gibi kemo-fiziksel bağlanmaların) baskın olduğunu ve adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısına bağılı olduğunu ifade eder (Ho, 2010).

Bu bağlamda, RhB boyar madde gideriminde yalancı-ikinci-derece modelinin daha yüksek uyum göstermesi, adsorpsiyon sürecinde kimyasal etkileşimlerin (örneğin yüzey fonksiyonel gruplarıyla kompleksleşme, redoks etkileşimleri ve elektrostatik çekimler) ön planda olduğunu göstermektedir. Ayrıca hesaplanan teorik denge kapasitesi değerleri ( $q_{e,cal}$ ) ile deneysel değerlere olan yakınlık da bu modelin geçerliliğini desteklemektedir.

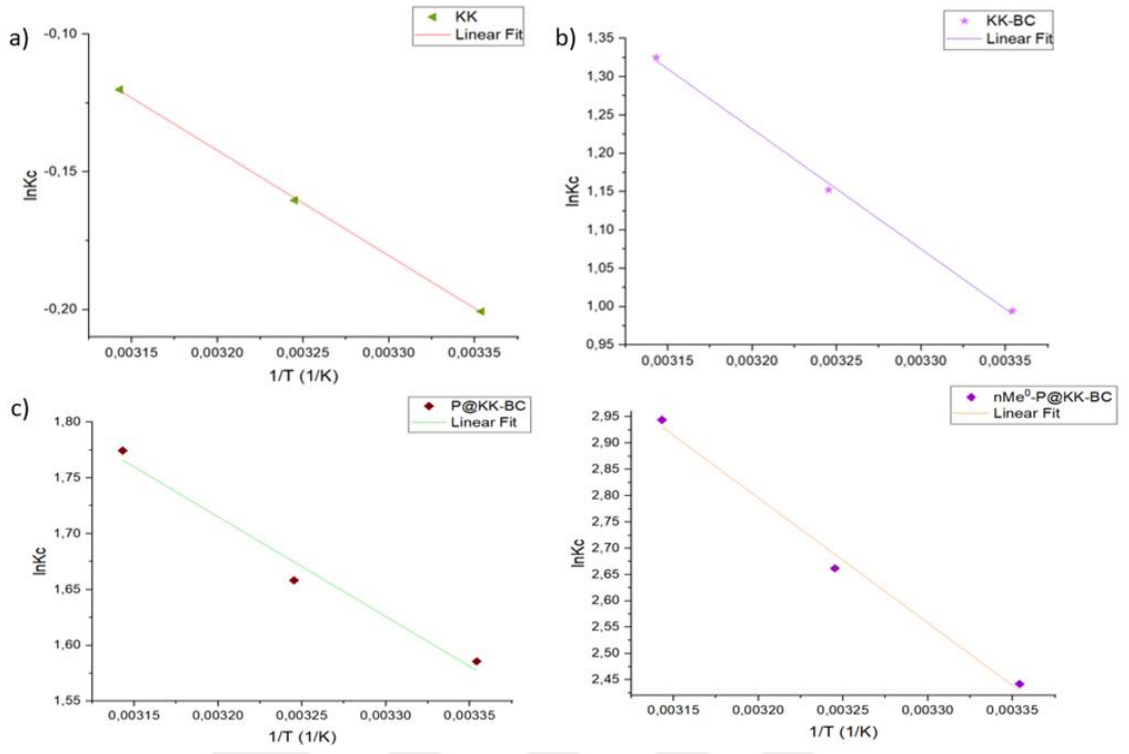
$n\text{Me}^0$  katkılı nanokompozit adsorbanlar (örneğin  $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$ ) en yüksek  $R^2$  değerlerini vererek, yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve gözenek yapısının RhB molekülleriyle yüksek düzeyde etkileşime girdiğini ve kinetik anlamda etkili bir adsorban davranışı sergilediğini ortaya koymuştur.

**Çizelge 4.16.** RhB gideriminde KK biyokütlesi ve KK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, BKK biyokütlesi ve BKK biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler

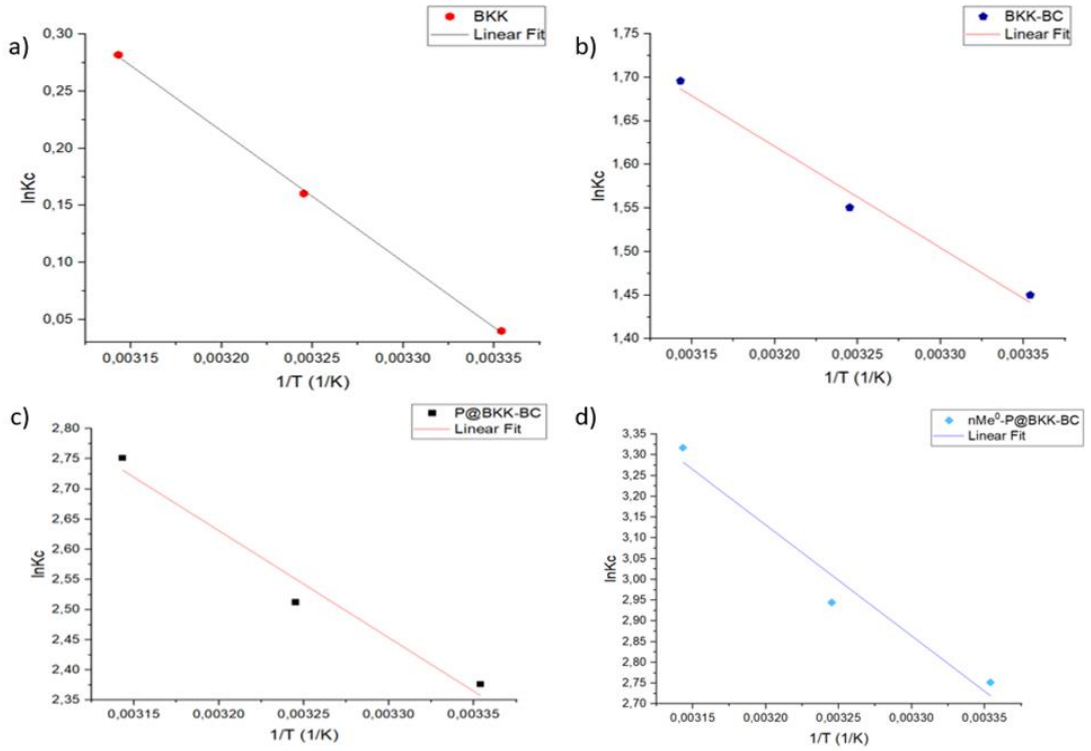
|           |                                | Yalancı 1.Derece Model |                  |       | Yalancı 2.Derece Model |                  |       |
|-----------|--------------------------------|------------------------|------------------|-------|------------------------|------------------|-------|
|           |                                | $k_1$                  | $q_e$ (cal) mg/g | $R^2$ | $k_2$                  | $q_e$ (cal) mg/g | $R^2$ |
| RODAMİN B | BKK                            | 0,43                   | 49,13            | 0,97  | 0,0027                 | 127,13           | 0,98  |
|           | BKK-BC                         | 0,42                   | 48,73            | 0,98  | 0,0025                 | 126,26           | 0,98  |
|           | P@BKK-BC                       | 0,42                   | 48,10            | 0,97  | 0,0022                 | 125,98           | 0,99  |
|           | $n\text{Me}^0\text{-P@BKK-BC}$ | 0,40                   | 47,87            | 0,99  | 0,0021                 | 125,73           | 0,99  |
|           | KK                             | 0,44                   | 49,53            | 0,97  | 0,0029                 | 127,35           | 0,98  |
|           | KK-BC                          | 0,43                   | 48,81            | 0,96  | 0,0027                 | 126,33           | 0,98  |
|           | P@KK-BC                        | 0,42                   | 48,71            | 0,98  | 0,0024                 | 126,01           | 0,98  |
|           | $n\text{Me}^0\text{-P@KK-BC}$  | 0,41                   | 48,70            | 0,99  | 0,0022                 | 125,75           | 0,99  |

#### 4.4. Adsorpsiyon Verimine Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar

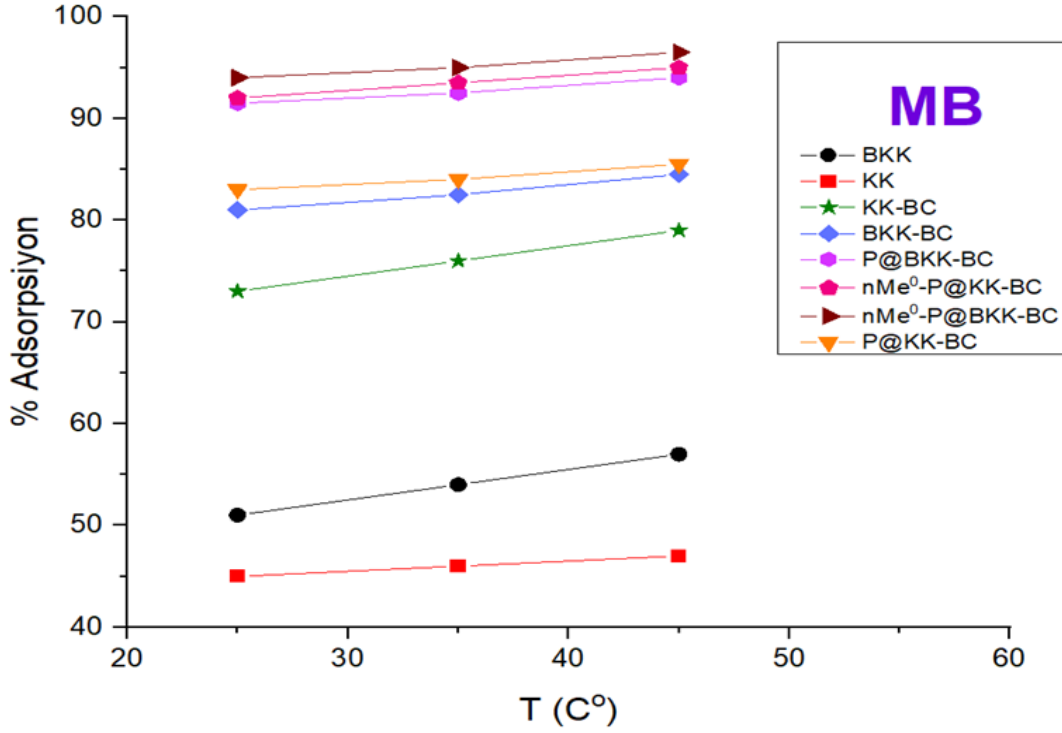
Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini belirlemek ve termodinamik hesaplamaları yapmak amacıyla, 25°C, 35°C ve 45°C'de deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38 - Şekil 4.43). Bu deneyler boyunca, her bir adsorban için daha önceden saptanan optimum koşullar korunmuş ve MB ile RhB giderimine ait Van't Hoff grafikleri sunulmuştur (Şekil 4.38, Şekil 4.39).



Şekil 4.38. MB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KK b) KK-BC c) P@KK-BC d) nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC



Şekil 4.39. MB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) BKK b) BKK-BC c) P@BKK-BC d) nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC



Şekil 4.40. MB gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği

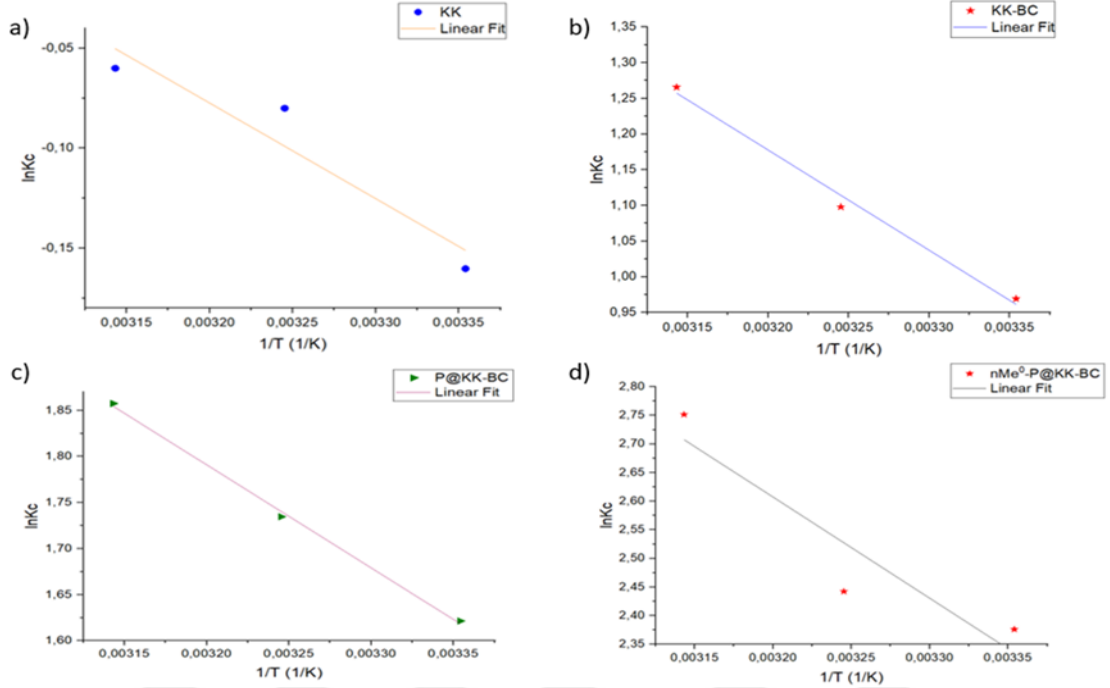
Şekil 4.40'ta görüldüğü üzere, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon yüzdesinde kısmi bir yükselme gözlenmiştir; ancak bu artışın istatistiksel olarak anlamlı düzeye ulaşmaması, sistemin sıcaklık değişimlerine karşı sınırlı bir duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin büyük ölçüde fiziksel etkileşimlere dayandığını ve sürecin endotermik karakterde olmadığını düşündürmektedir. Dolayısıyla, sistem sıcaklığının artırılmasıyla sağlanacak adsorpsiyon artışı, enerji maliyetlerindeki yükseliş göz önüne alındığında pratik açıdan avantaj sağlamamaktadır.

Bu bağlamda, sentezlenen adsorbanların MB gideriminde optimum adsorpsiyon verimini 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu sıcaklık, hem adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin etkinliğini koruması hem de moleküler etkileşimlerin dengede kalması açısından uygun bir koşul sunmaktadır.

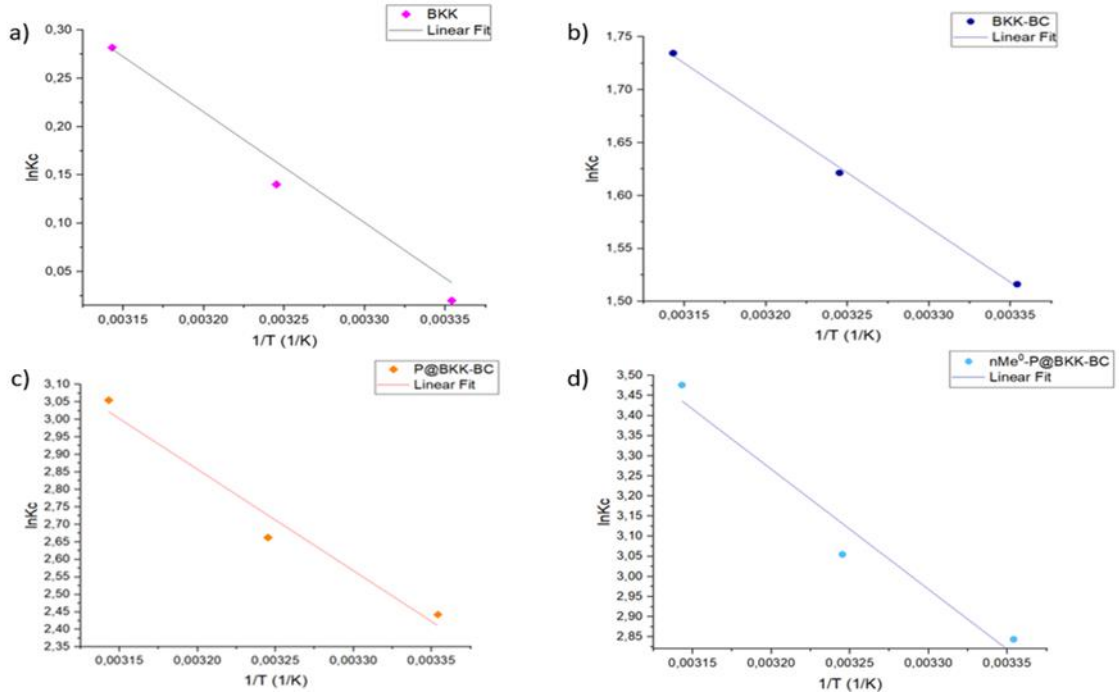
Ayrıca, Van't Hoff grafikleri üzerinden hesaplanan entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri, adsorpsiyonun spontane nitelikte olduğunu ve sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon eğiliminin önemli bir değişim göstermediğini ortaya koymuştur. Elde edilen bu termodinamik parametreler Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Benzer şekilde, RhB boyar maddesi için yapılan sıcaklık çalışmaları da aynı eğilimi sergilemiş; Van't Hoff grafikleri ile sıcaklığa bağlı adsorpsiyon yüzdesi

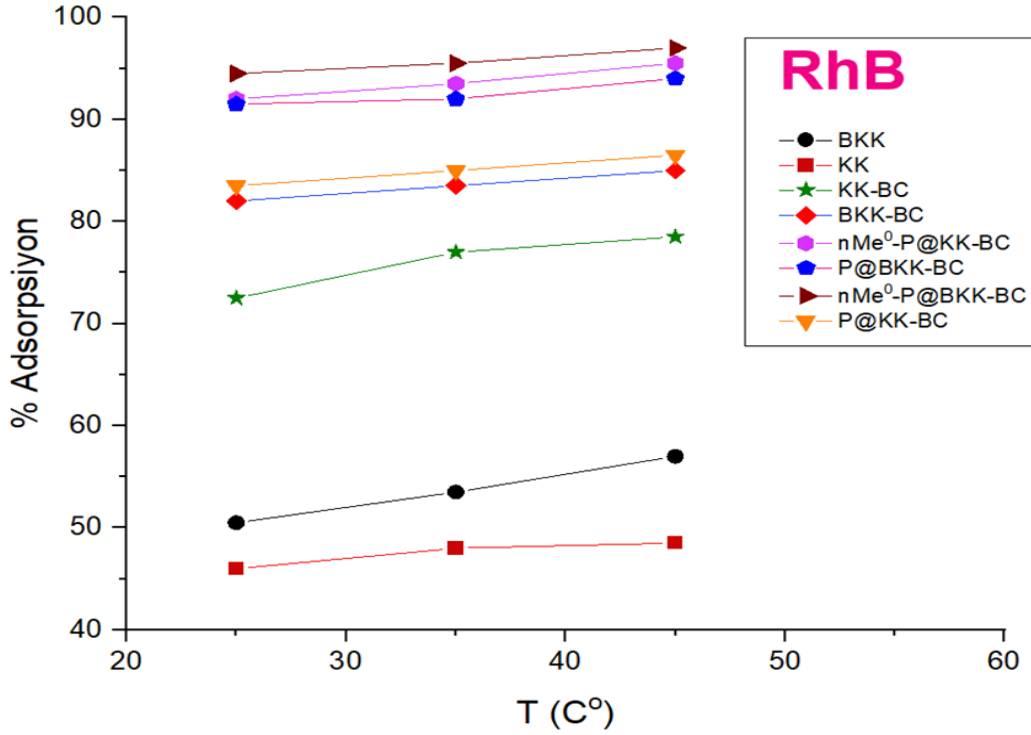
değişimlerinin, sürecin benzer termodinamik özellikler taşıdığını doğruladığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen adsorbanların her iki boyar madde için de oda sıcaklığında yüksek performansla çalışabileceğini göstermektedir (Şekil 4.41, Şekil 4.42).



Şekil 4.41. RhB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KK b) KK-BC c) P@KK-BC d) nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC



Şekil 4.42. RhB gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) BKK b) BKK-BC c) P@BKK-BC d) nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC



Şekil 4.43. RhB gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği

RhB adsorpsiyonunda da MB adsorpsiyonuna benzer şekilde sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon yüzdesinde bir miktar yükselme gözlenmiş, ancak bu artışın anlamlı düzeyde olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.43). Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin değerlendirilmesi, termodinamik parametrelerin incelenmesi ile mümkün olmaktadır. İlgili parametreler, Eşitlik (1.8) ve (1.9) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.15’de sunulmuştur. Gibbs serbest enerji değişim değerlerinin negatif bulunması, söz konusu adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.17. Termodinamik parametreler

| Adsorbat | Adsorban                   | $\Delta H^0$<br>(kJ/mol) | $\Delta S^0$<br>(kJ/mol.K) | $\Delta G^0$<br>(kJ/mol) |              |              |
|----------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|--------------|
|          |                            |                          |                            | (T=298<br>K)             | (T=308<br>K) | (T=318<br>K) |
| MB       | KK                         | 3,17                     | 0,00898                    | -0,50                    | -0,41        | -0,32        |
|          | KK-BC                      | 13,00                    | 0,05190                    | -2,47                    | -2,95        | -3,50        |
|          | P@KK-BC                    | 7,42                     | 0,03800                    | -3,93                    | -4,25        | -4,69        |
|          | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | 19,77                    | 0,08650                    | -6,05                    | -6,83        | -7,79        |
|          | BKK                        | 9,53                     | 0,03230                    | -0,10                    | -0,41        | -0,75        |
|          | BKK-BC                     | 9,67                     | 0,04440                    | -3,59                    | -3,97        | -4,49        |
|          | P@BKK-BC                   | 14,75                    | 0,06910                    | -5,89                    | -6,44        | -7,28        |
|          | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | 22,21                    | 0,09710                    | -6,82                    | -7,54        | -8,77        |
| RhB      | KK                         | 3,98                     | 0,01209                    | 0,40                     | 0,21         | 0,16         |
|          | KK-BC                      | 10,04                    | 0,04112                    | -2,15                    | -2,32        | -2,48        |
|          | P@KK-BC                    | 9,29                     | 0,04460                    | -4,02                    | -4,44        | -4,91        |
|          | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | 14,69                    | 0,06868                    | -5,89                    | -6,26        | -7,28        |
|          | BKK                        | 10,31                    | 0,03470                    | -0,05                    | -0,36        | -0,75        |
|          | BKK-BC                     | 8,60                     | 0,04140                    | -3,76                    | -4,15        | -4,59        |
|          | P@BKK-BC                   | 24,08                    | 0,10080                    | -6,05                    | -6,83        | -8,08        |
|          | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | 24,83                    | 0,1066                     | -7,05                    | -7,83        | -9,19        |

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, doğal kaynaklı adsorbanlardan BKK, KK, BKK-BC, KK-BC, P@BKK-BC, P@KK-BC, nMe<sup>0</sup>-P@BKK-BC ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC olmak üzere toplam sekiz adsorban sentezlenmiştir. Bu adsorbanlar ile sulu ortamdan MB ve RhB boyar maddelerin sulu ortamdan giderimi için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon modelleri ve adsorpsiyona etki eden parametreler, pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörleri incelenmiştir. Her bir adsorban için optimum koşulları belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- SEM, EDX, XRD VE FT-IR analizleri kullanılarak, adsorbanların kimyasal bileşimi ve yüzey morfolojileri detaylı bir şekilde incelenmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. SEM analizleri sonucunda, biyokütle ve biyoçar adsorbanlarının yüzey morfolojileri karşılaştırılmıştır. Piroliz işleminin, biyokütle yüzeyinde yapısal değişiklikler meydana getirerek daha gözenekli bir biyoçar yapısının oluşmasını sağladığı gözlemlenmiştir. Bu durum, biyoçarın artan yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde adsorpsiyon kapasitesinin iyileştiğini göstermektedir.
- Elemental analizler, biyoçar nanokompozit adsorbanlarında katkı olarak eklenen nanodemir parçacıklarının varlığını ortaya koymuştur. Yapılan SEM analizleri bu nanoparçacıkların adsorban yüzeylerinde ve gözenek yapılarında bulunduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir.
- Adsorpsiyon deneylerinde boyar madde adsorpsiyonunun, çözeltinin pH değeriyle olan ilişkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan incelemeler, tüm adsorbanların hem MB hem de RhB gideriminde pH 9-11 aralığında ve bazik ortamda yüksek adsorpsiyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Asidik pH koşullarında ise adsorpsiyon verimi belirgin bir şekilde daha az olmuştur.
- Adsorban dozunun optimizasyonu üzerine yapılan denge çalışmaları, biyokütle adsorbanlarının biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanlara kıyasla daha yüksek dozlarda kullanılması durumunda daha etkili olabileceğini ortaya koymuştur. En düşük optimum doz ise biyoçar nano-kompozit adsorbanlarının boyar madde

giderimi deneylerinde gözlemlenmiştir. KK ve BKK adsorbanları için optimum dozlar, MB ve RhB için sırasıyla 0,4 g ve 0,3 g'dır. Biyoçar adsorbanları (KK-BC ve BKK-BC), her iki boyar maddede de optimum doz olarak 0,2 g'da en yüksek verimi sağlamaktadır. Biyoçar kompozitler (P@BKK-BC ve P@KK-BC) için 0,05 g iken biyoçar nanokompozitleri ( $nMe^0$ -P@BKK-BC ve  $nMe^0$ -P@KK-BC) için 0,05 g dozunda yüksek adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir.

- Adsorban-boyar madde temas süresinin optimizasyonuna yönelik yapılan çalışmalar, biyokütle adsorbanlarının dengeye ulaşma sürelerinin, biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanlara kıyasla daha kısa olduğunu ortaya koymuştur. Biyokütle adsorbanları ile sağlanan denge koşullarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin, diğer adsorbanlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Biyokütle adsorbanları ile RhB ve MB boyar maddeleri için BKK ile dengeye 90 dakikada ulaşırken, KK için dengeye ulaşma süresi 120 dk olmuştur. Biyoçar adsorbanları ile boyar maddeleri giderim çalışmalarında dengeye ulaşma süresi 120 dk olarak bulunmuştur. Nano-kompozit adsorbanlar ise MB ve RhB boyar maddesi 120 dk da dengeye ulaşmıştır. Temas süresi verileri, yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ile analiz edilmiş ve sonuçlar, yalancı-ikinci-derece kinetik modeline daha uygun olmuştur.
- Başlangıç boyar maddelerin derişimi değiştirilerek gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Langmuir, Freundlich, Dubinin Raduskevic ve Scatchard modellerine uygunluk açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ), tüm adsorbanlar için Langmuir izoterminin en uygun model olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca Langmuir izotermine dayalı olarak hesaplanan ayırma faktörü  $R_L$  değerlerinin 0 ile 1 arasında değişmesi, bu bulguları desteklemektedir. Langmuir izotermi ile belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, RhB giderimi için sırasıyla BKK için 181,82 mg/g, BKK-BC için 185,19 mg/g, P@BKK-BC için 370,37 mg/g,  $nMe^0$ -P@BKK-BC için 370,38 mg/g, KK için 370,37 mg/g, KK-BC için 370,06 mg/g, P@KK-BC için 357,14 mg/g ve  $nMe^0$ -P@BKK-BC için de 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır. MB gideriminde ise Langmuir izotermine dayalı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri BKK için 384,62 mg/g, BKK-BC için 370,37 mg/g, P@BKK-BC için 370,37 mg/g,  $nMe^0$ -P@BKK-BC için 370,38 mg/g, KK için 370,41 mg/g, KK-BC için

370,10 mg/g, P@KK-BC için 357,12 mg/g, ve nMe<sup>0</sup>-P@KK-BC için de 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır.

- Sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 25, 35 ve 45°C gibi farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça RhB ve MB giderim veriminin biraz daha arttığını, ancak bu artışın oldukça küçük olması dolayısı ile oda sıcaklığında adsorpsiyon deneylerinin yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Proses sırasında sıcaklık artışının getireceği ek maliyetler göz önünde bulundurulduğunda, adsorpsiyon işleminin 25°C’de, yani oda koşullarında daha verimli ve ekonomik olacaktır.
- Sentezlenen biyokütle, biyoçar ve biyoçar nanokompozit adsorbanlar arasındaki adsorplama verimi karşılaştırıldığında, biyoçar nanokompozitlerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.
- Elde edilen negatif Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değerleri (-0,10 ile -9,19 kJ/mol arasında) adsorpsiyon prosesinin termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) değerleri (3,17–24,83 kJ/mol) ise adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu, yani sürecin ilerlemesi için çevreden ısı enerjisi alındığını ifade etmektedir. Ayrıca, pozitif entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri (0,00898–0,1066 kJ/mol·K) sistemdeki düzensizliğin arttığını ve adsorpsiyonun hem enerji hem de entropi açısından elverişli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile uyumlu olduğunu ve yüzey etkileşimlerinin sıcaklık artışıyla birlikte daha etkin hâle geldiğini ortaya koymaktadır.  $\Delta G^\circ$  değerlerinin sıcaklıkla birlikte daha negatif değerlere yönelmesi, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ve sürecin sıcaklık artışından pozitif yönde etkilendiğini göstermektedir. Dolayısıyla, elde edilen termodinamik parametreler, hazırlanan adsorbanların boyar madde gideriminde kararlı, etkin ve enerji açısından avantajlı sistemler olduğunu doğrulamaktadır.
- Çizelge 5.1.’de sunulan deney sonuçlarından sentezlenen adsorbanların MB ve RhB gibi katyonik boyar maddelerin sulu ortamdan giderilmesi için uygun ve düşük maliyetli adsorbanlar olduğu sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 5.1.** Adsorpsiyon deneyleri için çıkarılan en uygun parametreler

| Adsorbat       | Adsorban                   | pH   | Adsorban Dozu (g) | Temas Süresi (dk.) | Uygun İzoterm | $q_{max}$ (mg/g) | Uygun Kinetik Model                 | Sıcaklık (°C) |
|----------------|----------------------------|------|-------------------|--------------------|---------------|------------------|-------------------------------------|---------------|
| Metilen Mavisi | KK                         | 10,5 | 0,40              | 120                | Langmuir      | 370,41           | Yalancı İkinci Derece Kinetik Model | 25            |
|                | KK-BC                      | 10,0 | 0,20              | 120                |               | 370,10           |                                     |               |
|                | P@KK-BC                    | 10,0 | 0,05              | 120                |               | 357,12           |                                     |               |
|                | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | 10,0 | 0,05              | 120                |               | 357,14           |                                     |               |
|                | BKK                        | 9,0  | 0,40              | 90                 |               | 384,62           |                                     |               |
|                | BKK-BC                     | 9,0  | 0,20              | 120                |               | 370,37           |                                     |               |
|                | P@BKK-BC                   | 10,0 | 0,05              | 120                |               | 370,37           |                                     |               |
|                | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | 10,0 | 0,05              | 120                |               | 370,38           |                                     |               |
| Rodamin B      | KK                         | 10,5 | 0,30              | 120                | Langmuir      | 370,37           | Yalancı-ikinci-derece kinetik model | 25            |
|                | KK-BC                      | 10   | 0,20              | 120                |               | 370,06           |                                     |               |
|                | P@KK-BC                    | 10   | 0,05              | 120                |               | 357,14           |                                     |               |
|                | nMe <sup>0</sup> -P@KK-BC  | 10   | 0,05              | 120                |               | 357,14           |                                     |               |
|                | BKK                        | 9    | 0,30              | 90                 |               | 181,82           |                                     |               |
|                | BKK-BC                     | 9    | 0,20              | 120                |               | 185,19           |                                     |               |
|                | P@BKK-BC                   | 10   | 0,05              | 120                |               | 370,37           |                                     |               |
|                | nMe <sup>0</sup> -P@BKK-BC | 10   | 0,05              | 120                |               | 370,38           |                                     |               |

## 5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında doğal biyokütleler olan bal kabağı kabuğu ve kavun kabuğu kabukları, bu kabukların piroliz yöntemi ile elde edilen biyoçar adsorbanları ve metal nanopartiküllerinin biyoçar matrisiyle oluşturduğu kompozit malzemeler, sulu çözelti de boya giderimi amacı ile kullanılmıştır. Katyonik boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında, bu çalışmada kullanılan doğal hammaddeler gibi ekonomik değeri olmayan birçok doğal malzeme potansiyel adsorban olarak değerlendirilebilir. Bu doğal adsorbanlar sadece kabuklar ile sınırlı olmayıp, bitkilerin yaprak, tohum ve kök kısımlarının yanı sıra bazı algler, küfler ve mantarlar gibi diğer biyokütle türleri de adsorpsiyon için kullanılabilir. Sentezlenen adsorbanların laboratuvar ortamında yapılan deneylerde oldukça etkili bir boyar madde adsorplama performansı sergilediği gözlemlenmiştir. Ancak endüstriyel atık suların, laboratuvar koşullarında olduğu gibi tek tip kirletici içermemesi nedeni ile sulu ortamdaki diğer bileşiklerin adsorpsiyon sürecini etkilemesi olasıdır. Bu durumda, aynı adsorbanların gerçek atık sularda nasıl bir adsorpsiyon davranışı göstereceği, gelecek yıllardaki araştırmalar için önemli bir konu olabilir. Bu çalışmada kullanılan nano-metaller ticari olarak temin edilen ürünlerdir ve bu nano-metallerin düşük oranlarda eklenmesi, adsorbanların toplam maliyetinin çok artmamasını sağlamıştır. Ancak endüstriyel atık sular için adsorban kullanımının söz konusu olduğu durumlarda, tonlarca atık suyun arıtılmasında kullanılacak adsorban miktarının önemli ölçüde artacağı ve bu sebeple maliyetin kritik bir faktör haline geleceği öngörülmektedir. Bu maliyetin azaltılması için, ticari nano-metal yerine yeşil sentez gibi uygun bir yöntemle nano-metallerin üretimi, maliyeti düşürmeye yönelik verimli bir çözüm olabilir. Piroliz koşullarının, sentezlenen biyoçarın yapısını değiştirerek adsorpsiyon kapasitesi etkileyeceği düşünülmektedir. Bu bağlamda, ileriye dönük çalışmalarda piroliz parametrelerinin araştırılması daha faydalı olacaktır. Ayrıca üretilen adsorbanların yalnızca boyar madde giderimine değil, aynı zamanda toksik metallerin adsorpsiyonu ve farklı toksik organik kirleticilerin (pestisit, herbisit, ilaç vb.) sulu ortamlardan uzaklaştırılması gibi uygulamalarda kullanımı içinde araştırmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. 2014, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33.
- Alkur, M. A., Uyanık, P., Göncü, S., Yiğit Avdan, Z., ve Gedik, K. 2024, Endüstriyel atık suların proste tekrar kullanılabilirliğine yönelik metodolojik değerlendirme. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 16(1), 383–393.
- Altintas Yildirim, O., Bahadır, A. M., and Pehlivan, E. 2024, The Role and Significance of Biochars for the Photodegradation of Selected Organic Dyes in Water and Wastewater. In *Pollutants and Recent Trends in Wastewater Treatment* (pp. 271-287). Cham: Springer Nature Switzerland.
- Amdeha, E. 2024, Biochar-based nanocomposites for industrial wastewater treatment via adsorption and photocatalytic degradation and the parameters affecting these processes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(19), 23293-23318.
- Atasoy, N. 2024, Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1684-1704.
- Aziz, A. A., Mokhter, M. A., Ghazali, A. I., and Hanaffi, N. 2024, Removal of Remazol brilliant blue R dye from water using eggshell mixed matrix membrane through filtration and adsorption. *Journal of Applied Membrane Science and Technology*, 28(3), 17-31.
- Babel, S., and Kurniawan, T. A. 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., and Adrian, D. D. 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469–2479.
- Bayat, B. 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). *Journal of hazardous materials*, 95(3), 275-290.
- Bayram, O., Köksal, E., Moral, E., Göde, F., and Pehlivan, E. 2023, Efficient decolorization of cationic dye (malachite green) by natural-based biosorbent (nano-magnetic *Sophora japonica* fruit seed biochar). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45(1), 117–128.
- Bayram, O., Moral, E., Köksal, E., Göde, F., and 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.
- Bhattacharyya, K. G., and Gupta, S. S. 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.

- Braccini, I., and Pérez, S. 2001, Molecular basis of  $\text{Ca}^{2+}$ -induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2(4), 1089-1096.
- Bulutcu, H. 2023, Atık Sulardan Biyo-Bazlı Adsorban kullanılarak Ağır Metal Giderimi, Yüksek lisans tezi, *Marmara Üniversitesi*, İstanbul-Türkiye.
- Bülbül, A., Delibaş, A., and Coşkun, R. 2025, Development and characterization of activated charcoal adsorbent derived from oak for efficient removal of methylene blue: functionality vs surface area. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-16.
- Chen, B., Chen, Z., and Lv, S. 2011, A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource technology*, 102(2), 716-723.
- Chen, B., Zhou, D., and Zhu, L. 2008, Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science and technology*, 42(14), 5137-5143.
- Crini, G. 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Demirbaş, A. 2009, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1-9.
- Dey, S., Veerendra, G. T. N., Manoj, A. V. P., Padavala, S. S. A. B., and Swaroop, A. H. L. 2024, Development and applications of different types of green biosorbents for eliminations of hardness from water: A review on treatment, kinetics mechanism and future scope. *Advances in Biomarker Sciences and Technology*, 6, 265-299.
- Dubin, M. M., and Radushkevich, L. V. 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Elshoubaky, G. A., Mohammad, S. H., and El-Sheikh, S. M. 2021, A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 87, 103664.
- El Mahdaoui, A., Radi, S., Elidrissi, A., Faustino, A. F. M., Neves, M. G. P. M. S., and Moura, N. M. M. 2024, Progress in the modification of cellulose-based adsorbents for the removal of toxic heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113870.
- Eren, H. A., ve Anış, P. 2006, Tekstil boyama atık sularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1).
- Erdoğan, F. O. 2017, Düşük maliyetli adsorbentler üzerine dispers sarı 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(3), 889-898.

- Foo, K. Y., and Hameed, B. H. 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Freundlich, H. M. F. 1906, Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Galanakis, C. M., Cvejic, J., Verardo, V., and Segura-Carretero, A. 2022, Food use for social innovation by optimizing food waste recovery strategies. In *Innovation strategies in the food industry* (pp. 209-227). Academic Press.
- Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T., and Sudesh, K. 2022, Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294, 133764.
- Gezginci, E., Bölükbaş, D., and Pehlivan, E. 2024, *Pyracantha coccinea* biochar synthesis, characterization, and use in the removal of cationic dyes. *Water Conservation Science and Engineering*, 9(2), 67.
- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., and Azizian, S. 2014, Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2317–2324.
- Gupta, V. K., and Suhas. 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342.
- Güngör, K. K., Coşgun, G., Özdemir, M., ve Torun, M. 2022, Zerdeçalın su ile ekstraksiyonunda ultrases işleminin etkisi ve elde edilen ekstraktın püskürtürerek kurutma yöntemiyle enkapsülasyon koşullarının optimizasyonu. *Gıda*, 47(1), 107-120.
- Hama Aziz, K. H., Fatah, N. M., and Muhammad, K. T. 2024, Advancements in application of modified biochar as a green and low-cost adsorbent for wastewater remediation from organic dyes. *Royal Society Open Science*, 11(5), 232033.
- Hameed, B. H., and El-Khaiary, M. I. 2008, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 639–648.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., ve Aras, S. 2012, Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4).
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., and Tang, M. 2009, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3), 284-297.
- Ho, Y. S., and McKay, G. 1999, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- Ho, Y. S. 2010, Comments on" adsorption performance of nickel and cadmium ions onto brewer's yeast". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(4), 693.

- John, Y., David Jr, V. E., and Mmereki, D. 2018, A comparative study on removal of hazardous anions from water by adsorption: A review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018(1), 3975948.
- Kocaer, F., and Aklan, U. 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47–55.
- Kontogiorgos, V. (Ed.). 2020, Pectin: technological and physiological properties. *Springer Nature*.
- Langmuir, I. 1917, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the Franklin Institute*, 183(1), 102–105.
- Liu, P., Liu, W. J., Jiang, H., Chen, J. J., Li, W. W., and Yu, H. Q. 2012, Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235–240.
- Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R. K., Brar, S. K., and Verma, M. 2016, Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Management*, 49, 537–544.
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Tang, J., and Crittenden, J. C. 2018, Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 335, 110-119.
- Martínez-Huitle, C. A., and Brillas, E. 2009, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- May, C. D. 1990, Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydrate polymers*, 12(1), 79-99.
- Metin, E. 2009, “Kimyasal çöktürme çamurlarının organik madde adsorpsiyonunda kullanımı”, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul-Türkiye, 5-22.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., and Pittman, C. U. 2014, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- Namal, O. Ö. 2017, Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 388-396.
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., and Oyewola, O. J. 2022, *Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater*. Results in Engineering, 16, 100678.
- Parlayıcı, Ş., and 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(10), 11167–11191.

- Parlayıcı, Ş., and Pehlivan, E. 2019, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by modified *Platanus orientalis* seed shells with zero-valent iron nanoparticles. *Environmental Technology and Innovation*, 16, 100476.
- Pereira, G. B. A., Rodrigues, H. A. F., Paulino, T. A., Martins, F. A., and Fajardo, R. A. 2021, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 284, 959–6526.
- Piriya, R. S., Jayabalakrishnan, R. M., Maheswari, M., Boomiraj, K., and Oumabady, S. 2023, Comparative adsorption study of malachite green dye on acid-activated carbon. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(1), 16–30.
- Rajput, V. D., Minkina, T., Ahmed, B., Singh, V. K., Mandzhieva, S., Sushkova, S., and Wang, B. 2022, Nano-biochar: A novel solution for sustainable agriculture and environmental remediation. *Environmental Research*, 210, 112891.
- Ranjana, R., Anjana, R., and Beevi, B. S. 2022, Comparative study on the removal of methyl orange using zeolite/biochar-supported iron oxide catalyst from industrial by-products. *Desalination and Water Treatment*, 277, 215-233.
- Rashidzadeh, A., Olad, A., Salari, D., and Reyhanitabar, A. 2015, A novel sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) / clinoptilolite hydrogel nanocomposite for removal of methylene blue: Adsorption optimization study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 396–408.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. 2001, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Ruthven, D. M. 1984, Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley and Sons*.
- Sadat, S. M. O. 2019, Şeker pancarı küspesine emprenye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile sucul ortamlardan nikel giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya-Türkiye.
- Salahshoori, I., Wang, Q., Nobre, M. A. L., Mohammadi, A. H., Dawi, E. A., and Khonakdar, H. A. 2024, Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: A perspective review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 333, 103281.
- Sargın, İ. 2011, Kaolin üzerine sulu ortamlardan metil violet 6B boyasının adsorpsiyon şartlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aksaray-Türkiye, s. 9–12.
- Scatchard, G. 1949, The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4), 660–672.
- Shakoor, S., Khan, M. S., and Khan, M. E. 2025, Adsorptive remediation of dyes through a novel approach from nanotechnology: A comprehensive review. *Nature Environment and Pollution Technology*, 24(1), 1-15.

- Shelke, B. N., Jopale, M. K., and Kategaonkar, A. H. 2022, Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: A review. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(7), 100530.
- Slokar, Y. M., and Le Marechal, A. M. 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
- Sriamornsak, P. 2003, Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. *Silpakorn University International Journal*, 3(1-2), 206-228.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H. 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 337-346.
- Taşdemir, T., and Erdem, V. 2010, Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1), 109-121.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., and Handa, A. K. 1997, Chemistry and uses of pectin – A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(1), 47-73.
- Voragen, A. G., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., and Schols, H. A. 2009, Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural chemistry*, 20(2), 263-275.
- Wang, R. S., Li, Y., Shuai, X. X., Liang, R. H., Chen, J., and Liu, C. M. 2021, Pectin/activated carbon-based porous microsphere for Pb<sup>2+</sup> adsorption: Characterization and adsorption behaviour. *Polymers*, 13(15), 2453.
- Willats, W. G., Knox, J. P., and Mikkelsen, J. D. 2006, Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in food science and technology*, 17(3), 97-104.
- Yadav, S., Asthana, A., Chakraborty, R., Jain, B., Singh, A. K., Carabineiro, S. A., and Susan, M. A. B. H. 2020, Cationic dye removal using novel magnetic/activated charcoal/ $\beta$ -cyclodextrin/alginate polymer nanocomposite. *Nanomaterials*, 10(1), 170.
- Yağmur, H. K., Acer, B., and Özdaş, R. 2025, Using of mesoporous activated carbon obtained by chemical activation of laurel fruit seeds for cationic dye removal. *Applied Physics A*, 131(5), 376.
- Yapo, B. M. 2009, Pectin quantity, composition and physicochemical behavior as influenced by the purification process. *Food Research International*, 42(8), 1197-1202.
- Yıldırım, G. M., and Bayrak, B. 2022, The synthesis of biochar-supported nano zero-valent iron composite and its adsorption performance in removal of malachite green. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(10), 4785-4797.