



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**DEFNE (*LAURUS NOBİLİS*) VE KARA
HALİLE (*TERMINALIA CHEBULA*)
TOHUMLARININ HAMMADDE OLARAK
KULLANILDIĞI NANO-KOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE SULU ORTAMDAN BAZI
BOYAR MADDELERİN
UZAKLAŞTIRILMASI**

Ayşe ÖZER KARASELEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayşe ÖZER KARASELEK tarafından hazırlanan “Defne (*Laurus Nobilis*) ve Kara Halile (*Terminalia Chebula*) Tohumlarının Hammadde Olarak Kullanıldığı Nano-Kompozitlerin Sentezi ve Sulu Ortamdan Bazı Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması” 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. Şerife PARLAYICI
Konya Teknik Üniversitesi

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN

Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 241016047 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.

Ayşe ÖZER KARASELEK
Tarih: 24/09/2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEFNE (*LAURUS NOBİLIS*) VE KARA HALİLE (*TERMINALIA CHEBULA*) TOHUMLARININ HAMMADDE OLARAK KULLANILDIĞI NANO- KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE SULU ORTAMDAN BAZI BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Ayşe ÖZER KARASELEK

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2025, 121 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Şerife PARLAYICI

Su, canlı yaşamının sürdürülebilir olması için gerekli vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Gelişen teknoloji ile oluşan kirli su kaynaklarının doğaya ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Temiz su kaynaklarının azalması hatta yakın gelecekte tükenmesi söz konusu olduğundan, atık suların geri kazanım prosesleri geliştirilmektedir. Adsorpsiyon, atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonlarda organik, inorganik kimyasalları, çözünmüş ve değişik yapıya sahip boyar maddeleri içermektedir. Çevrede özellikle canlılar üzerinde ciddi olumsuzluklar oluşturan boyar maddelerin sucul ortamdan giderimi, çevreye olan zararların en aza indirgenmesi ve kirlilik kontrolünün sağlanması bakımından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, doğal kaynaklı adsorbanlardan defne tohumu (DT), kara halile (KH), defne tohumu biyoçarı (DT-BC), kara halile biyoçarı (KH-BC), Ca-aljinat defne tohumu biyoçarı kompoziti (Alj@DT-BC), Ca-aljinat kara halile biyoçarı kompoziti (Alj@KH-BC) ve nano-demir (manyetik) ile modifiye edilen biyoçar kompozitler (nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC) olmak üzere toplam sekiz farklı adsorbanlar sentezlenmiştir. Elde edilen adsorbanlar ile (DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC) sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltilerden metil viyole (MV) ve malahit yeşili (MG) boyar maddelerinin çözelti ortamından uzaklaştırılması için kesikli kap adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen adsorbanlar FT-IR, SEM, XRD ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin boyar madde giderimindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre maksimum giderim sağlayan değerler; çözelti pH'ı bazik değerler arasında (pH 9,0-10,5), adsorban dozu; biyokütleler için 0,30 - 0,40 gram, biyoçarlar için 0,20 - 0,40 gram ve biyoçar kompozitler için 0,05 gram olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge temas süresi, biyokütle adsorbanlar kullanıldığında 90-120 dk iken biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlar için 120 dakikada gerçekleşmiştir. Denge izoterm çalışmalarına ait izotermeler çizilerek uygun izotermelerden adsorbanların kapasiteleri hesaplanmıştır. Tüm adsorbanlar için denge izotermelerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri; MV boyar maddesi gideriminde, DT için 370,28 mg/g, KH için 183,92 mg/g, DT-BC için 370,11 mg/g ve KH-BC için 185,20 mg/g bulunmuştur. Biyoçar kompozit adsorbanların maksimum adsorplama kapasiteleri ise Alj@DT-BC için 357,21 mg/g, Alj@KH-BC için 180,47 mg/g, ve nMe⁰-Alj@DT-BC için 357,24 mg/g, nMe⁰-Alj@KH-BC için 370,48 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri MG boyar maddesi gideriminde, DT için 370,41 mg/g, KH için 384,62 mg/g, DT-BC için 370,10 mg/g ve KH-BC için 370,37 mg/g bulunmuştur. Biyoçar kompozit adsorbanların maksimum adsorplama kapasiteleri ise Alj@DT-BC

için 357,12 mg/g, Alj@KH-BC için 370,37 mg/g, ve nMe⁰-Alj@DT-BC için 357,14 mg/g, nMe⁰-Alj@KH-BC için 370,38 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar ile adsorpsiyonun yalancı-ikinci-derece kinetik model ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek amacıyla 25°C, 35°C ve 45°C’de adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Hesaplanan negatif ΔG° değerleri, MV ve MG boyar maddelerinin sentezlenen adsorbanlar ile adsorpsiyonunun termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte ΔG° değerlerinin yükselmesi, boyar madde adsorpsiyon prosesinin düşük sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, üretilen kompozit adsorbanların, atık su içerisindeki zararlı boyar maddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılabileceği, çevreye duyarlı ve pratik bir çözüm sunarak su arıtma yöntemlerine yeni bir perspektif kazandırdığı anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Defne tohumu, Denge Çalışmaları, Kara halile, Kinetik, Kompozit

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF NANO-COMPOSITES USING LAUREL (*LAURUS NOBILIS*) AND BLACK HALILE (*TERMINALIA CHEBULA*) SEEDS AS RAW MATERIALS AND REMOVAL OF SOME DYES FROM AQUEOUS MEDIA

Ayşe ÖZER KARASELEK

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2025, 121 Pages

Jury

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Şerife PARLAYICI

Water is an indispensable resource for the sustainability of life. The damage caused to nature and the environment by polluted water sources created by developing technology is rapidly increasing daily. As clean water resources are dwindling and even near-depletion is imminent, wastewater recycling processes are being developed. Adsorption is a widely used method in wastewater treatment. Textile industry wastewater contains high concentrations of organic and inorganic chemicals, dissolved dyes and dyes of various structures. Removal of dyes, which cause serious adverse effects on the environment and especially on living things, from the aquatic environment is of great importance in terms of minimizing environmental damage and ensuring pollution control.

In this study, a total of eight different adsorbents were synthesized from natural source adsorbents, namely laurel seed (DT), black halile seed (KH), laurel seed biochar (DT-BC), black halile seed biochar (KH-BC), Ca-alginate laurel seed biochar composite (Alj@DT-BC), Ca-alginate black halile seed biochar composite (Alj@KH-BC) and nano-iron (magnetic) modified biochar composites (nMe0-Alj@DT-BC and nMe0-Alj@KH-BC). Batch-vessel adsorption experiments were carried out for the removal of methyl violet (MV) and malachite green (MG) dyes from synthetically prepared aqueous solutions with the obtained adsorbents (DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe0-Alj@DT-BC and nMe0-Alj@KH-BC). The synthesized adsorbents were characterized by FT-IR, SEM, XRD and EDX analyses. In adsorption studies, the effects of parameters such as dye concentration, contact time, solution pH, adsorbent amount, and temperature on dye removal were investigated. The results showed that the values providing maximum removal were found to be between basic solution pH values (pH 9.0-10.5), adsorbent dosages of 0.30-0.40 grams for biomass, 0.20-0.40 grams for biochars, and 0.05 grams for biochar composites. The equilibrium contact time for adsorption was 90-120 minutes for biomass adsorbents, while it took 120 minutes for biochar and biochar composite adsorbents. Isotherms from the equilibrium isotherm studies were drawn, and the adsorbent capacities were calculated from the appropriate isotherms. The equilibrium isotherms for all adsorbents were found to be compatible with the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities obtained for MV dye removal were found to be 370.28 mg/g for DT, 183.92 mg/g for KH, 370.11 mg/g for DT-BC and 185.20 mg/g for KH-BC. The maximum adsorption capacities of biochar composite adsorbents were calculated as 357.21 mg/g for Alj@DT-BC, 180.47 mg/g for Alj@KH-BC, 357.24 mg/g for nMe⁰-Alj@DT-BC and 370.48 mg/g for nMe⁰-Alj@KH-BC. The maximum adsorption capacities obtained for MG dye removal were found as 370.41 mg/g for DT, 384.62 mg/g for KH, 370.10 mg/g for DT-BC and 370.37 mg/g for KH-BC. The maximum adsorption capacities of biochar composite adsorbents were calculated as 357.12 mg/g for Alj@DT-BC, 370.37 mg/g for Alj@KH-BC, 357.14 mg/g for nMe⁰-Alj@DT-BC and 370.38 mg/g for

nMe⁰-Alj@KH-BC. Kinetic studies showed that the adsorption was consistent with the pseudo-second-order kinetic model. Adsorption experiments were conducted at 25°C, 35°C, and 45°C to determine the effect of temperature on adsorption efficiency. The calculated negative ΔG° values indicated that the adsorption of MV and MG dyes by the synthesized adsorbents was thermodynamically spontaneous. The increase in ΔG° values with increasing temperature indicates that the dye adsorption process is more favorable at lower temperatures. As a result, it has been understood that the produced composite adsorbents can be used in the effective removal of harmful dyes in wastewater, providing an environmentally friendly and practical solution and bringing a new perspective to water treatment methods.

Keywords: Adsorption, Black halile seed, Equilibrium, Kinetics, Laurel seed, nano-Composite, Toxic dyes



ÖNSÖZ

Bu tez, yüksek lisans eğitimim boyunca edindiğim bilgi ve deneyimlerin bir ürünü olmasının yanında; sabır, emek ve desteğin birleşiminden doğmuştur.

Tez çalışmam süresince akademik anlamda bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle katkı sunan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte her daim yanımda olan, sabrını, sevgisini ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen canım eşime en derin şükranlarımı sunuyorum. Zorlu zamanlarda bile beni motive eden, bana güç veren eşim, iyi ki varsın.

Hayatım boyunca bana koşulsuz sevgiyle destek olan, her başarımda yanımda olan kıymetli aileme; özellikle sevgili anneme ve babama teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Sizlerin duaları ve inancı olmasaydı, bugün burada olmak mümkün olmazdı.

Bu tezi, her zaman yanımda olan aileme ve sevgili eşime ithaf ediyorum.

Ayşe ÖZER KARASELEK
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	4
1.1.1. Katyonik boyar maddeler (Bazik boyar maddeler).....	4
1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri	6
1.2.1. Fiziksel metotlar	7
1.2.2. Kimyasal metotlar.....	9
1.2.3. Biyolojik Metot.....	10
1.3. Adsorpsiyon.....	12
1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	13
1.3.2. Adsorpsiyon izotermi	16
1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği.....	19
1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği	21
1.4. Aljinat	23
1.4.1. Aljinat “Yumurta kutusu” modeli.....	24
1.4.2. Aljinatın kullanım alanları	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	33
3.1.2. Kullanılan cihazlar	34
3.2. Adsorbanların Hazırlanması	34
3.2.1. Kullanılan biyokütleler	35
3.2.2. Biyokütlelerden biyoçar sentezi.....	36
3.2.3. Ca-aljinat kaplı biyoçar boncukların sentezi	37
3.2.4. Ca-aljinat kaplı nano-biyoçar (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. Yöntem.....	42
3.4.1. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması	43
3.4.2. Biyokütle, biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat nano-biyoçar adsorbanlarla yapılan MV-MG giderim çalışmaları	45
3.4.2.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	45
3.4.2.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	45
3.4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....	46
3.4.2.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	48
4.1.1. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi	48
4.1.2. XRD analizi sonuçlarının değerlendirilmesi.....	56
4.1.3. SEM analizi sonuçlarının değerlendirilmesi.....	62
4.1.4. EDX analizi sonuçlarının değerlendirilmesi	68
4.2. Biyokütle, Biyoçar, Aljinat biyoçar ve Aljinat Nano-biyoçar Adsorbanlarla Yapılan MV Giderim Çalışmaları.....	72
4.2.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	72
4.2.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	75
4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....	77
4.2.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	80
4.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	85
4.3. Biyokütle, Biyoçar, Aljinat biyoçar ve Aljinat Nano-biyoçar Adsorbanlarla yapılan MG Giderim çalışmaları	86
4.3.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	86
4.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	90
4.3.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....	92
4.3.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	94
4.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	99
4.4. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi ve termodinamik çalışmalar	100
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
5.1. Sonuçlar	105
5.2 Öneriler	109
KAYNAKLAR	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_0	: Çözeltideki boyar maddenin başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	: Çözeltideki boyar maddenin denge derişimi (mg/L)
k_2	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
k_1	: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})
k_e	: Termodinamik denge sabiti
K	: Kelvin
K_f	: Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
K_L	: Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	: Adsorban kütlesi (g)
n	: Freundlich heterojenlik faktörü
R	: İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R^2	: Korelasyon katsayısı
R_L	: Langmuir ayırma faktörü
q_e	: Dengede adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: 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 değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Standart entropi değişimi (kJ/K)
b	: Langmuir adsorpsiyon katsayısı (L/mg)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
k	: D-R izotermi sabiti
Q_s	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_s	: Bağlanma sabiti
E_a	: Aktivasyon enerjisi

Kısaltmalar

DT	: Defne tohumu
KH	: Kara halile
DT-BC	: Defne tohumu biyoçarı
KH-BC	: Kara halile biyoçarı
Alj@DT-BC	: Ca-aljinat defne tohumu biyoçarı kompoziti
Alj@KH-BC	: Ca-aljinat kara halile biyoçarı kompoziti
nMe ⁰ -Alj@DT-BC	: Nano demir Ca-aljinat defne tohumu biyoçarı kompoziti
nMe ⁰ -Alj@KH-BC	: Nano demir Ca-aljinat kara halile biyoçarı kompoziti
MV	: Metil viyolet
MG	: Malahit yeşili (malachite green)
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-ışını kırınımı
D-R	: Dubinin–Radushkevich

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	4
Şekil 1.2. Boyar madde içeren atık suları arıtma yöntemleri	6
Şekil 1.3. Aljinatın kimyasal yapısı	24
Şekil 1.4. Katyonlara bağlanmada yumurta kutusu modeli	25
Şekil 3.1. Biyokütlelerin doğadaki, kurutulmuş ve deneye hazırlanmış görselleri	35
Şekil 3.2. Biyokütlelerin ön hazırlık aşaması şematik gösterimi	36
Şekil 3.3. Biyoçar adsorbanların sentez çalışmaları şematik gösterimi	37
Şekil 3.4. Aljinat kaplı biyoçar boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi	38
Şekil 3.5. Ca-aljinat 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) MG boyar maddesi b) MV boyar maddesi kalibrasyon grafiği	44
Şekil 4.1. DT biyokütlesi FT-IR analiz grafiği	48
Şekil 4.2. KH biyokütlesi FT-IR analiz grafiği	49
Şekil 4.3. DT-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği	50
Şekil 4.4. KH-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği	51
Şekil 4.5. Alj@DT-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği	52
Şekil 4.6. Alj@KH-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği	53
Şekil 4.7. nMe ⁰ -Alj@DT-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği	54
Şekil 4.8. nMe ⁰ -Alj@KH-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği	55
Şekil 4.9. DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	56
Şekil 4.10. KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	57
Şekil 4.11. Alj@DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	58
Şekil 4.12. Alj@KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	59
Şekil 4.13. nMe ⁰ -Alj@DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	60
Şekil 4.14. nMe ⁰ -Alj@KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği	61
Şekil 4.15. DT biyokütlesi SEM görüntüleri	62
Şekil 4.16. KH biyokütlesi SEM görüntüleri	63
Şekil 4.17. DT-BC adsorbanı SEM görüntüleri	64
Şekil 4.18. KH-BC adsorbanı SEM görüntüleri	65
Şekil 4.19. Sentezlenen biyoçar kompozitlerin SEM görüntüleri a) Alj@DT-BC, b) nMe ⁰ -Alj@DT-BC, c) Alj@KH-BC, d) nMe ⁰ -Alj@KH-BC	66
Şekil 4.20. Sentezlenen nMe ⁰ -Alj@DT-BC kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama	68
Şekil 4.21. Sentezlenen nMe ⁰ -Alj@KH-BC kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama	70
Şekil 4.22. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	73
Şekil 4.23. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	75
Şekil 4.24. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	76

Şekil 4.25. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....	77
Şekil 4.26. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	78
Şekil 4.27. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	79
Şekil 4.28. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	81
Şekil 4.29. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	81
Şekil 4.30. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	88
Şekil 4.31. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	89
Şekil 4.32. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....	90
Şekil 4.33. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi.....	91
Şekil 4.34. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	93
Şekil 4.35. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi	94
Şekil 4.36. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	95
Şekil 4.37. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	96
Şekil 4.38. MG gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KH b) KH-BC c) Alj@KH-BC d) nMe ⁰ -Alj@KH-BC.....	100
Şekil 4.39. MG gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) DT b) DT-BC c) Alj@DT-BC d) nMe ⁰ -Alj@DT-BC.....	101
Şekil 4.40. MG gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği.....	101
Şekil 4.41. MV gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KH b) KH-BC c) Alj@KH-BC d) nMe ⁰ -Alj@KH-BC.....	102
Şekil 4.42. MV gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) DT b) DT-BC c) Alj@DT-BC d) nMe ⁰ -Alj@DT-BC.....	103
Şekil 4.43. MV gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. R_L değerine göre izoterm tipleri	17
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan 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. MV ve MG giderim çalışmasında pH optimizasyonu deney koşulları	45
Çizelge 3.5. MV ve MG giderim çalışmasında adsorban miktarı optimizasyonu deney koşulları	46
Çizelge 3.6. MV ve MG giderim çalışmasında temas süresi optimizasyonu deney koşulları	46
Çizelge 3.7. MV ve MG giderim çalışmasında boyar madde başlangıç derişimi optimizasyonu deney koşulları	47
Çizelge 4.1. nMe^0 -Alj@DT-BC kompoziti elementel dağılım	69
Çizelge 4.2. nMe^0 -Alj@KH-BC kompoziti elementel dağılım	71
Çizelge 4.3. Sulu ortamdan MV boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri.....	75
Çizelge 4.4. Sulu ortamdan MV boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu	77
Çizelge 4.5. Sulu ortamdan MV boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi.....	80
Çizelge 4.6. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....	84
Çizelge 4.7. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....	85
Çizelge 4.8. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik	86
Çizelge 4.9. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri.....	89
Çizelge 4.10. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu	92
Çizelge 4.11. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi.....	94
Çizelge 4.12. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....	98
Çizelge 4.13. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri.....	98
Çizelge 4.14. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler.....	100
Çizelge 4.15. Termodinamik parametreler	104
Çizelge 5.1. Optimizasyon sonuçları	108

1. GİRİŞ

Günümüzde canlı sağlığını etkileyen tehditler olarak çevre kirliliği üst sıralarda yer almaktadır. Son yıllarda dünya genelinde nüfus artışı ve hızlı sanayileşme nedeniyle çevre kirliliği artmaktadır. 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, kâğıt, halı, deri, plastik ve gıda sektörlerinden kaynaklanan boyar madde içeren atık sular, üretim süreçlerinde kullanılan kimyasallar nedeniyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Bu atık sular, arıtılmadan alıcı su ortamlarına bırakıldığında, çevre üzerinde zararlı etkiler oluşturabilir.

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. Boyar maddelerin bertaraf edilmeden doğal ortamda birikmesi çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. 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 (Kosar ve diğ., 2024).

Endüstriyel atık suların kimyasal yöntemlerle arıtılması, uzun yıllardır en yaygın ve etkili uygulamalardan biri olarak öne çıkmaktadır. Tekstil sektörüne ait atık suların arıtımında ise başlıca kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri; oksidasyon prosesleri, kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, membran teknolojileri ve adsorpsiyondur. Ancak bu yöntemler, yüksek maliyetleri ve ekonomik dezavantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır. (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyar madde gideriminde uygulanan adsorbanların doğada çok olması, kolay üretilmesi, ucuz olması, yeniden kullanılabilmesi ve kapasitelerini büyük olması, arıtma tesislerinde sıkça uygulanabilmektedir (Robinson ve diğ., 2001). Ülkemizde endüstriyel atık tesislerinden ortaya çıkan atık boyar maddelerin giderimi işlemlerinde uygulanan sistemlerin pahalı olması nedeni ile 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 maddeleri 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 adsorbent 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; Tasmakıran, 2010). Biyokütleden çeşitli metotlar ile biyoçar sentezleyerek yüzey özellikleri değiştirilir, adsorpsiyona daha uygun bir adsorban haline getirilir.

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

Bu yüksek lisans tezinde defne ve kara halile tohumları biyokütle olarak kullanılarak farklı biyoçar kompozitler sentezlenmiştir. Biyokütle olarak kullanılan defne tohumu, defne veya *laurus nobilis* olarak da bilinen, aromatik yaprakları olan, Akdeniz bölgesine özgü ağaç çeşidi tohumudur. Bu bitki gıda ve kozmetik sektörlerinde geniş uygulama alanına sahiptir. Ülkemizde defne yaprağı genellikle yemeklerde baharat olarak kullanılmaktadır. Biyo aktif bileşiklerin bolluğu nedeniyle, defne yaprakları önemli anti-enflamatuar, antibakteriyel ve antioksidan etkilere sahiptir. Defne meyveleri ise sabun ve kozmetik yapımında kullanılır. Anti-enflamatuar, analjezik, antioksidan ve antibakteriyel

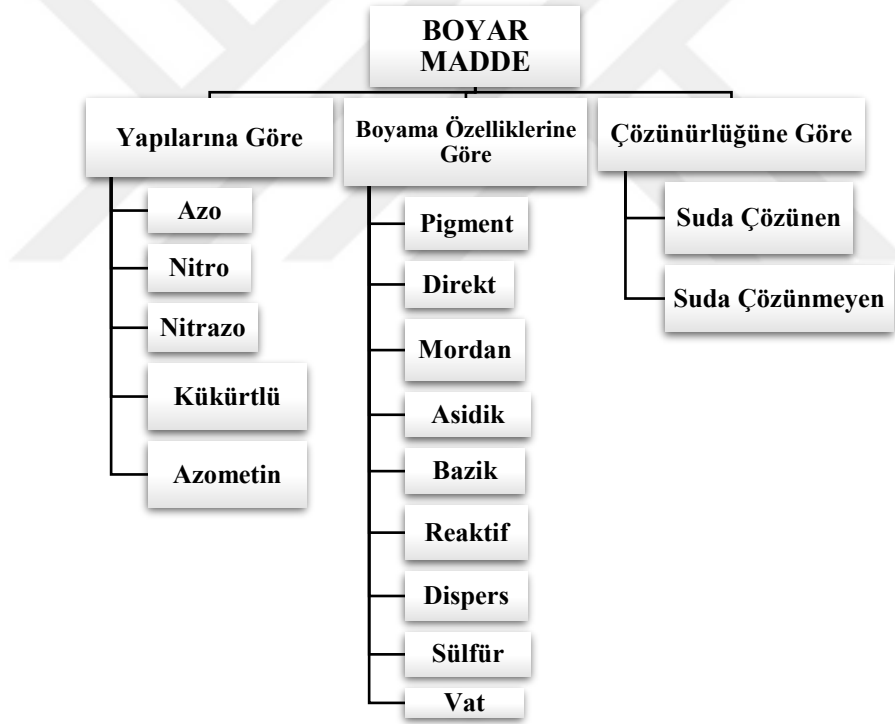
özellikleri nedeniyle kozmetik ve geleneksel tıpta da sıklıkla kullanılmaktadır. Defne ağaçlarının meyveleri, küçük zeytinlere benzer. Yapraklara göre meyveler çok daha fazla yağ sahiptir. Defne bitkisinin meyvelerinde %24-30 oranında sabit yağ bulunmaktadır. Tüm meyvenin yaklaşık % 70'i meyvenin çekirdeğinden oluşur. Defne meyvelerinden elde edilen yağ genellikle sabun yapımında kullanılmaktadır. Defne yağı üretimi sonucunda defne meyvesi tohumları atık olarak kalmaktadır (Yağmur ve diğ., 2025). Literatürdeki diğer hammaddelerden farklı olarak defne yağı üretimi sonucunda atık olan defne tohumlarından biyoçar ve biyoçar kompozitler sentezlenmiştir.

Biyokütle olarak kullanılan Terminalia Chebula (Kara Halile), Black Myrobalan veya Harrad olarak da bilinen bir Terminalia türüdür. Hindistan, Nepal, Çin, Sri Lanka, Malezya ve Vietnam'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Kara halile bitkisel tedavi yöntemi ile farklı hastalıkları iyileştirmede yaygın olarak kullanılan çiçekli bir bitki türüdür (Patil ve diğ., 2024). Çok sayıda farmakolojik ve biyokimyasal çalışma, kara halilenin alzheimer hastalığı, kanser, kabızlık, şeker hastaları, hepatit, iltihaplanma ve benzerlerine karşı çeşitli etkinliğinin olduğunu bildirmiştir (Malleswari ve diğ., 2021). Literatürdeki diğer hammaddelerden farklı olarak kara halile tohumlarından biyoçar ve biyoçar nano-kompozitler sentezlenmiştir.

Sulu ortamdan metil viyole (MV) ve malahit yeşili (MG) boyar maddelerinin giderimi sağlanmıştır. Bu sayede doğada bulunan biyokütleler yeniden değerlendirilmiştir. Biyokütleler yavaş piroliz yöntemi ile biyoçar haline getirilmiş ve biyoçar adsorbanlar elde edilmiştir. Biyoçar adsorbanlar Sodyum aljinat ile boncuk haline getirilmiş ve yeni kompozit biyoçarlar elde edilmiştir. Ayrıca biyoçarlara nano manyetik özellik kazandırılarak aljinat boncukları haline getirilmiş yeni ve fonksiyonel nano-kompozit adsorbanlar sentezlenmiştir. Biyokütle (defne ve kara halile tohumları), biyoçar, aljinat biyoçar ve manyetik özellik kazandırılmış aljinat biyoçar kompozitler farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir ve her birinin adsorplama davranışı kesikli adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH, adsorban miktarı, temas süresi, boyar maddenin başlangıç derişimi ve sıcaklık çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar ile her bir adsorban için maksimum şartlar belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesi için, Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R) ve Scatchard izoterm modelleri uygulanarak uygun izotermier çıkarılmıştır. Adsorpsiyon süreci için kinetik ve termodinamik hesaplamalar yapılarak adsorbsiyon mekanizması ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

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 aralığında ışığı adsorplayabilen ve malzemeleri renklendirme özelliğine sahip maddelerdir (Başer ve İnancı, 1990). Boyar maddeler; kimyasal formlarında bulunan matrikslerine göre, boyama özelliklerine göre ve çözünürlüklerine göre üç başlık altında incelenmektedir (Pereira ve diğ., 2021). Bu sınıflandırma Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

1.1.1. Katyonik boyar maddeler (Bazik boyar maddeler)

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürü halinde bulunmaktadır. Bu boyar madde çeşitlerinin renkli kısmı katyon halindedir ve formülleri $(B.M.NH_3)^+Cl^-$ şeklinde olup katyonik boyar maddeler olarakta adlandırılır. Yün, keten, jüt ve pamuk

boyamak için kullanılan boyar maddeler, günümüzde poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır (Metin, 2009). Bu tez çalışmasında katyonik boyar maddelerden metil viyole ve malahit yeşili boyar maddelerinin sulu ortamdan giderim çalışmaları hedeflenmiştir.

1.1.1.1. Metil viyole

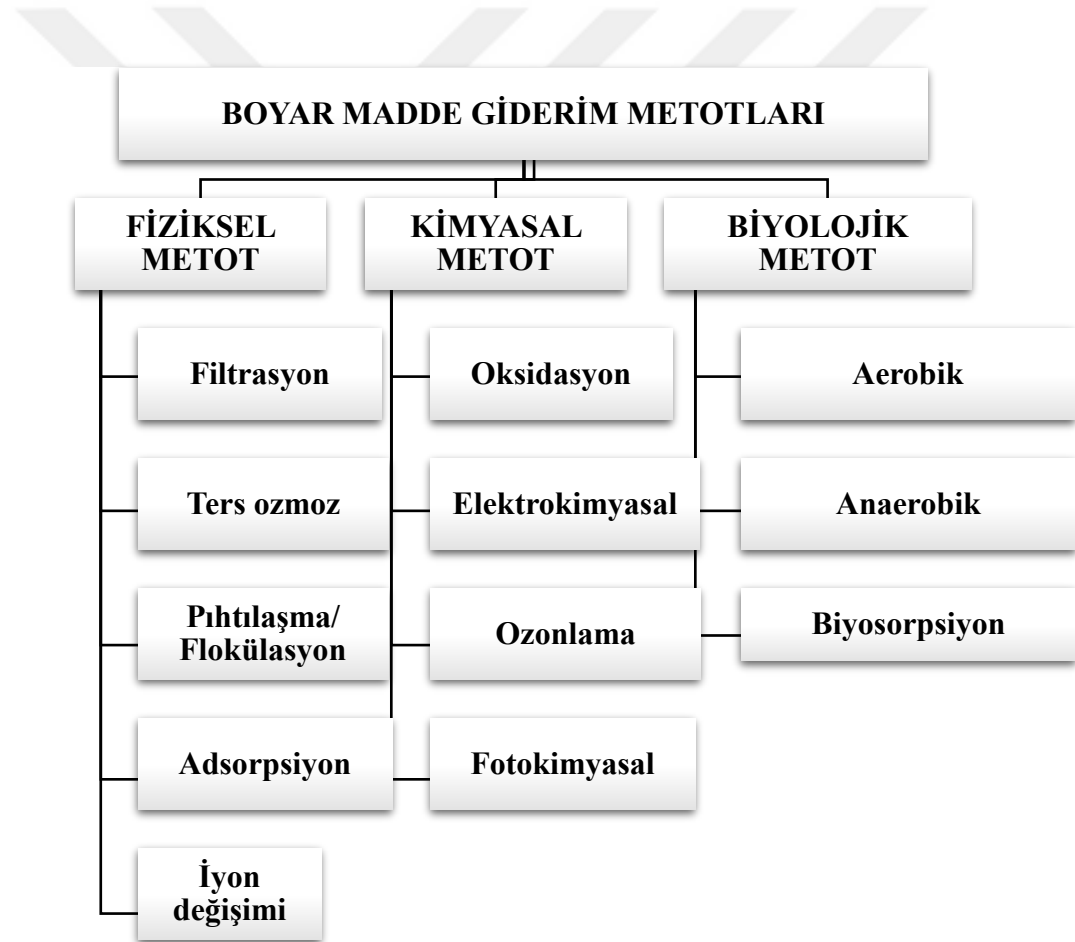
Metil viyole (MV) bazik boyar maddeler sınıfına girer. Metil viyole, diğer adıyla metil moru veya kristal viyole, genellikle laboratuvarlarda kullanılan bir organik bileşiktir. Kimyasal formülü $C_{25}H_{30}ClN_3$ olan bu madde, çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. MV boyar maddeleri, 4, 5 veya 6 metil bağından ($R-CH_3$) meydana gelen kimyasallar yapılardan oluşur. Metil viyole'in başlıca türleri; tetrametil (2B), pentametil (6B) ve hekzametil (10B) pararosalin türevlerinin oluşturduğu bir karışımdan meydana gelir (Sargın, 2011). Tekstil endüstrisinde boyar madde ve kimya laboratuvarlarında indikatör olarak kullanılmalarının yanı sıra tıp alanında da kullanılmaktadır. MV sağlığa zararlı bazik bir boyar maddedir ve uzun zaman maruz kalındığında, solunum yolu rahatsızlıkları, sindirim sistemi rahatsızlıklarına sebep olabilir. MV güçlü molekül yapısı sebebi ile ekosistemde uzun süre kalabilir. Ayrıca hayvanlar için de oldukça zararlıdır. Işık ile su temasını engeller ve fotosentezi olumsuz yönde etkiler. MV boyar maddesine maruz kalmak insanlar ve diğer canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Cilt, mide, akciğer ve kalp sistemlerinde ciddi rahatsızlıklara yol açabilir. (Altıntaş Yıldırım ve diğ., 2024). MV boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderilmesi için birçok teknik kullanılmıştır. Boyar madde moleküllerinin sudaki çözünürlükleri yüksek miktarda gerçekleştiği için, atık sulardan giderilmesi işlemleri zorlaşmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, yapılan araştırmalar arasında en etkili yöntem olarak ön görülmüştür (Rojas-Valencia ve diğ., 2021).

1.1.1.2. Malahit yeşili

Malahit yeşili (MG) katyonik ve kristal bir boyar maddedir (Oladoye ve diğ., 2023). Ayrıca, suda yüksek çözünürlüğü, sentetik yapısı, yüksek stabilitesi ve uygun fiyatlı olması çeşitli endüstriyel sektörlerde malahit yeşili kullanımını artırmıştır. Tekstil boyama, deri, gıda, kağıt hamuru ve kağıt üretimi, boya ve pigment üretimi, yün ve ipek gibi üretim endüstrilerinde yaygın olarak uygulanmaktadır (Lemos ve diğ., 2023).

Malahit yeşili ihtiva eden atık su deşarjının neden olduğu ışık penetrasyonunun engellenmesinden kaynaklanan su yüzeyi oksijenlenmesinin azalması sucul yaşamı tehlikeye atmaktadır (Piriya ve diğ., 2023). İnsan sağlığı açısından cilt, akciğer, karaciğer, iskelet sistemi ve kalp rahatsızlıklarına yol açabilir. Biyolojik olarak parçalanamayan bir boyar madde olan MG, doğrudan soluma ve sindirim yoluyla insanları ve hayvanları etkileyerek kanser, mutasyon, akciğer hastalıkları ve genetik hastalıklar gibi çeşitli etkilere neden olabilir. Araştırmalar MG'nin vücut dokuları ve sinir hücreleri için zararlı olduğunu, bağışıklık ve üreme yapıları üzerindeki genotoksik ve kanser yapıcı etkilerinden de bahsetmektedir. (Altıntaş Yıldırım ve diğ., 2024).

1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri



Şekil 1.2. Boyar madde içeren atık suları arıtma yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en çok kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ile arıtmadır. Ultrafiltrasyon, çözücü ekstraksiyonu ve biyosorpsiyon gibi yöntemler daha maliyetlidir

ve yüksek konsantrasyondaki kirliliklerin giderilmesinde yetersiz kalmaktadır. Suda çözünebilen asit ve reaktif boyar maddeler, sahip oldukları karmaşık kimyasal yapı, yüksek çözünürlük ve biyolojik ayrışmaya karşı direnç özellikleri nedeniyle, konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleriyle etkin bir şekilde uzaklaştırılamamaktadır. Atık sularda bulunan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilecek yöntem, atık suyun türüne bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bu doğrultuda, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlere dayanan çeşitli arıtma teknikleri kullanılmaktadır.

1.2.1. Fiziksel metotlar

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, hareketli bir fazda bulunan atom, molekül veya iyonların katı bir yüzey üzerine tutunması olayı olarak tanımlanır. Tutunan maddeler sıvı, gaz veya bir çözücünde çözülmüş katı formunda bulunabilir. İlk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gazlar üzerinde, ardından 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar üzerinde uygulanan bu yöntem, hem fiziksel hem de kimyasal özellikler taşıyan bir proses olarak bilinmektedir. Özellikle katı maddeler ve sorpsiyon temelli uygulamalar, su ve atık suların arıtımında oldukça yaygın biçimde tercih edilmektedir. (Eynur, 2016).

Tekstil atık sularının arıtımında, özellikle de boyar maddelerin, pigmentlerin uzaklaştırılmasında, aynı zamanda BOİ açısından oldukça etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların, özellikle boyar madde ve pigment içeriklerinin giderilmesinde, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) açısından da yüksek verimlilik sağlayan, maliyet açısından uygun bir arıtma yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin maliyet açısından avantajlı olması, üstün kalitede sonuçlar elde edilmesini sağlaması ve pratik uygulama kolaylığı sunması ve doğal bitkisel kökenli adsorbanların uygulamada olması gibi nedenlerden dolayı diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bu sebepten, adsorpsiyon işlemi ile atık su arıtımında uygulanan farklı çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu yönteminin avantajları arasında; boyar maddenin sürekli bir şekilde arıtılabilmesi, derişik duruma 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, çözünmüş katı madde içeriğini düşürememesi ve bu suyun tekrar kullanımı için çok önemlidir (Lopez ve diğ., 2002).

İyon değişimi

Adsorpsiyon yöntemiyle özellikle reaktif boyar maddelerin giderimi mümkün olmamaktadır; ayrıca, selüloz gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanların yeniden kullanımı için etkin bir rejenerasyon yapılamamaktadır. Bu durumda, iyon değiştirici reçineler söz konusu boyar madde ve adsorban türleri için daha pratik ve etkili bir çözüm sunmaktadır. İyon değişimi prensibine dayanan bu yöntemde, boyar madde içeren atık su sürekli olarak iyon değiştirici reçinelerden geçirilmekte ve hem katyonik hem de anyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması sağlanabilmektedir. Ayrıca, bu reçineler farklı tekniklerle rejenerasyona tabi tutulabilmekte, ancak dispers boyar maddelerin arıtımında istenilen etkinliği göstermemektedir. İyon değiştirici reçinelerle başarılı şekilde arıtılabilen boyar madde türlerinin sınırlı olması ve bu yöntemin yüksek işletme maliyetleri de önemli dezavantajları arasında yer almaktadır. Yöntemin başlıca avantajları arasında, rejenerasyon sayesinde adsorbanın tüketilmemesi, kullanılan çözücünün geri kazanılarak tekrar kullanıma uygun hale getirilmesi ve çözünür boyar maddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi yer almaktadır (El Mahdaoui ve diğ., 2024).

Ters ozmoz

Ters ozmoz yöntemi, ozmotik basınç prensibine dayanarak, mineral yoğunluğu yüksek suyun yarı geçirgen bir zar vasıtasıyla daha az mineral içeren tarafa taşınması işlemidir. Bu süreç sayesinde sudaki birçok mineral, mikroorganizma, bakteri ve virüs etkili şekilde arıtılabilmektedir (Yaşa, 2010). Ters ozmoz yöntemi, tekstil atık sularında bulunan asitler, metal kompleksleri ve yüksek çözünürlüklü bazik boyar maddelerin atık sudan tamamen uzaklaştırılmasını sağlar. Ancak, özellikle direkt ve reaktif boyama süreçlerinde yüksek konsantrasyonlarda elektrolit bulunması nedeniyle, bu tür atık sulara ters ozmoz uygulanamaması yöntemin önemli bir dezavantajını oluşturur (Namal, 2017).

Pıhtılaşma/ flokülasyon

Atık sulardaki askıdaki maddelerin temizlenmesi için koagülasyon, flokülasyon ve katı-sıvı ayırım yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır. Flokülasyon, kolloidlerin ve katı taneciklerin kendiliğinden veya bir berraklaştırıcı maddenin ilave edilmesinden sonra bir araya getirilip hızlı çöktürülmesi işlemleridir. Flokülasyonda, molekül ağırlığı yüksek olan organik polimerler ortama eklenir bu sayede parçacıklar arasında fiziksel bir etkileşim oluşturarak tanelerin floklaşmaları sağlanır (Taşdemir ve Erdem, 2010).

1.2.2. Kimyasal metotlar

Oksidasyon

Kimyasal arıtma teknikleri arasında, kullanımının pratikliği nedeniyle oksidasyon yöntemi, boyar madde uzaklaştırma işlemlerinde sık tercih edilen bir yöntemdir. Kimyasal oksidasyon oluşunca boyar maddede bulunan aromatik yapı kırılır ve bu sayede atık sudaki boyar madde giderilir. Bu yöntemde farklı oksidant türleri yaygın olarak uygulanmaktadır. Örneğin H_2O_2 , oksidasyon için kullanılan oksitleyici türlerinden biridir. Fakat yapısından dolayı kullanılmadan önce aktif hale getirilmesi gerekir. Boyar madde içeren atık sularda uygulanan oksidasyon yöntemlerinden biri, klorlu bileşiklerin kullanılmasıdır. Bu süreçte, klor iyonları boyar madde molekülündeki amino gruplara nüfuz ederek azo bağlarının kırılmasına neden olur (Slokar ve Le Marechal, 1998).

Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntemin, çamur oluşturmaması, kimyasal madde tüketiminin az olması, boyar madde giderimin de etkili bir metot olması ve kirliliğe neden olan maddelerin parçalanmasında yüksek verim elde edilmesi gibi avantajları vardır. Organik maddelerin elektrokimyasal arıtımı sırasında, bileşikler anot yüzeyinde su ve karbondioksit oksitlenmektedir. Geçmiş zamanlarda anot olarak genellikle grafit kullanılırken günümüzde soy metallerle kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı çoktur. Böylece $BOİ$, $KOİ$ ve boyar madde gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat kullanılan elektriğin maliyetinin yüksek olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır (Aydın, 2009).

Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem, boyar madde moleküllerini ultraviyole (UV) ışınımı eşliğinde hidrojen peroksit varlığında su ve karbondioksit'e dönüştürür. Bu dönüşüm, yüksek yoğunlukta oluşan hidroksil radikallerinin etkisiyle gerçekleşir. UV ışınları, hidrojen peroksit molekülünü aktive ederek onu iki reaktif hidroksil radikaline ayırır ve bu radikaller boyar madde yapısını parçalayarak mineralizasyona yol açar. İşlem için ultraviyole (UV) ışınımı genellikle civa ark lambaları aracılığıyla sağlanmaktadır. Boyar maddelerin giderilme hızı; UV ışınının yoğunluğuna, ortamın pH seviyesine, boyar madde molekülünün kimyasal yapısına ve başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genellikle etkili bir renk giderimi, pH değerinin nötr (yaklaşık 7) olduğu, UV ışık şiddetinin yüksek tutulduğu, farklı boyar madde türlerine göre belirlenmiş maksimum düzeyde hidrojen peroksit ilave edildiği ve çözeltide hidrojen peroksitten daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip başka bir oksitleyici maddenin bulunmadığı koşullarda gerçekleşmektedir (Slokar ve Le Marechal, 1998). Fotokimyasal yöntemlerin boyar madde içeren atık suların arıtımındaki avantajları arasında, işlem sırasında atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara sebep olan organik bileşiklerin büyük miktarda azaltılması yer almaktadır.

Ozonlama

Ozon (O_3) oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozonlama diğer yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptir. Ozonlama yöntemiyle azoik, dispers/sülfür ve reaktif boyar madde içeren atık sularda renk giderimi sağlanır fakat vat boyar madde içeren arıtma sularında renk giderimi sınırlıdır. Ozonlama, fenollerin, pestisitlerin, klorlu hidrokarbonların ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasını sağlar. Diğer yöntemlerde atık çamur oluşurken bu yöntemde oluşmaz, 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 arıtma yöntemi, sanayi kaynaklı organik kirleticilerin çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesini hedefleyen bir arıtma sürecidir (Robinson ve diğ., 2001). Fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyetli olması ve tüm boyar madde türlerine

uygulanamaması gibi sınırlayıcı yönleri, bu tekniklerin yaygın kullanımını engellemektedir. Buna karşılık biyoteknolojik arıtma sistemleri, düşük işletme giderleri, daha az miktarda atık çamur üretmeleri ve toksik yan ürünlerin oluşumuna neden olmamaları sayesinde, atık suların arıtılmasında çevre dostu ve ekonomik bir alternatif sunmaktadır.

Aerobik ve Anaerobik Yöntem

Aktif çamur süreci, atık sudaki çözünmüş ve kolloidal organik maddelerin, mikroorganizmaların etkisiyle çökebilir biyolojik floklar haline getirilmesini sağlayan bir arıtma yöntemidir. Endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan klasik aktif çamur sistemleri, birçok boyar maddeyi yeterince arıtamaz. Bu sistemlerde bazı boyar maddeler biyolojik olarak ya çok zor parçalanır ya da hiç tepkimeye girmez. Özellikle bazık, doğrudan ve bazı azo boyar maddeler, suda kolay çözünmelerine rağmen mikroorganizmalar tarafından tam olarak parçalanamaz. Ancak bu mikroorganizmalar, boyar maddenin bir kısmını tutarak (adsorbe ederek) atık sudaki rengi bir miktar azaltabilir. Sentetik boyar maddeler, özellikle azo boyar maddeler, kimyasal ve ışığa karşı dayanıklı olacak şekilde üretildiklerinden aerobik ortamda bakteriyle parçalanmaya karşı dirençlidir. Ayrıca, bu tür maddelerin molekül ağırlıkları yüksek olduğu için biyolojik hücre zarından geçmeleri zorlaşır ve bu da biyolojik olarak parçalanmalarını engeller (Forgacs ve diğ., 2004).

Boyar maddelerin oksijensiz (anaerobik) ortamda parçalanması, özellikle oksijenli (aerobik) koşullarda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerin arıtılması açısından etkili bir yöntemdir. Anaerobik ortamda yapılan boyar madde parçalanma çalışmaları, genellikle suda çözünebilir ve aerobik koşullarda parçalanamayan reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu tür bir parçalanma, oksijenli ortamda gerçekleşemez. Bu nedenle, aerobik arıtmaya geçmeden önce azo bağlarının anaerobik koşullarda parçalanması gerekir. Çünkü bu bağların kopması sonucu, parçalanması zor ve kanserojen özellik taşıyabilen amin bileşikler ortaya çıkabilir (Zafar ve diğ., 2022).

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin bakteri gibi biyolojik kütleler tarafından yüzeyde tutulması ya da bu kütle içinde birikmesi olarak tanımlanabilir. Başka bir

ifadeyle; bakteri, alg, mantar ya da yengeç kabuğu gibi biyolojik kaynakların, sulu ortamlardaki kirleticileri hücre yüzeyinde ya da hücre içinde toplaması sürecine biyosorpsiyon denir (Hamutoğlu ve diğ., 2012).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, hareketli bir fazda yer alan atomların, moleküllerin veya iyonların bir katı yüzey üzerine fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerle tutulması süreci olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçte tutunan türler; sıvı, gaz ya da çözücü içerisinde çözünmüş haldeki katılar olabilir. Adsorpsiyon olgusu ilk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gaz sistemleri üzerinde gözlemlenmiş, ardından 1785 yılında Lowitz tarafından sıvı ortamlar için de tanımlanarak bilimsel literatüre kazandırılmıştır. Bu mekanizma, özellikle katı yüzeylerin yüksek özgül yüzey alanları sayesinde çevresel kirleticilerin tutulmasında önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde, adsorpsiyon işlemi hem içme suyu arıtımında hem de endüstriyel atık suların saflaştırılmasında etkin bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu bağlamda, yüzeye tutunan madde “adsorbat”, bu olayın gerçekleştiği katı yüzey ise “adsorban” olarak adlandırılır.

Genel anlamda, bir maddenin başka bir faz içerisinde fiziksel ya da kimyasal etkileşimler yoluyla tutulması süreci “sorpsiyon” olarak adlandırılır. Bu terim, yüzeye tutunma anlamına gelen adsorpsiyon ile hacim içerisine alınma süreci olan absorpsiyonu kapsayan üst bir tanımlamadır. Sorpsiyonla yüzeye bağlanan tanecik ya da moleküllerin, uygun dış koşullar sağlandığında yüzeyden ayrılması ise “desorpsiyon” olarak ifade edilir ve bu olay, adsorpsiyonun ters yönde işleyen mekanizmasıdır. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, adsorpsiyon işlemi sabit sıcaklık ve sabit basınç koşullarında kendiliğinden meydana gelir; bu nedenle sürece karşılık gelen serbest enerji değişimi (ΔG°) her zaman negatiftir. Öte yandan, gaz veya sıvı ortamda daha düzensiz halde bulunan tanecikler, katı bir yüzeye tutunarak daha düzenli bir yapıya geçtiklerinden, sistemin düzensizlik ölçüsü olan entropi (ΔS°) bu süreçte azalır ve bu değişim de negatif işaretlidir. Bu özellikler, adsorpsiyonun hem enerji hem de düzenlilik açısından doğal bir eğilimle ilerlediğini ortaya koymaktadır.

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, π - π 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 sürecinin etkili bir şekilde gerçekleşebilmesi için belirli fiziksel ve kimyasal koşulların sağlanması gereklidir (Crini ve Lichtfouse, 2019). Öncelikle, çözeltide bulunan hedef kirleticilerin adsorban yüzeyine ulaşabilmesi için, bu maddelerin etrafını saran sınır tabaka olarak adlandırılan ince sıvı filmden geçmesi gerekir. Bu aşama “film difüzyonu” olarak tanımlanır ve genellikle kütle transferiyle sınırlı bir adımdır. Ardından, adsorban yüzeyine ulaşan moleküllerin, yüzeyde bulunan gözenekli yapıların iç kısımlarına nüfuz edebilmesi için “por difüzyonu” adı verilen ikinci bir geçiş evresi gerçekleşmelidir. Bu iki difüzyon mekanizmasını tamamlayan çözünmüş maddeler, adsorban yüzeyine fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerle bağlanarak adsorpsiyon işlemini tamamlar. Bu süreç, bir dizi parametreye duyarlıdır. Özellikle karıştırma hızı, çözeltinin pH değeri, sıcaklık, kullanılan adsorbanın fiziksel özellikleri, adsorplanacak maddenin kimyasal yapısı ve çözücünün karakteristiği, adsorpsiyon verimliliğini doğrudan etkileyen başlıca faktörler arasında yer almaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Crini ve Lichtfouse, 2019).

1.3.1.1. Adsorban-adsorbat türü ve yapısı

Adsorpsiyon sürecinin etkinliğini belirleyen en temel faktörlerden biri, kullanılan adsorban ile tutulacak madde olan adsorbatın kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Bu iki bileşen arasındaki etkileşim düzeyi, sistemin genel adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini doğrudan etkiler. Adsorban ve adsorbat arasında yapısal ve yüzeysel uyumun yüksek olması, tutunma sürecinin daha etkin gerçekleşmesini sağlar. Bu nedenle, adsorpsiyon uygulamalarında genellikle geniş yüzey alanına sahip, gözenekli yapıya sahip adsorban materyaller tercih edilmektedir. Böylelikle daha az miktarda adsorban kullanılarak, daha fazla sayıda adsorbat molekülünün yüzeyle etkileşime geçmesi

mümkün hâle gelir. Bunun yanı sıra, adsorbanın yüzey karakteristikleri büyük önem taşır. Yüzeyin porozitesi, gözenek çapları, elektrostatik yük dağılımı, fonksiyonel yüzey gruplarının varlığı ve hidrofilik-hidrofobik özellikleri; adsorpsiyonun mekanizmasını ve kapasitesini etkileyen başlıca parametreler arasında yer almaktadır (Tang, 2024). Bu faktörlerin her biri, adsorbatın yüzeye bağlanma eğilimini belirleyen mikroskobik düzeydeki etkileşimlerin temelini oluşturur.

1.3.1.2. Çözelti karıştırma hızı

Adsorpsiyon sürecinin kinetiği, büyük ölçüde sistemde uygulanan karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında, adsorban taneciklerinin çevresini saran sıvı film tabakası daha kalın olur. Bu durumda, kütle transferinin sınırlayıcı basamağı film difüzyonu hâline gelir, çünkü çözünmüş maddelerin yüzeye ulaşması daha fazla zaman alır. Karıştırma şiddeti artırıldığında ise bu sıvı film inceler ve film difüzyonunun direnci azalır; böylece kontrol edici basamak, gözenek içi transferi tanımlayan por difüzyonuna doğru kayar. Özellikle yüksek karıştırma hızlarının uygulandığı kesikli (batch) sistemlerde, film tabakasının direnci ortadan kalktığı için por difüzyonu, adsorpsiyon hızını sınırlayan temel faktör hâline gelir. Bu nedenle, sistem tasarımı ve işlem koşullarının optimizasyonunda difüzyon mekanizmalarının ayrıntılı olarak değerlendirilmesi, adsorpsiyon verimliliğinin artırılması açısından kritik öneme sahiptir (Foo ve Hameed, 2010; Tang, 2024).

1.3.1.3. Çözelti ortamın pH değeri

Çevresel pH değeri, adsorpsiyon sürecini etkileyen kritik bir parametre olup, bu etki çeşitli mekanizmalar aracılığıyla ortaya çıkar. Farklı iyon türlerinin adsorpsiyon kapasiteleri, pH değişimine bağlı olarak belirgin şekilde farklılık göstermektedir. Örneğin, organik asitler asidik ortamlarda (düşük pH) yüksek oranda yüzeylere tutunma eğilimi gösterirken, organik bazlar ise alkalın koşullarda (yüksek pH) daha etkin bir adsorpsiyon performansı sergilemektedir. Bu durum, iyonların yük durumu ve yüzey etkileşimleri ile yakından ilişkilidir ve adsorpsiyonun verimliliğinde belirleyici rol oynar (Yıldız, 2014).

1.3.1.4. Çözelti ortamının sıcaklığı

Sıcaklık, adsorpsiyon mekanizmasını belirgin şekilde etkileyen temel termodinamik faktörlerden biridir. Genel olarak, adsorpsiyonun kinetik ve termodinamik dinamiklerine bağlı olarak, sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açabilirken, sıcaklık düşüşü bu kapasiteyi azaltmaktadır. Ancak, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik doğası göz önüne alındığında, sıcaklığın yükselmesi genellikle adsorpsiyonun verimliliğini olumsuz yönde etkiler; çünkü ekzotermik reaksiyonlarda düşük sıcaklıklar adsorpsiyonun daha fazla gerçekleşmesini destekler. Bu termodinamik özellik, adsorbanın rejenerasyonunda da etkin bir şekilde kullanılır; zira yüksek sıcaklıklar adsorban yüzeyinde tutulan adsorbat moleküllerinin serbestleşmesini sağlayarak, adsorpsiyon yüzeyinin yenilenmesini mümkün kılar (Bağcı, 2014).

1.3.1.5. Adsorban yüzey alanı

Adsorpsiyon olayı doğası gereği yüzeysel bir süreç olduğundan, adsorbanın spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Mevcut adsorbanın toplam yüzey alanının adsorpsiyona aktif olarak katılan kısmı, ‘spesifik yüzey alanı’ olarak tanımlanır ve bu parametre, adsorpsiyon performansının önemli göstergelerinden biridir. Katı adsorbanların belirli bir kütlelerinde gerçekleşen adsorpsiyon verimliliği, birim yüzey alanı büyüklüğü ve adsorbanın gözenek yapısının karakteristik özellikleri ile doğru orantılı olarak artış gösterir. Dolayısıyla, adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzey alanının genişlemesi, adsorbe edilen madde miktarının artmasına doğrudan katkıda bulunur (John ve David Jr, 2018).

1.3.1.6. Adsorban tanecik boyutu

Adsorpsiyon sürecinde, adsorban partiküllerinin boyutu, adsorpsiyon verimliliği üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte, adsorbanın toplam yüzey alanı artmakta ve böylece adsorpsiyon oranı önemli ölçüde yükselmektedir. Daha küçük partiküller, yüzey alanının yanı sıra kütle transferini kolaylaştırarak, adsorpsiyon kinetiklerini iyileştirmekte ve sonuçta adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açmaktadır (Ruthven, 1984; Foo ve Hameed, 2010).

1.3.1.7. Çözünürlük

Genel olarak, bir maddenin adsorpsiyon yüzdesi, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda maddenin çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Adsorbatın çözünürlüğü yüksek olduğunda, adsorban ile çözelti arasındaki bağlanma kuvveti zayıflar ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bu durum, çözünebilirliğin artmasının adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunma eğilimini olumsuz etkilediğini göstermektedir (Alkhalidi ve diğ., 2024).

1.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklık koşulları altında, adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki ilişkiye 'adsorpsiyon izotermi' denir. Adsorpsiyon izotermi, özellikle aktif karbon gibi adsorbanların belirli bir maddeyi tutma kapasitesini ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamada kritik bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu izoterm, adsorpsiyon performansının nicel değerlendirilmesini sağlayarak, proses optimizasyonunda yol gösterici olmaktadır. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Adsorpsiyon süreci, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözelti veya gaz fazında kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge sağlanana kadar devam eder. Gaz fazı için bu konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç şeklinde ifade edilirken, sıvı çözeltiler için konsantrasyon genellikle kütle birimleri (örneğin mg/L veya ppm) cinsindendir. Bu denge durumu, matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile modellenir. Tarihsel süreçte, Jaeger ve Erdös tarafından ortaya konan genel formülasyon temel alınarak, farklı sistemler ve adsorpsiyon koşulları için çeşitli izoterm denklemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmalar, adsorpsiyonun termodinamik ve kinetik özelliklerini daha iyi anlamaya olanak sağlamaktadır. Adsorpsiyon sürecinin elverişlilik derecesini değerlendirmek amacıyla, boyutsuz bir parametre olan R_L (dağılma) sabiti hesaplanır. R_L sabitinin 0 ile 1 arasında bir değere sahip olması, adsorpsiyonun termodinamik olarak elverişli ve gerçekleşebilir olduğunu gösterir. Bu parametre, özellikle Langmuir izoterm modeli kapsamında adsorpsiyonun karakteristik davranışını tanımlamakta kullanılır ve prosesin etkinliğine dair önemli bilgiler sunar (Ehiomogue ve diğ., 2022).

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

Çizelge 1.1. R_L değerine göre izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.3.2.1. Freundlich izotermi

Bu izoterm türünde, belirli bir miktar adsorban tarafından tutulan madde miktarı, başlangıçta basınç veya derişimdeki artışa paralel olarak hızlı bir yükseliş sergilemektedir. Ancak, adsorban yüzeyinin gaz molekülleriyle doyuma ulaşmasıyla birlikte, adsorpsiyon hızı belirgin biçimde yavaşlamaktadır. Freundlich izotermi, özellikle su arıtma ve atık su yönetiminde kullanılan çeşitli adsorbanların adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada yaygın şekilde tercih edilen bir modeldir. Bu izoterm, heterojen yüzeyler ve çok katmanlı adsorpsiyon gibi karmaşık süreçleri açıklamada etkin bir matematiksel ifade ile temsil edilmektedir (Zhang ve diğ., 2024).

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

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.

1.3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji bakımından homojen olduğu ve adsorpsiyonun tek katmanlı gerçekleştiği varsayımına dayanarak, bu tür adsorpsiyon süreçlerini modellemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model, yüzeydeki her adsorpsiyon sitesinin eşit enerjiye sahip olduğunu ve bir siteye yalnızca bir adsorbat

molekölünün bağlanabileceğini öngörür (Langmuir, 1916). Langmuir izotermi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik (1.3) ile 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 (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.

1.3.2.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Karakteristik sorpsiyon eğrisi, özellikle adsorbanın gözenekli yüzey yapısına bağlı sistemlerin analizinde tercih edilen bir modeldir. Diğer izoterm modellerinden farklı olarak, çoğu durumda elde edilen sabitler adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal doğası hakkında doğrudan bilgi sunmazken, Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi kapsamında hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi, bu sürecin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirlemede kritik bir gösterge işlevi görür. Böylece, D-R izotermi, adsorpsiyon mekanizmasının temel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir araç olarak öne çıkar. Bu izoterm homojen bir yüzey ve sabit bir adsorblama potansiyeli temeline dayanmaz. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorblama işlemlerini açıklamada kullanılır (Dubinin, 1960; Ho ve McKay, 2000). Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir.

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

C_e = Denge durumundaki çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu (mg/dm^3).

q_e = Denge durumunda adsorban tarafından tutulmuş adsorbat miktarı (mg/g)

ε = Polanyi potansiyeli

q_m = Adsorbantın maksimum kapasitesi

k = D-R izotermi sabiti

R = gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$)

T = Sıcaklık (K)

1.3.2.4. Scatchard izotermi

Scatchard analizi, adsorpsiyon sürecinin Langmuir veya Freundlich izoterm modellerine uyumunu değerlendirmede kullanılan güçlü bir grafiksel yöntemdir. Bu analiz, adsorbatın karakteristik özelliklerini incelemeye, Langmuir ve Freundlich modellerine kıyasla daha yüksek güvenilirlik sağlamaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının detaylarına ışık tutarak, sürecin temel doğasını anlamaya katkıda bulunur. Scatchard grafiğinin doğrusal bir yapıya yakın olması, adsorpsiyonun tek katmanlı ve homojen yüzeyde gerçekleşen Langmuir tipi bir mekanizmaya işaret eder (Scatchard, 1949; Lakshmi ve diğ., 2021).

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

Eşitlik 1.5 ile tanımlanan bu modelde q_e ; adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarını (mg/g), C_e ; adsorban ile denge halindeki çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg/L), Q_s ; adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_s ; bağlanma sabitini temsil etmektedir. Bu denkleme dayanarak, q_e/C_e değerlerine karşılık q_e değerleri grafik üzerinde gösterildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi K_s sabitini, y-kesişim noktası ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_s değerini vermektedir. Böylece, bu grafiksel yöntem adsorpsiyonun karakteristik parametrelerinin belirlenmesinde önemli bir araç olarak kullanılmaktadır.

1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin zamanla değişimini inceleyerek, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına katkı sağlayan temel bir yaklaşımdır. Bu mekanizmanın doğru şekilde modellenebilmesi, sürecin dinamiklerini belirleyen kinetik aşamaların net olarak ortaya konulmasını gerektirir. Tipik bir adsorpsiyon süreci dört temel adımdan oluşmaktadır.

1) Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorban yüzeyini çevreleyen film tabakasının sınırına doğru difüze olur. Bu adım, sistemde yeterli karışım veya türbülans mevcutsa, genellikle hız sınırlayıcı bir etken olarak değerlendirilmez.

2) Adsorbat molekülleri, film tabakasını geçerek adsorbanın dış yüzeyinden iç gözenek ağına doğru ilerler ve gözenek girişlerine ulaşır.

3) Ardından, adsorbat gözenekler içinde ilerleyerek aktif yüzeylere, yani gerçek adsorpsiyon bölgelerine taşınır. Bu adım, özellikle zamanla sınırlı adsorpsiyon sistemlerinde hız belirleyici basamak olabilir.

4) Son olarak, adsorbat molekülleri adsorbanın iç yüzeylerine bağlanarak adsorpsiyon gerçekleşir. Bu aşama, genellikle hızlı ve kinetik açıdan sınırlayıcı olmayan bir adımdır.

Eğer adsorban sabit bir fazda bulunuyorsa, yani hareket etmeyen bir yapıdaysa, film difüzyonuna dayalı ilk adım hız belirleyici hale gelebilir. Ancak sistemde yeterli düzeyde karıştırma veya akış sağlandığında, yüzey film tabakasının kalınlığı azalır ve bu da genel adsorpsiyon hızını artırır. İkinci ve üçüncü adımlar çoğunlukla kinetik sınırlayıcı basamaklar olarak kabul edilirken, dördüncü adımın oldukça hızlı gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Özellikle ikinci adım, adsorpsiyonun başlangıcında etkiliyken; üçüncü adım, sürecin devamında, yani uzun süreli kinetik davranış üzerinde baskın rol oynamaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon hızını esas olarak kontrol eden basamağın üçüncü adım olduğu sonucuna varılabilir. Bu çalışmada, adsorpsiyon kinetiğini modellemek amacıyla yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmıştır. Bu modeller, adsorbatın adsorban yüzeyine tutunma mekanizmalarını anlamada ve kinetik parametrelerin tayininde önemli bir temel sağlamaktadır (Ho ve McKay, 1999; Azizian, 2004).

1.3.3.1. Yalancı-birinci-derece hız eşitliği

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon sürecinin hızını belirlemek ve kinetik parametreleri nicel olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu model, adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyindeki boş aktif bölge sayısı ile orantılı olduğunu varsayar. Sürecin hız sabiti olan K_1 'in belirlenmesinde kullanılan matematiksel ifade, eşitlik (1.6) ile tanımlanmaktadır. Bu eşitlik, adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimini açıklayarak, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sistemin kinetik uygunluğunu değerlendirmeye olanak tanır.

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

Söz konusu eşitlik, farklı kaynaklardan gelen atık sulara bulunan kirleticilerin adsorpsiyon davranışlarını tanımlamak amacıyla geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Özellikle endüstriyel, evsel ve tarımsal kökenli atık suların arıtılmasında, kirleticilerin adsorban yüzeyine bağlanma kinetiğini modellemek için sıklıkla tercih edilmektedir (Dey ve diğ., 2024).

1.3.3.2. Yalancı-ikinci-derece hız eşitliği

Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli, adsorpsiyon sürecinin hızını, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla tutunma eğilimiyle ilişkilendirerek açıklayan bir kinetik yaklaşımdır. Bu model, özellikle kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyon) baskın olduğu sistemlerde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Yalancı ikinci mertebe 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 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dak.}^{-1}$), yalancı ikinci mertebe hız sabitidir (Qiu ve diğ., 2009).

Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti (k_2) t'ye karşı t/q grafiğinin kaymasından hesaplanmaktadır. Farklı sıcaklıklardaki k (hız sabiti) değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminde E_a (Aktivasyon enerjisi)'nin saptanması mümkündür (Qiu ve diğ., 2009; Ho ve McKay, 1999).

1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, bir adsorpsiyon sürecinin enerji dönüşümlerini ve moleküler düzeydeki mekanizmasını anlamak için temel bir değerlendirme aracıdır. Bu kapsamda, standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması, adsorpsiyonun doğasına ilişkin önemli bilgiler sunar. Bu parametreler aracılığıyla, adsorpsiyonun fiziksel

(fizisorpsiyon) mı yoksa kimyasal (kemisorpsiyon) mı olduğu, sürecin endotermik ya da ekzotermik karakter taşıyıp taşımadığı ve sistemin düzen derecesinde meydana gelen değişiklikler belirlenebilir. Özellikle Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), adsorpsiyon olayının termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini değerlendirmede kritik rol oynamaktadır. Sabit sıcaklık ve basınç koşullarında ΔG° değerinin negatif olması, sürecin enerji açısından elverişli ve kendiliğinden ilerleyen bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine bağlanmasının dışarıdan enerji girişi olmadan gerçekleşebileceğini ifade eder. Buna karşın, pozitif ΔG° değerleri, adsorpsiyonun dış enerji girdisi gerektiren, dolayısıyla termodinamik olarak elverişsiz bir süreç olduğunu ortaya koyar. Bu doğrultuda, termodinamik analizler yalnızca adsorpsiyon sürecinin termodinamik açıdan uygunluğunu değerlendirmekle kalmaz; aynı zamanda adsorban ve adsorbat arasındaki yüzey etkileşimlerinin sıcaklıkla değişen davranışlarını da kapsamlı bir biçimde ortaya koyar. Böylece, adsorpsiyon mekanizmasının enerji temelli doğası daha derinlemesine anlaşılabilir (Çelik ve diğ., 2008). Entropi değişimi (ΔS°) negatif işaret taşıdığına, başlangıçta düzensiz olan gaz veya sıvı fazındaki moleküllerin katı adsorban yüzeyine tutunarak daha organize ve düzenli bir yapı oluşturdukları anlaşılır. Buna karşılık, ΔS° pozitif işaretli olduğunda ise, adsorban ile sıvı faz arasındaki ara yüzeyde düzensizlik ve moleküler hareketliliğin arttığı gözlemlenir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) negatif değer aldığına, süreç ekzotermik karakterde olup ortamdan ısı açığa çıkar; buna karşılık pozitif ΔH° değerleri, adsorpsiyonun endotermik doğasını ve enerji gerektiren bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon sürecindeki ilerleme veya gerileme, doğrudan Gibbs serbest enerji değişimindeki (ΔG°) değişimlerle ilişkilidir ve bu parametre sürecin termodinamik yönünü belirler. Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi, aşağıdaki eşitlik ile matematiksel olarak ifade edilmektedir.

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

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

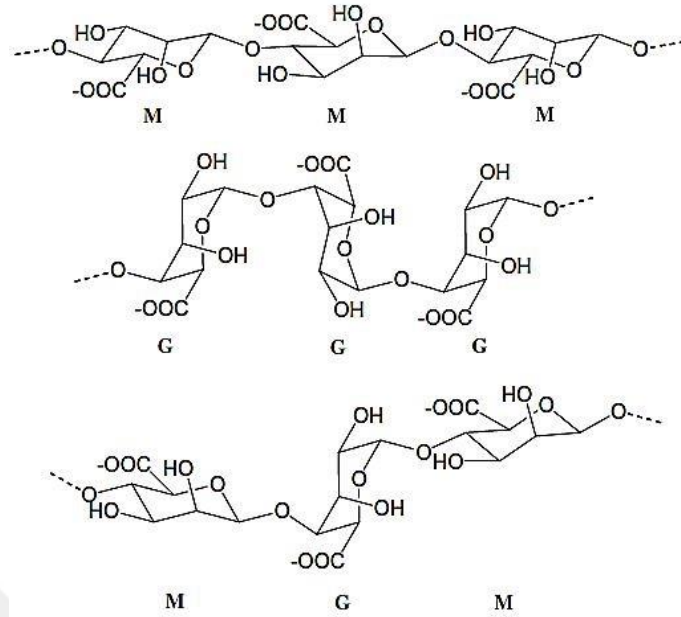
$$\ln K_c = R\Delta S^\circ - RT\Delta H^\circ \quad (1.9)$$

$\ln K_c$ değerlerinin ters sıcaklık ($1/T$) eksenine karşı grafiksel olarak gösterilmesiyle elde edilen doğrusal eğrinin eğiminden ΔH° , y-kesişiminden ise ΔS° değerleri hesaplanmaktadır (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Li ve diğ., 2011).

1.4. Aljinat

Aljinat ilk kez 1883 yılında Stanford tarafından kahverengi deniz yosunlarından izole edilmiştir. Günümüzde aljinatlar başlıca *Macrocystis*, *Eklonia*, *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Fucus*, *Pelvetia* gibi kahverengi deniz yosunlarından elde edilmekte olup, bunun yanında bazı mikroorganizmalar (örneğin *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas* türleri) ve çeşitli bakterilerden (*Azotobacter crococom*, *Azotobacter vinelandii* vb.) de üretilmektedir (Siddaramaiah ve diğ., 2008). Aljinatlar toksik özellik taşımayan, tat ve koku içermeyen doğal biyopolimerlerdir. Bu tür biyopolimerler, sahip oldukları fonksiyonel gruplar nedeniyle genellikle yüksek metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Pathak ve diğ., 2009). Doğada biyobozunur özelliğe sahip lineer kopolimerler olarak bulunurlar. Aljinik asit tuzları tek değerlikli katyonlarla (Na^+ , K^+ , NH_4^+) suda çözünebilirken, kalsiyum aljinat suda çözünmez niteliktedir (Kadokawa ve diğ., 2005). Aljinatların en önemli özelliklerinden biri jel yapıya dönüşebilme kapasiteleridir. Bu özellik, emülsiyon ve sulu ortamlarda stabilizasyonun sağlanmasına da imkân tanımaktadır. Zincir yapısında guluronik asit oranının artması, elde edilen jelin porozitesini ve mekanik dayanıklılığını artırmakta; aynı zamanda ısıya karşı daha dirençli, sert ancak kolay kırılabilen bir yapı meydana getirmektedir. Ayrıca jel yapısı, asitlere ve şelatlayıcı bileşiklere karşı da kararlılık göstermektedir (Jejurikar ve diğ., 2011). Aljinat, Ca^{2+} , Ba^{2+} ve Sr^{2+} gibi birçok iki değerlikli katyonla çapraz bağlanarak hidrojel formu oluşturabilmektedir. Aljinat yapısında bulunan hidroksil, karboksil, amid ve amin grupları metal iyonlarını bağlama kapasitesine sahiptir. Metal iyonlarına olan afinitesi, zincir yapısında guluronik asit bloklarının artışıyla doğru orantılı olarak yükselmektedir (Draget ve Taylor, 2011). İki değerlikli katyonlar ile sodyum aljinat arasındaki reaksiyon mekanizması ise Eşitlik 1.10'da gösterilmektedir.



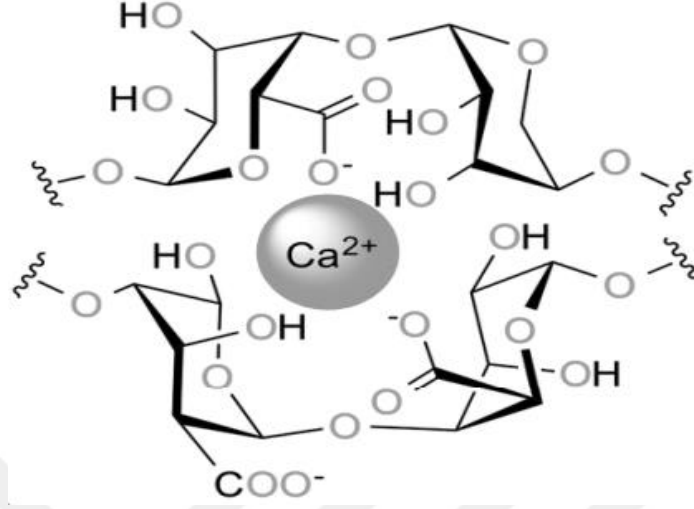


Şekil 1.3. Aljinatın kimyasal yapısı

1.4.1. Aljinat “Yumurta kutusu” modeli

Aljinat polimerlerinin iki değerlikli katyonlarla bağlanma mekanizmasını açıklamak için literatürde sıklıkla “yumurta kutusu modeli” tanımı kullanılmaktadır (Şekil 1.4.). Bu modele göre aljinat ile Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Co^{2+} gibi divalent katyonlar arasında çapraz bağlanmalar gerçekleşmektedir. Aljinat zincirleri yapısında bulunan hidroksil ($-\text{OH}$) ve karboksilat ($-\text{COO}^-$) fonksiyonel grupları sayesinde bu etkileşimleri gerçekleştirebilmektedir. Jel oluşumu, esas olarak karboksil grupları ile divalent katyonlar arasındaki iyonik etkileşimler sonucunda meydana gelmektedir (Gombotz ve Wee, 2012). Jelleşme sırasında Ca^{2+} iyonlarının aljinat zincirleri arasına yerleşmesiyle oluşan üç boyutlu ağ yapısı, kutu içerisindeki yumurtaların düzenine benzetildiği için bu mekanizma “yumurta kutusu” (egg-box) modeli olarak adlandırılmaktadır (Banerjee ve diğ., 2007). Aljinatlar, iki değerlikli katyonlarla tek değerlikli katyonlara kıyasla çok daha yüksek jel oluşturma eğilimi göstermektedir. Smidsrod’un 1972 yılında gerçekleştirdiği çalışmalar, sodyum aljinattan elde edilen jellerin mekanik dayanıklılığının kullanılan katyona bağlı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymuş ve jel kuvvetinin $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ sırasına göre değiştiğini bildirmiştir. Ayrıca jelleşme koşullarının da elde edilen yapının mekanik özellikleri üzerinde belirleyici olduğu bilinmektedir. Örneğin, düşük sıcaklıklarda Ca^{2+} iyonlarının difüzyon hızı azaldığından, çapraz bağlanma süreci daha yavaş gerçekleşmekte; bu da

daha sıkı örgülenmiş, mekanik dayanıklılığı daha yüksek jel yapıların oluşumuna yol açmaktadır (Augst ve diğ., 2006).



Şekil 1.3. Katyonlara bağlanmada yumurta kutusu modeli

1.4.2. Aljinatın kullanım alanları

Aljinat, sahip olduğu biyoyuymululuk, toksik olmama, jelleşme ve kıvam arttırma gibi özellikleri nedeniyle pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

Tekstil endüstrisi: Aljinat, tekstil sektöründe boyaların kıvamını artırmak, kumaşların ateşe dayanıklılığını geliştirmek, boya koyulaştırıcı ve emülsiyon sabitleyici olarak işlev görmek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca kumaş dokusunu sıkılaştırma ve su geçirgenliğini azaltma gibi özellikleri de tekstil ürünlerinin kalitesine katkı sağlamaktadır (Sen ve diğ., 2010).

Gıda endüstrisi: Toksik özelliğinin bulunmaması sayesinde aljinat, gıda sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir. Jel oluşturucu, emülsiyon dengeleyici ve kıvam arttırıcı olarak pudıng, dondurma ve mayonez üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca dondurma üretiminde buz kristallerinin oluşumunu engelleyerek ürün kalitesini koruyan stabilizatör görevi görmektedir. Aljinik asit tuzlarının su ile şişme özelliği, diyet ürünlerinde de işlevsel katkı maddesi olarak kullanılmasına imkân tanımaktadır (Sen ve diğ., 2010).

Boya sanayisi: Aljinat, doğal şeffaf yapısı sayesinde boyayı absorbe ederek istenilen rengin elde edilmesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca boyalarda emülsiyon

sabitleyici, akışkanlığı azaltıcı ve pigmentlerin bozulmasını önleyici özellikleriyle önemli bir katkı maddesidir (Sen ve diğ., 2010).

Tıp, biyomedikal ve biyoteknoloji uygulamaları: İnsan vücudu ile biyouyumlu ve toksik olmayan yapısı nedeniyle aljinat, ağız ve diş sağlığında, açık yara tedavilerinde ve çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Kemik, kırık, cilt, kalp ve karaciğer dokularının yenilenmesinde doku mühendisliği çalışmaları için taşıyıcı malzeme olarak değerlendirilmektedir (Siddaramaiah ve diğ., 2008).

İlaç endüstrisi: Kremlerin homojenliğini ve stabilitesini artırmak amacıyla yardımcı madde olarak kullanılan aljinat, jel veya film formunda koruyucu tabaka oluşturabilmektedir. Ayrıca dermatolojik uygulamalarda yara örtüsü, sargı bezi üretimi ve diş kalıplarında kullanılmaktadır (Siddaramaiah ve diğ., 2008).

Kâğıt, kozmetik ve inşaat endüstrileri: Aljinat, kâğıt sanayisinde baskı kalitesini artırmak, parlaticı ve dolgu malzemesi olarak işlev görmektedir. Kozmetik sektöründe nemlendirici formülasyonlarda katkı maddesi olarak yer almaktadır. İnşaat sektöründe ise asfalt, beton karışımları, dış kaplama malzemeleri ve havaalanı pistlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kırılmaz cam ve cam yalıtım sistemlerinde, ses ve ısı izolasyonu için, dehidrasyon çalışmalarında ise membran materyali olarak değerlendirilmektedir (Siddaramaiah ve diğ., 2008).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda çevresel kirliliğin önemli bir kaynağını oluşturan sentetik boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar artış göstermektedir. Bu bağlamda, doğal veya kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorban malzemelerin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar literatürde dikkat çekici bir yer edinmiştir.

Duman ve arkadaşları (2020), metilen mavisinin sudan giderilmesi amacıyla tri(etilen glikol) divinil eter kullanarak serbest radikal çapraz bağlama reaksiyonu yoluyla agar/κ-karagenan kompozit hidrojel adsorbanını sentezlemişlerdir. Elde edilen adsorbanların yapısal ve termal özellikleri ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Termogravimetrik Analiz teknikleri ile kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. FT-IR sonuçları, metilen mavisinin agar/κ-karragenan hidrojel ile adsorbe edilmesinde elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağı oluşumunun ana etkileşimler olduğunu göstermiştir. Pseudo-ikinci-derece ve Langmuir modelleri sırasıyla en uygun kinetik ve izoterm modeller olarak bulunmuştur. Maksimum boyar madde adsorpsiyon kapasitesi, 35°C sıcaklık ve pH 7 koşullarında 242,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu araştırmada agar/κ-karragenan hidrojelinin, katyonik boyaların sudan uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olduğu gösterilmiştir. Agar/κ-karragenan hidrojel maksimum adsorpsiyon göstermiştir. Genel olarak doğal polisakkaritlerin toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve yenilenebilirlik özelliklerine sahip, çevre dostu, ucuz polimerler olduğunu ve bu nedenle boyaları sudan uzaklaştırmak için yeni adsorban malzemelerin hazırlanmasında oldukça popüler olduğunu bildirmişlerdir.

Yadav ve arkadaşları (2020) Manyetik/Aktif Kömür/β-Siklodekstrin/Aljinat Polimer Nanokompozit adsorbanlar sentezlemişlerdir. Elde edilen adsorbanlar, suda çözünebilen tehlikeli bir katyonik boyar madde olan metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderilmesi için nano adsorban olarak kullanılmış ve yüksek rejenerasyon kapasitesi göstermiştir. Nanokompozitlerin oluşumunu HRTEM, EDX, SEM, FT-IR, VSM, XRD ile incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği, temas süresi, pH, adsorban miktarı ve metilen mavisi konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesiyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. 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, Fe₃O₄ /AC/CD/Alg polimer boncukları, diğer adsorban malzemelerle

karşılaştırıldığında katyonik boyaların giderilmesinde farklı adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir.

Gopalakannan ve arkadaşları (2015) manyetik aljinat polimerik boncukların sentezlenmesini ve boncukların krom adsorpsiyonuna yönelik uygulamasını araştırmışlardır. Manyetik (Fe_3O_4), polimerik yapıda olan aljinat matrisi üzerine eklenmiş ve seryum iyonları ile çapraz bağlanarak yeni manyetik hibrit boncukların üretilmesi sağlanmıştır. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Alg-Ce}$ manyetik kompoziti ile sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Manyetik boncuklar FT-IR, SEM ve EDAX analizi ile karakterize edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini elde etmek için deneyler, pH, farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları ve sıcaklık gibi çeşitli faktörler değiştirilerek optimize edilmiştir. Adsorpsiyon verileri çeşitli izotermelere, kinetik modellere uyarlanmış ve termodinamik parametreler (ΔH° ve ΔS°) hesaplanmıştır.

Guimarães ve arkadaşları (2022) biyoçar destekli demir bazlı kompozitler ile metil turuncusu ve metilen mavisinin 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 analizler, yalancı-ikinci-derece kinetik modelinin her iki boyar madde için de deneysel verilerle en yüksek uyumu sağladığını ortaya koymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri metil turuncusu ve metilen mavisi boyaları için sırasıyla 57,1 mg/g ve 62,1 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, nZVI/BC kompozitinin sulu çözeltilerden boyar madde kirleticilerin hızlı ve etkin bir şekilde giderilmesinde yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Roy ve arkadaşları (2022) *Moringa oleifera* (M. oleifera) tohumundan türetilmiş biyoçar ile Biyoçar-Kitosan (BC), Biyoçar-ZnO (BZ) ve Kitosan-ZnO (CZ) kompozitleri sentezleyerek kompozitleri karakterize etmişlerdir. Sentezlenen adsorbanlar daha sonra katyonik bir boyar madde olan metilen mavisini adsorbe etmek için kullanılmıştır. Biyoçar bazlı kompozitlerin spektroskopik analizi, biyoçarın kitosan ve ZnO ile modifikasyonunun biyoçar yüzeyinde farklı fonksiyonel ve aktif gruplar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. Biyoçar nanokompozitlerinin yapısındaki gözenek gelişimi yüzey morfolojik görüntülerinde görülmüştür. Sentezlenen biyoçarın ZnO modifikasyonu ile tamamen amorf yapıdan kristal yapıya geçtiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin spesifik yüzey alanları $0,90 \pm 0,00 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $14,48 \pm 1,13 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişim göstermiş olup, BZ örneği en yüksek, BC örneği ise en düşük yüzey alanına sahip

bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmaları, pH 9'un proses için en uygun koşul olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakika içerisinde dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. İzoterm analizleri, Langmuir modelinin Freundlich ve Temkin modellerine kıyasla adsorpsiyon verilerini daha iyi açıkladığını ortaya koymuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 170 mg/g ile BC kompozitinde gözlemlenmiştir.

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. Adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm modeli ile uyum göstermiş olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 279,33 mg/g olarak belirlenmiştir. 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 çevre dostu bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Eltaweil ve arkadaşları (2020) mısır samanından türetilmiş biyoçar destekli nZVI manyetik kompozit (nZVI/BC) hazırlanması ve MG boyar maddesi adsorpsiyonundaki etkinliği değerlendirilmiştir. 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 boyaların 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, FT-IR, TEM, TEM-EDS, VSM, XPS, TGA, zeta potansiyeli ve BET yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan mezogözenekli kompozit, MG adsorpsiyonu için verimlilik göstermiştir. Giderme işlemi hem adsorpsiyon hem de oksidasyon mekanizmalarını içermekte ve 20 dakika sonra MG boyası 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.

Liu ve arkadaşları (2020) su sümbülü biyoçar-aljinat boncuklarının Cd^{2+} nın sulu çözeltiden giderim potansiyelini tanımlamışlardır. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ve ferrik/ferröz sülfat (MBAC) kullanılarak modifiye edilen aljinat boncuklarının Cd^{2+} adsorpsiyon dinamiklerini incelemişler. Biyoçar için hammadde olarak su sümbülü biyokütlesini kullanmışlardır. Cd^{2+} nın maksimum adsorpsiyonu, $>500^{\circ}C$ piroliz sıcaklıklarında ve özellikle Fe ile manyetik olarak modifiye edildiğinde üretilen biyoçar ile meydana gelmiştir. Modifiye biyoçar-aljinat boncuklar, maksimum 46 mg Cd^{2+}/g adsorpsiyon kapasitesiyle Cd^{2+} için mükemmel adsorpsiyon özellikleri sergilemiştir. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile başarılı bir şekilde tanımlanmış olmakla birlikte, Langmuir izotermi deneysel verilerle daha yüksek korelasyon göstermiştir. Cd^{2+} adsorpsiyonu birinci dereceden kinetiği takip etmiş ve maksimum adsorpsiyon, su sümbülü biyoçarı kullanılarak yapılan önceki çalışmalarda tanımlananlarla karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu ispatlamışlardır. Çalışma, atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için biyoçarın aljinatla birleşme potansiyeli üzerine önceki araştırmaları desteklemiştir.

Qiao ve arkadaşları (2020) E. Prolifera biyoçarı sentezleyerek sıvılardan krom iyonlarının uzaklaştırılması için etkili manyetik demir/biyoçar (FMIB) boncukları hazırlamışlardır. Krom iyonu adsorpsiyonu için maksimum demir/biyoçar kütle oranı 2:1 olarak bulunmuştur. Çözelti pH'ının, boncuk dozunun, başlangıç krom konsantrasyonunun ve çözeltideki boncuklar ile krom arasındaki reaksiyon süresinin giderme işlemi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Giderim mekanizmasını araştırmak için FMIB boncuklarının adsorpsiyondan önce ve sonra karakterizasyonları yapılmıştır. Cr(III) doğrudan adsorplanır iken, Cr(VI) giderimi hem indirgeme hem de adsorpsiyon kontrolü ile olmuştur. Kinetik çalışmaların sonuçları, krom iyonu uzaklaştırma işleminin yalancı-ikinci-dereceden bir modelle ifade edilebileceğini göstermiştir. İzoterm deneysel verileri Langmuir modeliyle daha iyi uyum sağlamaktadır. Rejenerasyon deneyleri, FMIB boncuklarının üç döngüden sonra hala sırasıyla %21,5 ve %40,5 Cr(VI) ve Cr(III)'ü giderebildiğini göstermiştir. FMIB boncukları, toplam Cr'nin %87,7'sini atık sudan uzaklaştırabilmiştir. Çözelti içerisinde bulunan boncukların çözelti yüzeyinde kolayca harici bir manyetik alan kullanılarak toplanıp ayrılabilirdiğini de göstermiştir.

Parlayıcı ve Pehlivan (2019) Çınar (*Platanus occidentalis*) ağaç tohum kabuğu lifleri ve Çınar ağacı tohum kabuğu liflerinde immobilize edilmiş nano ölçekli sıfır

değerlikli demir parçacıkları (nZVI) üretmişlerdir. Bu biyosorbent, metilen mavisi hidrat, malahit yeşili oksalat, metil menekşe 2B boyalarının sentetik atık sudan uzaklaştırılmasında uygulanabilir, etkili bir biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorbentler SEM ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiş. Katyonik boyaların adsorpsiyonunda doğal atıklar üzerinde immobilize edilen nanomateriyallerin biyosorbent olarak potansiyelini değerlendirmek amacıyla; temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve biyosorbent miktarı gibi kritik parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Sorpsiyon kinetiği ve sorpsiyon izotermi üzerine çalışma yapılmış, hız kinetiği ve izotermi için en uygun modeller belirlenmiştir. Langmuir izotermi ile 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 nZVIOSTSPF, MG için 92,59 mg/g, MV için 92,59 mg/g ve MB için 140,80 mg/g ile en iyi boyar madde tutma kapasitesini göstermiştir. Demir nanoparçacıkları ile immobilize edilmiş biyosorbent, ham biyosorbent ile karşılaştırıldığında tüm boyalar için daha yüksek bir uzaklaştırma kapasitesi sergilemiştir.

Yağmur ve arkadaşları (2025) yaptıkları çalışmada defne meyvesi çekirdeklerinin (yağ çıkarımı sonrası atık) 500 °C’de karbonizasyonu ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ile iki tip aktif karbon üretmişler; FT-IR, BET, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Adsorbanlar metilen mavisi (MB) gideriminde denenmiş; BET yüzey alanları ≈ 784 ve $812 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Çalışma, pH, sıcaklık ve başlangıç derişiminin etkilerini inceleyerek tohum kökenli adsorbanın yüksek verimle çalışabildiğini göstermiştir. Bu bulgular, defne tohumu artıklarının düşük maliyetli, yüksek performanslı renk giderim adsorbanlarına dönüştürülebileceğini ortaya koymuş. FT-IR ($-OH$, $-COOH$, $C=O$, $C-O-C$), SEM (pürüzlü/gözenekli morfoloji), BET (yüksek yüzey alanı) ve TGA gibi teknikler birlikte kullanılmış; sonuçlar $\pi-\pi$ etkileşimi (aromatik boya $\leftrightarrow$ aromatik karbon iskelet), elektrostatik çekim ($-COO^- \leftrightarrow \text{Boya}^+$) ve hidrojen bağı mekanizmalarının birlikte çalıştığı bir çok-mekanizmalı adsorpsiyon resmine işaret etmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonunun mezogözenek gelişimini ve MB giderim kapasitesini artırdığı vurgulanmıştır.

Malleswari ve arkadaşları (2021) yaptıkları çalışmada kara halile kabuğunu anyonik Amaranth boyası gideriminde biyosorbent olarak değerlendirmişler; psödo-ikinci derece kinetiğe ve Langmuir izotermine en iyi uyum veren modeller olarak rapor etmişler. Kara halile kabuğunun diğer bitkisel biyosorbentlere göre daha yüksek verim sunduğu belirtilmiştir. Bu bulgular, kara halile kökenli yüzeylerin (hammadde

aşamasında dahi) boyar madde-yüzey etkileşimleri için uygun fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösterir ve biyoçar formunda gözeneklilik artışıyla daha da güçlendiğini belirtmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir. Metil viyolet (MV) ve Malahit yeşili (MG) boyar maddeleri Acros Organics (New Jersey, ABD) firmasından temin edilmiştir. Boyar madde çözeltilerinin pH'ını ayarlamak için kullanılan hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH) ve cam malzemelerin temizliği için kullanılan etanol (C₂H₅OH), Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından alınmıştır. Boyar madde çözeltilerini hazırlamada ve adsorban yıkama işlemlerinde ultra saf su kullanılmıştır. Boncuk oluşumu için kullanılan sodyum aljinat, Isolab (Eschau, Almanya) firmasından, kalsiyum klorür (CaCl₂), Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Nanomanyetik adsorban sentezi için kullanılan demir (III) klorür hekzahidrat (FeCl₃.6H₂O), Sigma-Aldrich (Darmstadt, Almanya) firmasından, sodyum borhidrür (NaBH₄), Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan boyar maddelerin özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan boyar maddelerin özellikleri

Boyar Madde	Molekül Formülü	Yapı Formülü	λ_{max} (nm)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Malahit Yeşili Okzal	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ .1/2C ₂ H ₂ O ₄ .C ₂ HO ₄		617	927,03
Metil Viyolet	C ₂₄ H ₂₈ ClN ₃		584	393,95

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazların marka ve model bilgileri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. 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 Terazı	Katı Kimyasalların Hassas Tartımı	Radwag	AS 220 R2
Etüv	Numuneleri Kurutulması	Nüve	FN 500
Santrifüj	Çözeltilerden Katıların Ayrılması	Mipro	MPS-1000
Mini Santrifüj	Çözeltilerden 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 Yüzdelерinin ve Dağılımlarının Belirlenmesi	Zeiss	EVO LS-10

3.2. Adsorbanların Hazırlanması

Doğal biyokütlelerin hammadde olarak kullanıldığı kompozit ve nano-kompozit adsorbanlar sentezlenmiş, bu adsorbanların karakterizasyonu incelenmiş ve sulu ortamdan MV ve MG boyar maddelerinin uzaklaştırılması için çalışmalar yapılmıştır.

Biyoküteller öğütme, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmiştir. Ön hazırlığı tamamlanan biyoküteller yavaş piroliz işlemine tabi tutularak biyoçar adsorbanlar sentezlenmiştir. Adsorbanların etkinliğini artırmak için daha önce sentezlenen biyoçarlara, aljinat kaplayarak aljinat kaplı biyoçar boncukları sentezlenmiştir. Sonraki aşamada, nano-demir yüklü kompozit adsorban hazırlamak ve adsorban etkinliğini artırmak amacıyla önceden sentezlenmiş biyoçara nano-demir ile muamele edilmiştir. Nano-demir yüklü biyoçarı aljinat ile kaplayarak aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar boncuklar sentezlenmiştir.

3.2.1. Kullanılan biyoküteller

Defne (*Laurus nobilis*) ve Kara halile (*Terminalia chebula*) tohumu biyokütelleri Konya-Selçuklu bölgesindeki aktardan temin edilmiştir. Biyokütellerin doğada bulunan halleri, toplandıktan sonraki ve laboratuvar çalışmalarına hazırlanmış halleri Şekil 3.1.'de verilmiştir. Tohumlara öğütme işlemi uygulandıktan sonra saf su ile yıkandı ve 70°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş biyoküteller daha sonra analizlerde kullanılmak için cam şişelerde muhafaza edilmiştir. Biyokütellerin ön hazırlık aşaması Şekil 3.1. de verilmiştir. Defne tohumu için (DT), Kara halile için (KH) olarak kodlanmıştır.



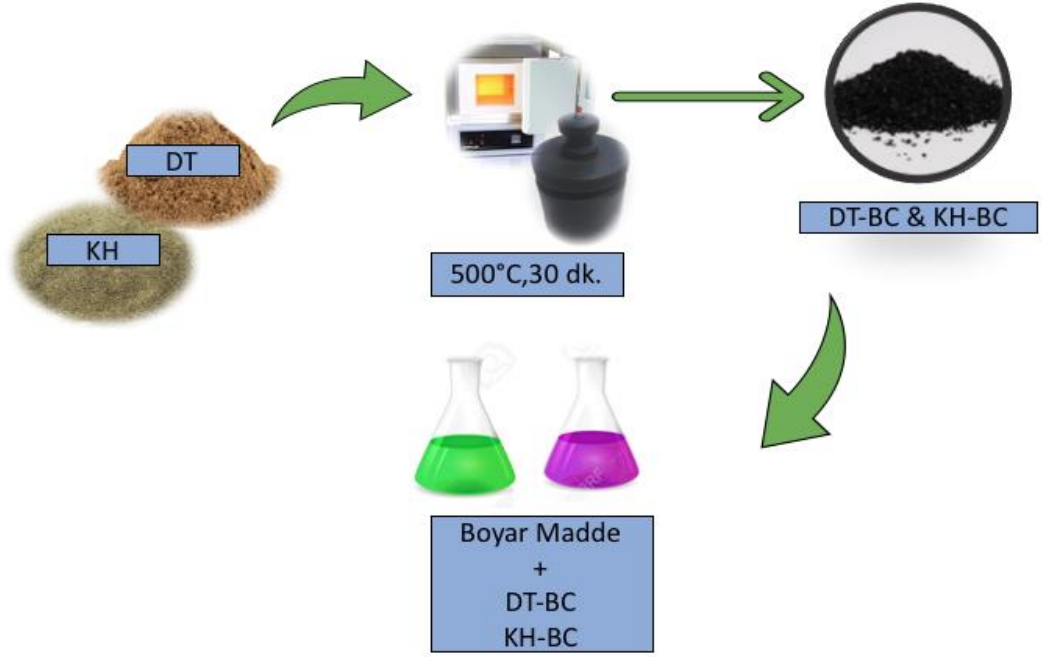
Şekil 3.1. Biyokütellerin doğadaki, kurutulmuş ve deneye hazırlanmış görselleri



Şekil 3.2. Biyokütelerin ön hazırlık aşaması şematik gösterimi

3.2.2. Biyokütelerden biyoçar sentezi

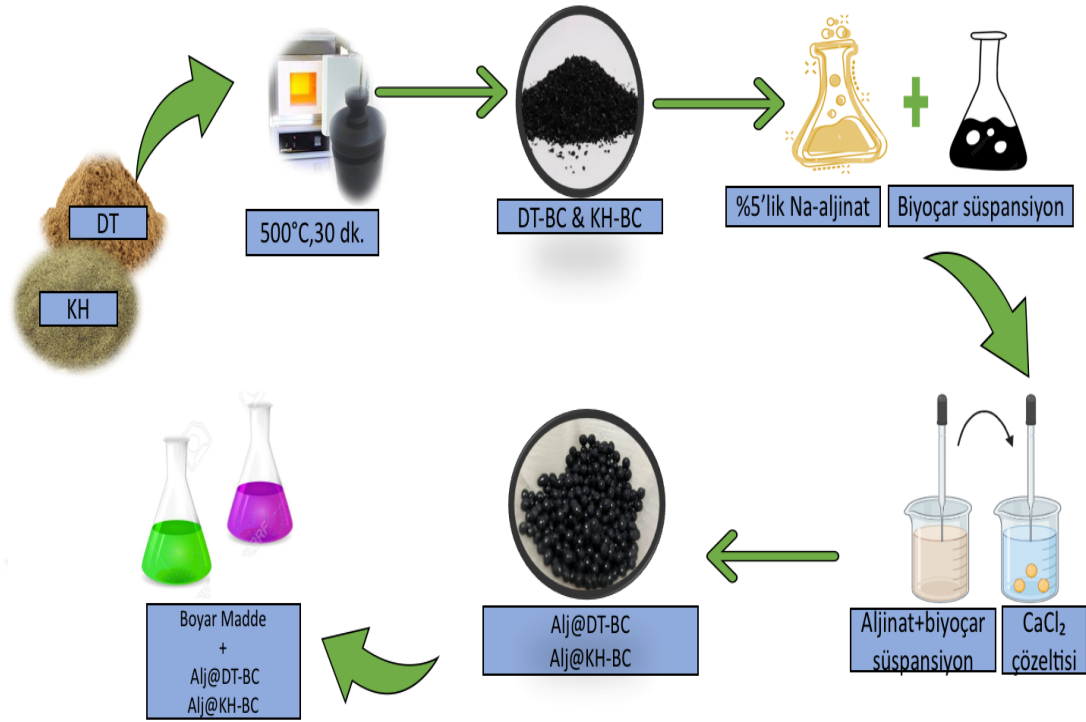
Biyokütelerin termokimyasal dönüşümü için yavaş piroliz yöntemi kullanılmıştır. Çelik malzemeden imal edilmiş piroliz reaktörü içerisine 10 gram biyokütle dolduruldu ve kapağı kapatıldı. Reaktör, 500°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca, dakikada 10-15°C ısıtma hızında piroliz işlemine tabi tutuldu. Numuneler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak üretilen biyoçarlar kapalı kaplar içine alındı. Üretilen biyoçarlar, DT-BC ve KH-BC olarak kodlanmıştır. Deneylerde üretilen biyoçar adsorbanların sentez çalışmaları Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Biyoçar adsorbanların sentez çalışmaları şematik gösterimi

3.2.3. Ca-aljinat kaplı biyoçar boncukların sentezi

Sentezlenen DT-BC ve KH-BC hammadde olarak bu aşamada kullanılarak Ca-aljinat kaplı biyoçar boncuklar üretilmiştir. Bunun için %5'lik Na-aljinat çözeltisi, 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde jel formasyonunu sağlamak amacıyla karıştırma işlemine tutulmuştur. Daha sonra 1.0 (g/g) biyoçar/Na-aljinat oranını sağlayacak şekilde önce biyoçar süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan biyoçar süspansiyonu eklenmiştir. Karışım, 6 saat boyunca sürekli karıştırılmış ve karanlık bir ortamda bir gece bekletilmiştir. Hazırlanan çözelti büretten damla damla olacak şekilde 0.5M CaCl_2 çözeltisi içerisine damlatılmıştır. Çözelti ortamı 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında ayarlanarak oluşturulan boncukların çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile sürekli karıştırılarak, küresel yapı elde edilmiştir. Elde edilen kompozit süspansiyonu CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra, boncukların olgunlaşması için 1 gün süreyle bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar, çapraz bağlayıcının bulunduğu çözelti ortamından süzülerek ayrılmış ve pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Ca-aljinat kaplı biyoçar boncukların isimlendirmesi; Ca-aljinat defne tohumu biyoçarı kompoziti (Alj@DT-BC), Ca-aljinat kara halile biyoçarı kompoziti (Alj@KH-BC) olarak kısaltılmıştır. Aljinat kaplı biyoçar boncukların sentez çalışmaları Şekil 3.4'de verilmiştir.

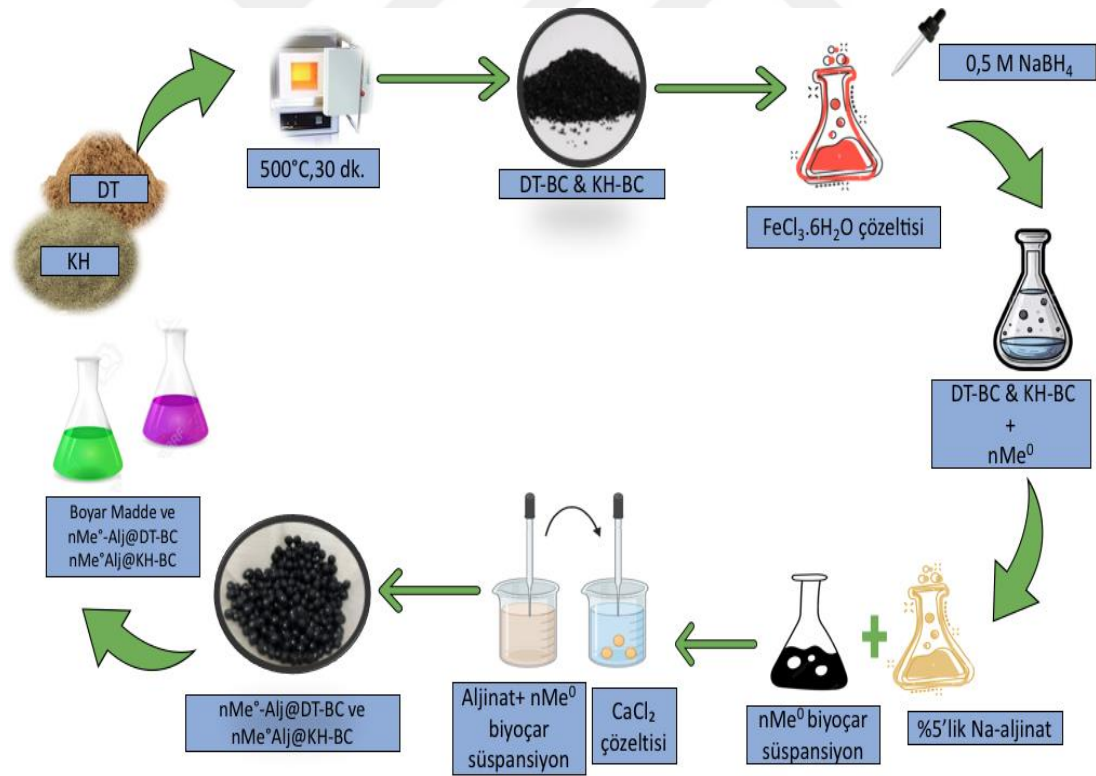
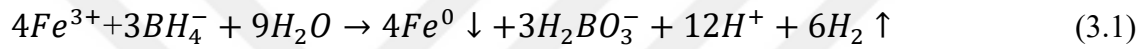


Şekil 3.4. Aljinat kaplı biyoçar boncukların sentez çalışmaları şematik gösterimi

3.2.4. Ca-aljinat kaplı nano-biyoçar (nano-demir yüklü biyoçar) boncukların sentezi

DT-BC ve KH-BC hammadde olarak bu aşamada kullanılmıştır. İlk olarak, 10 g biyoçar üzerine 80 ml %5 g/ml FeCl₃.6H₂O çözeltisi eklenmiştir. Böylece, Fe³⁺ iyonlarının ilgili fonksiyonel gruplarda adsorpsiyon yöntemi ile biyoçarın gözenekli yapısına girmesi sağlanmıştır. Biyoçar ve FeCl₃.6H₂O çözeltisi 3 saat süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan 0,5 M NaBH₄, 80 ml NaBH₄ çözeltisi biyoçar ve FeCl₃.6H₂O çözeltisine 1 saat süre ile damla damla eklenmiştir. Böylece biyoçarın yapısına dahil olan Fe³⁺ iyonları, sıfır değerlikli iyonlara (Fe⁰) indirgenmiştir. Daha sonra çözelti 25°C oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılıp süzülerek sentezlenen nano-biyoçarı çözelti ortamından ayrılmıştır. Süzülerek ayrılan nano-biyoçar, oksijeni giderilmiş deiyonize su ile yıkanarak ve oda sıcaklığında daha fazla oksidasyona uğramasını önlemek için etanol çözeltisi içinde saklanmıştır. Fe³⁺ iyonlarının sıfır değerlikli iyonlara (Fe⁰) indirgenmesi reaksiyonu Eşitlik 3.1 de verilmiştir. %5'lik Na-aljinat çözeltisi, 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak jel hale getirilmiştir. Daha sonra %1 (g/g) nano-biyoçar/Na-aljinat oranına uygun nano-biyoçar süspansiyonu hazırlanmış ve jel haline gelmiş aljinat

üzerine ilave edilmiştir. Süspansiyon 6 saat karıştırılmış ve karanlık ortamda bir gece bekletilmiştir. Bu süspansiyon bir büret içerisine alınarak, damla damla olacak şekilde jel ve 0.5 M CaCl_2 banyosunun 1:5 (ml jel/ml CaCl_2) hacim oranında bulunan çözeltisine damlatılmıştır. Oluşan boncukların çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile temasında küresel yapıların bozulmaması için sürekli çalkalama işlemi uygulanmıştır. Tüm karışım banyoya damlatıldıktan sonra, boncukların olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar, çapraz bağlayıcı çözeltiden süzülerek ayrılmış ve pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Ca-aljinat kaplı nano-biyoçar kompozit boncukların isimlendirmesi; $\text{nMe}^0\text{-Alj@DT-BC}$ ve $\text{nMe}^0\text{-Alj@KH-BC}$ şeklinde kısaltılmıştır. Nano- Fe^0 üretimi Denklem 3.1 de gösterilmiştir. Ca-aljinat kaplı nano- Fe^0 yüklü biyoçar kompozit boncukların sentez çalışmaları Şekil 3.5'te verilmiştir.



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

Bu tez çalışmasında DT-BC ve KH-BC yapılarını Ca-aljinat ile kaplayarak aljinat kaplı boncuklar ve biyoçar yapılarına nano-Fe⁰ katkılanarak aljinat kaplı nano-biyoçar boncuklar olacak şekilde dört farklı biyoçar kompozit sentezlenmiştir.

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

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

DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanlarının kimyasal yapılarını tayini Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK), Bruker Vertex 70 Model FT-IR cihazı kullanılarak, 400-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan FT-IR cihazı

3.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanlarının 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.).



Şekil 3.7. Deneylerde kullanılan XRD cihazı

3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorban 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.).



Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan SEM cihazı

3.3.4. Enerji dağılımı X-ışını (EDX) analizi

Sentezlenen Ca-aljinat kaplı nano-metal yüklü biyoçar boncuk numunelerin ($nMe^0-Alj@DT-BC$ ve $nMe^0-Alj@KH-BC$) ihtiva ettikleri nano-parçacıkların 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.).



Şekil 3.9. Deneylerde kullanılan EDX cihazı

3.4. Yöntem

Bu tez çalışmasında DT ve KH biyokütlelerinin sulu ortamdan MG ve MV boyar maddelerini gidermede uygun bir adsorban olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında biyokütlelerden DT-BC ve KH-BC biyoçarları sentezlenerek yüzey gözenekliliğinin artırılması ile adsorpsiyon kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir. Sentezlenen biyoçar numunelerin hammadde olarak kullanıldığı Ca-aljinat kaplı biyoçar boncuklar ($Alj@DT-BC$ ve $Alj@KH-BC$) sentezlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise DT-BC ve KH-BC nano- Fe^0 yüklü biyoçar haline getirilerek Ca-aljinat kaplı nano-metal yüklü biyoçar boncuklar sentezlenmiştir ($nMe^0-Alj@DT-BC$ ve $nMe^0-Alj@KH-BC$). Tüm numuneler FT-IR, XRD, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. İki adet biyokütle, iki adet biyoçar, iki adet aljinat kaplı biyoçar boncuk ve iki adet aljinat

kaplı nano-metal yüklü biyoçar boncuk adsorban ile sulu ortamdan MG ve MV boyar maddelerinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi sağlanmıştır.

Tüm adsorbanlar ile yapılan boya giderim çalışmalarında, her iki boyar madde için de adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH, adsorban miktarı, temas süresi, boyar maddenin başlangıç derişimi ve sıcaklık çalışılmış ve optimize edilmiştir. Maksimum koşullarda tekrarlanan deneyler sonucunda her bir adsorbanın MG ve MV boyar maddeleri adsorpsiyon etkinliği hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Scartchard izotermi eğrileri çizilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları, yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeller karşılaştırılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesi çalışmalarında, 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
DT	Defne tohumu biyokütlesi ham adsorban
KH	Karahalile biyokütlesi ham adsorban
DT-BC	DT biyokütlesinin piroliz ürünü, biyoçar adsorban
KH-BC	KH biyokütlesinin piroliz ürünü, biyoçar adsorban
Alj@DT-BC	Ca-aljinat kaplı DT-BC biyoçar boncuk adsorban
Alj@KH-BC	Ca-aljinat kaplı KH-BC biyoçar boncuk adsorban
nMe ⁰ -Alj@DT-BC	Ca-aljinat kaplı nano-metal yüklü DT biyoçar boncuk adsorban
nMe ⁰ -Alj@KH-BC	Ca-aljinat kaplı nano-metal yüklü KH boncuk adsorban

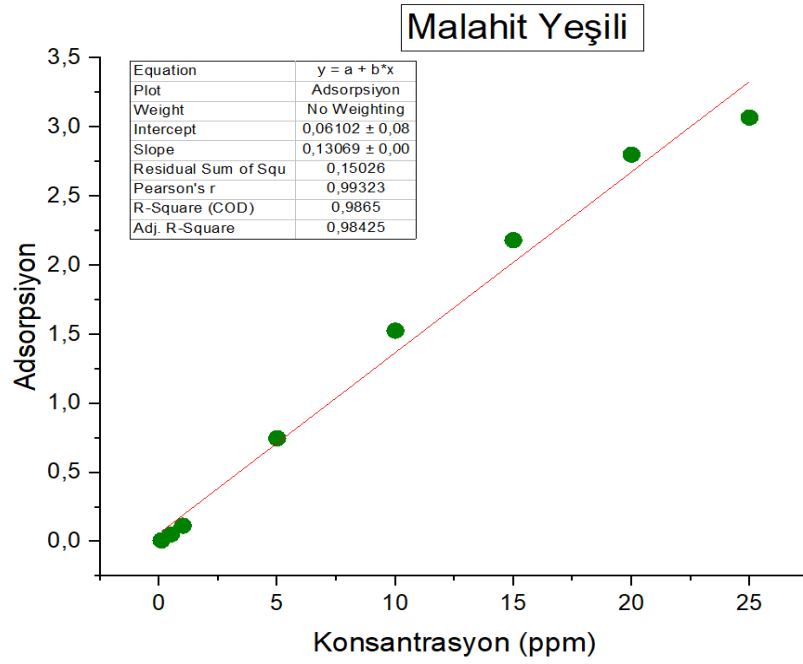
3.4.1. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde, MG ve MV boyar madde çözeltilerinin derişimi 300 ppm olarak hazırlanmıştır. Deneyler sırasında istenilen boyar madde derişimleri, bu stok çözeltilerin uygun oranlarda seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon süresince boyar maddelerin ilk ve son derişimlerinin tayini UV-Visible Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Cihazdan okunan absorbans değerinin, derişim değerine dönüşümü için Lambert-Beer yasası gereğince bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Her iki boyar madde için düşük derişimlerde standart çözeltiler hazırlanarak MG için 617 nm'de, MV için 584 nm'de absorbans değerleri okunmuş ve derişime karşı absorbans grafiği çizilmiştir. Grafiğin doğrusal olduğu düşük derişim değerlerinde grafik denklemi direkt kullanılarak, doğrusallıktan

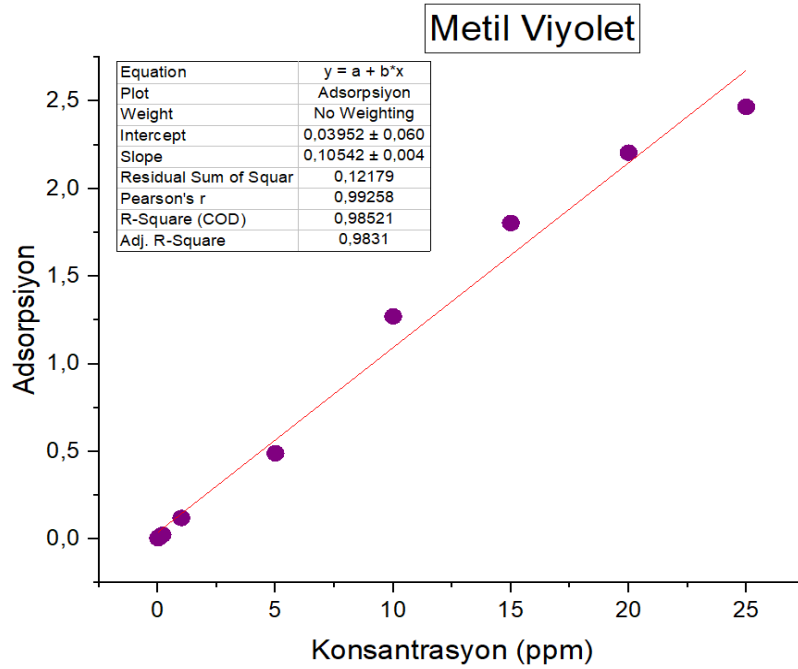
saptığı yüksek derişim değelerinde ise seyreltme yapılarak son boyar madde derişimleri hesaplanmıştır.

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

a)



b)



Şekil 3.10. a) MG boyar maddesi b) MV boyar maddesi kalibrasyon grafiğı

3.4.2. Biyokütle, biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat nano-biyoçar adsorbanlarla yapılan MV-MG giderim çalışmaları

3.4.2.1. Çözelti pH'sının adsorpsiyona etkisi

DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC ile MV ve MG boyar maddelerinin sulu ortamdan giderim çalışmalarında maksimum pH değerinin tespit edilmesi için deney koşulları; 50 ml kesikli kap hacmi, 50 mg 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 çalışmalarının özeti Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. MV ve MG giderim çalışmasında pH optimizasyonu deney koşulları

Deney Ortamı	Adsorbanlar	DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe ⁰ -Alj@DT-BC, nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Değişen	pH	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,12
Sabit	Boyar Madde	50 ppm MV- 50 ppm MY
	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 adsorpsiyona etkisi

DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC ,Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanlar ile MV ve MG boyar maddelerinin giderilmesinde; değişen adsorban miktarının optimize edilmesi için 50 ppm derişimdeki MV ve MY 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. Diğer deney koşulları Çizelge 3.5.'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. MV ve MG giderim çalışmasında adsorban miktarı optimizasyonu deney koşulları

Deney Ortamı	Adsorbanlar	DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe ⁰ -Alj@DT-BC, nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Değişen	Adsorban miktarı	10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg
Sabit	Boyar Madde	50 ppm MV- 50 ppm MG
	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 (DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC ,Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC) MV ve MG boyar maddelerinin sulu ortamdan giderimi işleminde temas süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için deney koşulları; 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 maksimum değerlerde hazırlanmıştır. Adsorban ile boyar madde çözeltileri 5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca temas ettirilerek dengeye getirilmiştir. Dengeye erişildikten sonra mikro santrifüj cihazı ile katı adsorbanların çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Çözeltideki MV ve MG boyar maddelerinin son derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Temas süresi çalışmalarının özeti Çizelge 3.6.'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. MVve MG giderim çalışmasında temas süresi optimizasyonu deney koşulları

Deney Ortamı	Adsorbanlar	DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe ⁰ -Alj@DT-BC, nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Değişen	Temas Süresi	5, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika
Sabit	Boyar Madde	50 ppm MV- 50 ppm MG
	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 MV ve MG boyar maddelerinin başlangıç derişimi değiştirilerek tüm adsorbanlar için adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 300 ppm derişimindeki MV ve MG boyar maddelerinden seyreltme yapılarak 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200 ve 300 ppm derişiminde boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır (Çizelge 3.7.). Boyar madde derişimi dışındaki deney koşulları önceki optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre çalışılmıştır. UV-Visible Spektrofotometresi ile çözeltide kalan boyar madde derişimleri ölçülmüştür.

Çizelge 3.7. MV ve MG giderim çalışmasında boyar madde başlangıç derişimi optimizasyonu deney koşulları

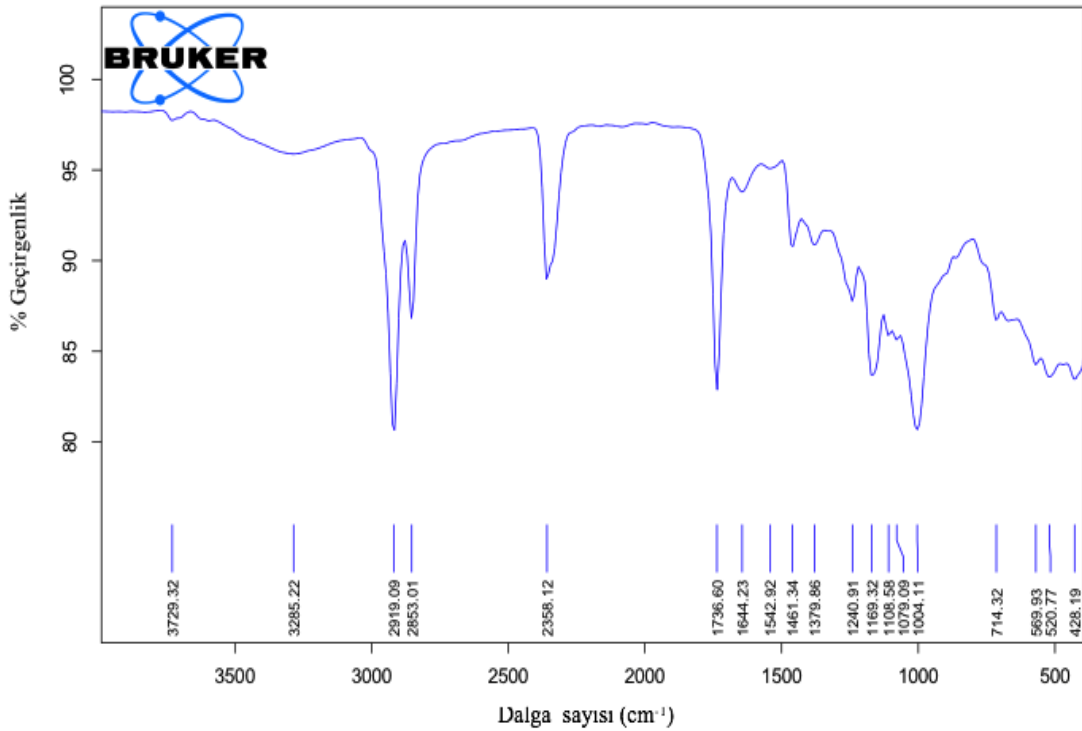
Deney Ortamı	Adsorbanlar	DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe ⁰ -Alj@DT-BC, nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Değişen	Boyar Madde Derişimi	5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200, 300 ppm
Sabit	pH	Her adsorban için önceden optimize edilen pH değerleri
	Adsorban Miktarı	Her adsorban için bir önceki deneyde optimize 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

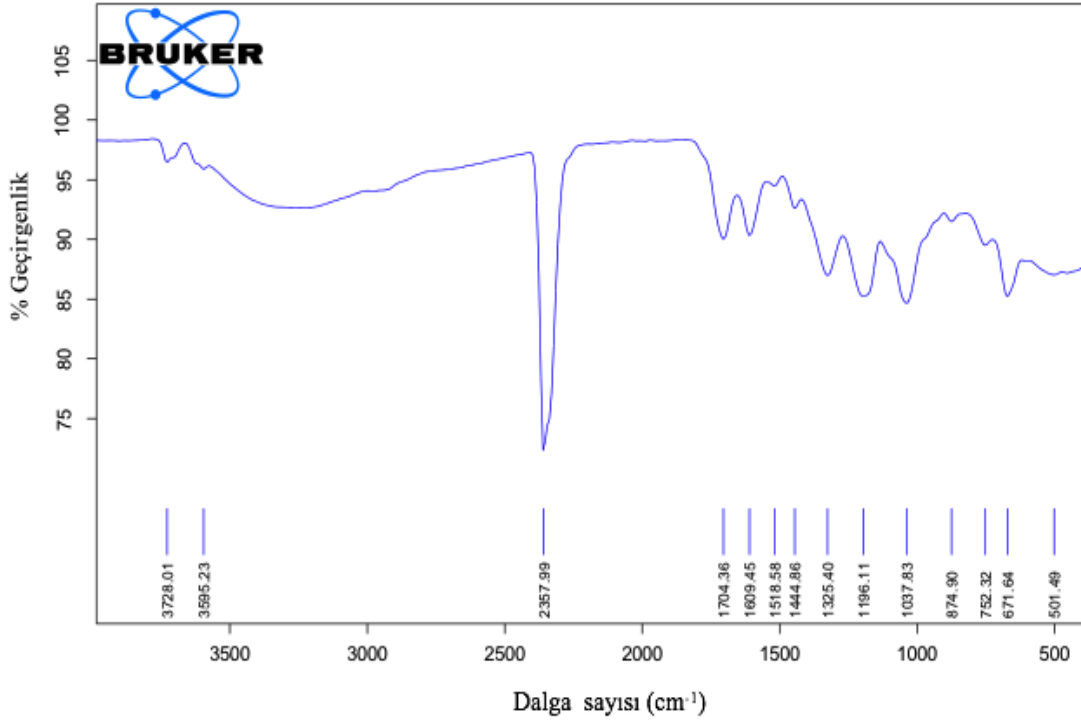
4.1. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.1. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanların kimyasal yapılarını karakterize edebilmek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektroskopisi, numunelerin moleküler yapılarında yer alan fonksiyonel grupların tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Smith, 2011). FT-IR analizi özellikle farklı yüzey modifikasyonlarının belirlenmesinde etkili bir değerlendirme aracı olarak kabul edilmektedir. Analiz sonuçlarında farklı malzemelere ait spektrumlarda gözlemlenen fonksiyonel grup farklılıkları, yapısal değişimlerin tespiti açısından önemli bulgular sunmaktadır. Tez çalışması kapsamında FT-IR ölçümleri 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1. DT biyokütlesi, Şekil 4.2. KH biyokütlesi ve Şekil 4.3. DT-BC biyoçarı, Şekil 4.4. KH-BC biyoçarına ait FT-IR analiz sonuçları sunulmuştur.



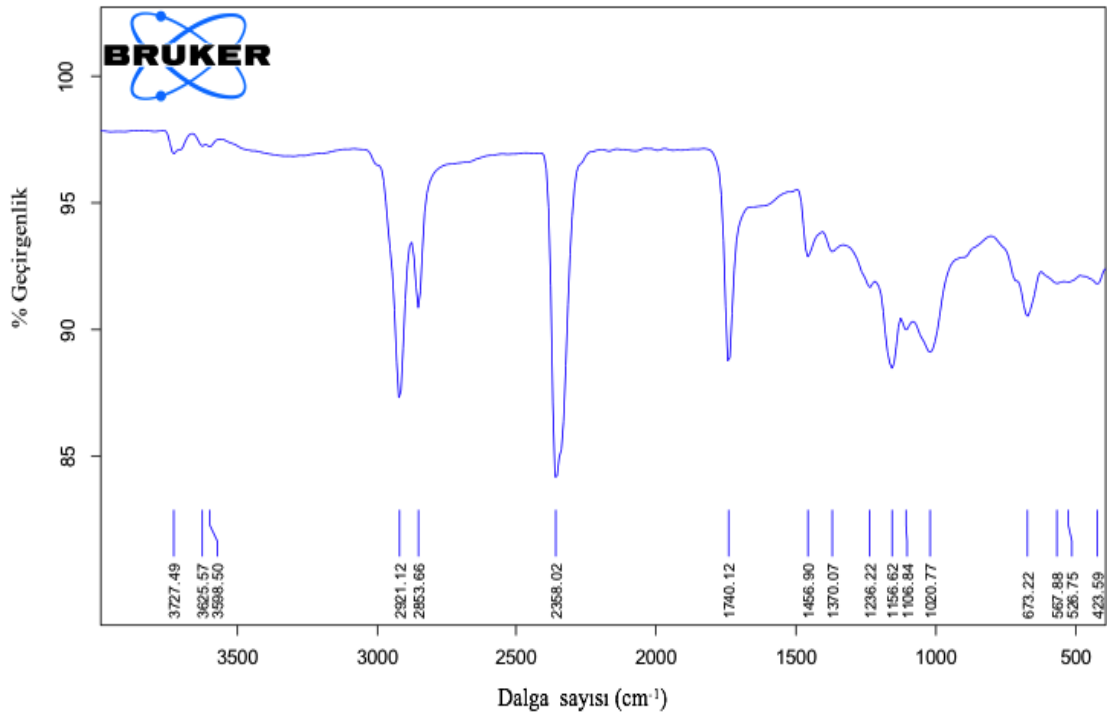
Şekil 4.1. DT biyokütlesi FT-IR analiz grafiği



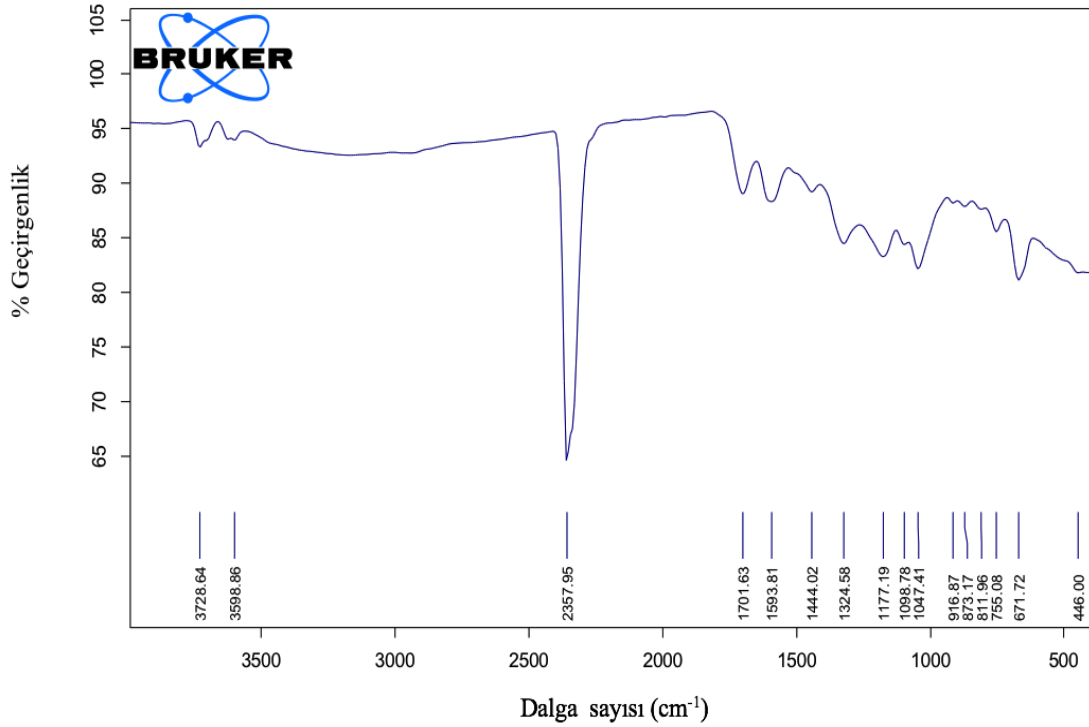
Şekil 4.2. KH biyokütlesi FT-IR analiz grafiği

Fonksiyonel gruplar, biyokütle yüzeyinin aktif bölgelerini tanımlayarak adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesinde kritik öneme sahiptir. FT-IR spektrumunda gözlemlenen çeşitli bantlar, bu grupların varlığını belirlemekte ve adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sunmaktadır (Hashem ve diğ., 2025). $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen geniş pik, hidroksil gruplarına ($-\text{OH}$) karşılık gelir. Bu gruplar hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi biyomoleküllerde yaygındır ve hidrojen bağı yoluyla boyar madde molekülleriyle etkileşime girerek adsorpsiyona zemin hazırlayabilir (Reddy ve diğ., 2025). $2920\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilen zayıf pikler, alifatik grupların, özellikle $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ $-\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerini gösterir. Bu bileşenler, biyokütlerdeki organik karbon yapılarını onaylar (Reddy ve diğ., 2025). $1700\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan orta şiddetteki pikler karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gruplarına işaret eder. Karboksilik asit, ester veya aldehit yapılarının varlığına işaret eden bu gruplar, adsorpsiyonda iyonik etkileşimleri ve kompleksleşmeyi kolaylaştırır (Hashem ve diğ., 2025). $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ alanında gözlemlenen aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimleri, lignin benzeri aromatik yapıların varlığını gösterir. Bu tür yapılar, hidrofobik etkileşimler gibi adsorpsiyon mekanizmalarında rol oynayabilir (Reddy ve diğ., 2025). $1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan $\text{C}-\text{O}$ titreşimleri; alkol, ester ve karboksilik asit gruplarına ait sinyalleri temsil eder. Selüloz ve hemiselüloz gibi polisakaritlerin FT-IR'da bu bölgede

karakteristik sinyal verdiği bilinmektedir (Hashem ve diğ., 2025). 600-900 cm^{-1} arasında tespit edilen bantlar, substitüe aromatik halkaların titreşimleriyle ilişkilidir ve lignin içerikli yapıların mevcut olduğunu destekler niteliktedir (Reddy ve diğ., 2025). Bu fonksiyonel gruplar hidroksil, karbonil, aromatik ve C–O yapıları iyonik etkileşim, hidrojen bağı ve kompleksleşme gibi çeşitli mekanizmalarla adsorpsiyon süreçlerine katkıda bulunur (Hashem ve diğ., 2025; Reddy ve diğ., 2025).



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

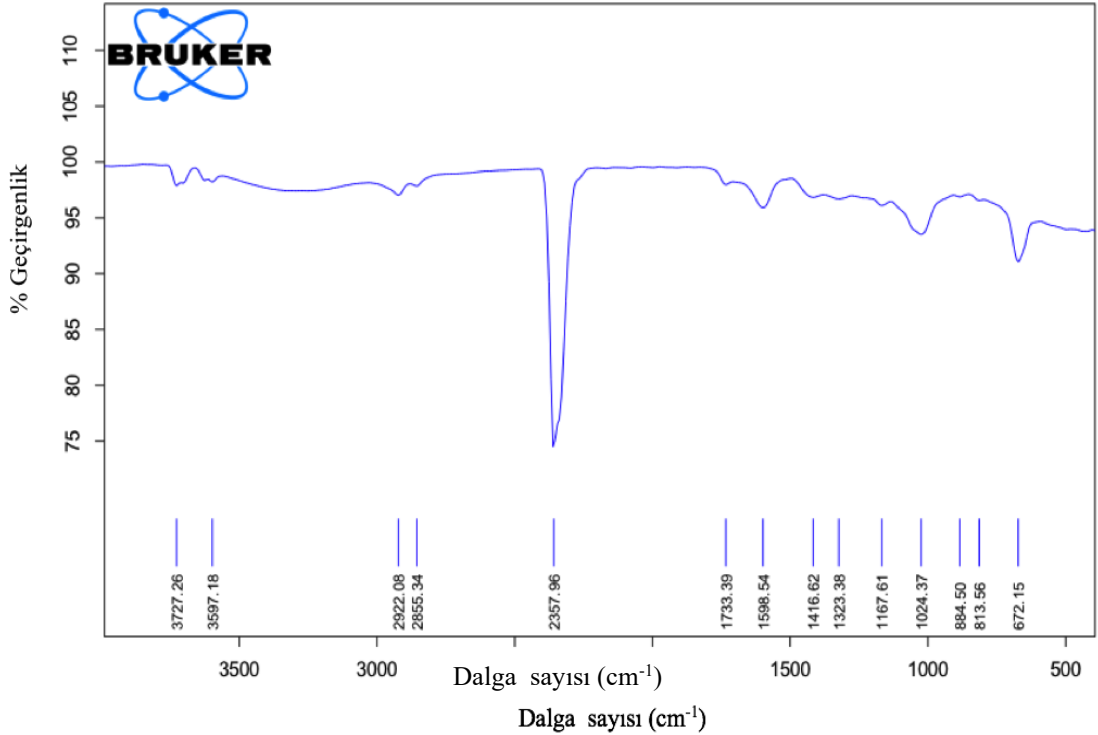


Şekil 4.4. KH-BC biyoçarı FT-IR analiz grafiği

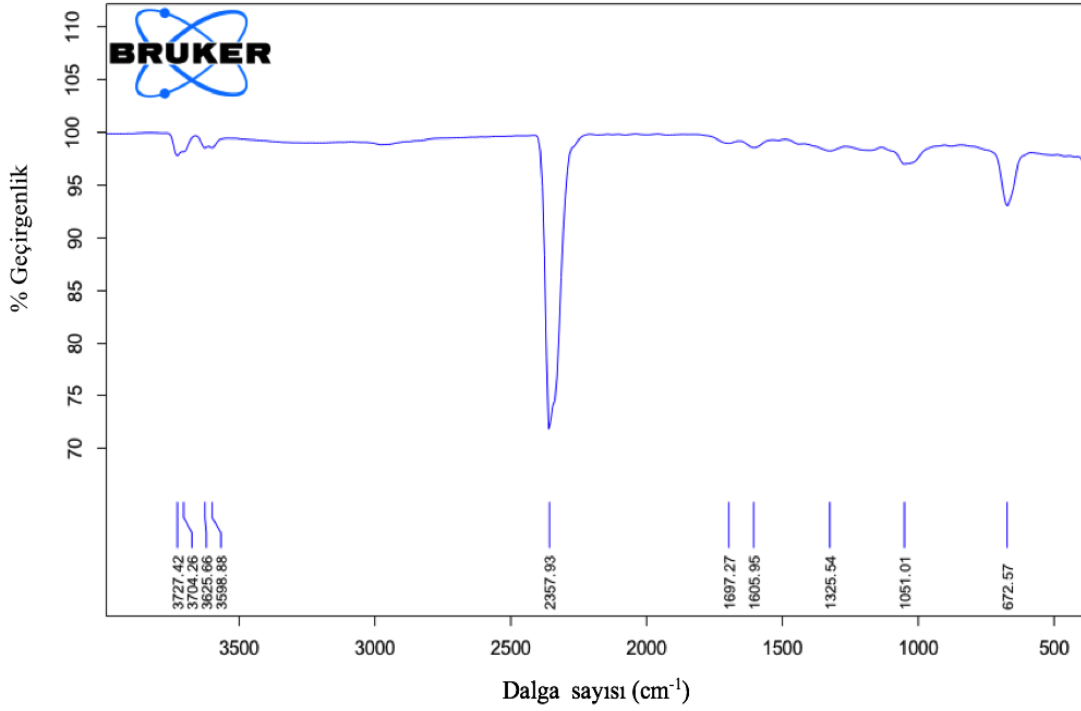
Biyoçar üretimi esnasında gerçekleştirilen piroliz süreci, biyokütlede bulunan birçok fonksiyonel grubun kısmen ayrışmasına veya dönüşmesine yol açmaktadır. Buna karşın yüzeyde kalan veya yeni oluşan fonksiyonel gruplar, adsorpsiyon kapasitesi açısından kritik öneme sahiptir. FT-IR analizi, biyoçar yüzeyinde hidroksil ($-OH$), karbonil ($C=O$), aromatik halkalar ve oksijen içeren $C-O$ gibi grupların varlığını doğrulamıştır (Azizzadeh ve diğ., 2025; Abdu ve diğ., 2024). Bu fonksiyonel gruplar, boyar madde molekülleriyle hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve $\pi-\pi$ etkileşimleri gibi mekanizmalarla davranarak adsorpsiyon sürecine katkı sağlamaktadır (Senapati ve diğ., 2025). FT-IR spektrumu, yüzeyde hala aktif fonksiyonel grupların ($-OH$, $C=O$, $C-O$, aromatik halkalar) varlığını göstermektedir. Spektral analizde; $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen geniş tepe, yüzeyde kalan $-OH$ gruplarının varlığına işaret eder; bu gruplar hidrojen bağı aracılığıyla boyar madde moleküllerini bağlayabilir ve yüzeyin nem içeriğini gösterebilir (Azizzadeh ve diğ., 2025). $2920-2850\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde tespit edilen pikler, alifatik $C-H$ ($-CH_3$, $-CH_2-$) bağlarının varlığına işaret eder; biyoçarda kısmen karbonlanmamış organik bölgelerin korunduğunu gösterir (Abdu ve diğ., 2024). $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, karbonil ($C=O$) gruplarını göstermekte olup; karboksilik asit, keton veya lakton yapılarını temsil edebilir. Bu gruplar, boyar maddeler ile iyonik veya kompleks oluşturma yoluyla güçlü etkileşimler kurabilir

(Senapati ve diğ., 2025). 1580-1510 cm^{-1} arası sinyaller aromatik C=C titreşimleri olup, piroliz sonucu oluşan aromatik halkaları işaret ederler. Bu yapılar π - π etkileşimleri yoluyla özellikle aromatik boyar maddelerle etkileşime girebilir (Abdu ve diğ., 2024). 1100-1000 cm^{-1} bölgesindeki C-O titreşimleri; özellikle ester, fenol ve alkol kalıntıları gibi oksijenli grupların devam ettiğini gösterir. Bu fonksiyonel gruplar, elektrostatik veya polar etkileşimlere katkı sağlayabilir (Azizzadeh ve diğ., 2025). 600-900 cm^{-1} aralığında yer alan aromatik dış bükülme titreşimleri, biyoçardaki aromatik yapıların miktarını ve düzenini yansıtır. Bu alan, boyar maddelerin yüzeye yönlenmesi ve yerleşmesi açısından önemli olabilir (Abdu ve diğ., 2024). Sonuç olarak, yüzeydeki bu fonksiyonel gruplar sayesinde biyoçar, elektrostatik çekim (örneğin -COOH gruplarıyla yüklü boyar madde grupları), hidrojen bağları (-OH ve -COOH grupları üzerinden) ve π - π etkileşimleri (aromatik yapı temelli) yoluyla etkin şekilde boyar madde adsorpsiyonu gerçekleştirebilir (Senapati ve diğ., 2025).

Alj@DT-BC ve Alj@KH-BC adsorbanları için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da; nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanları için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.



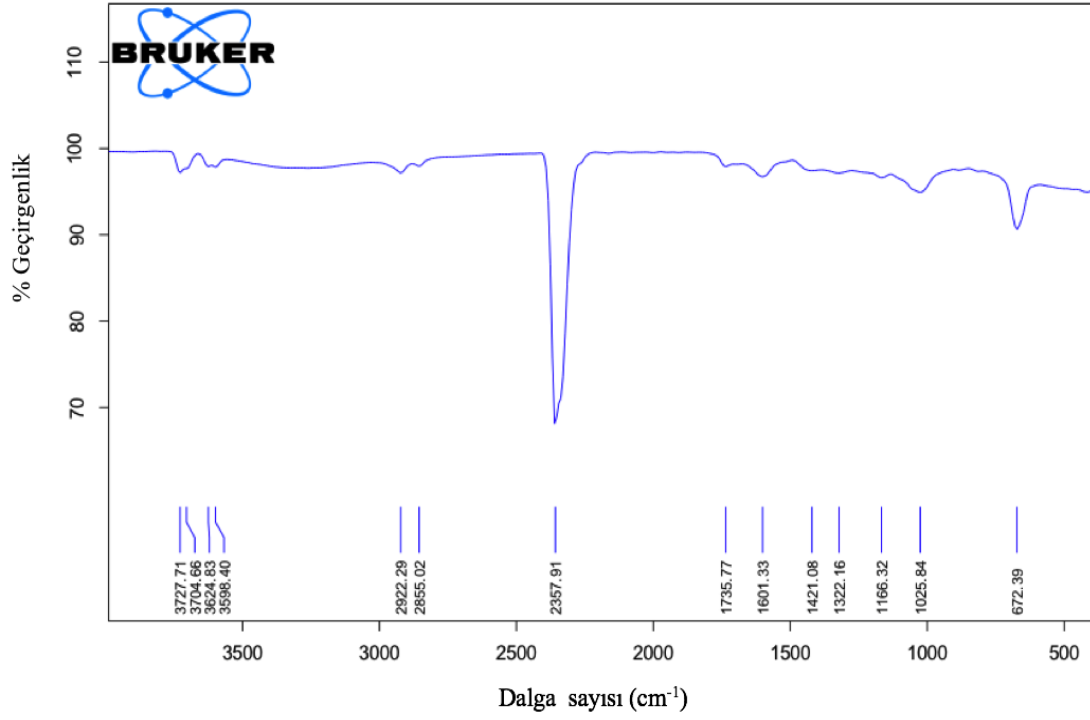
Şekil 4.5. Alj@DT-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği



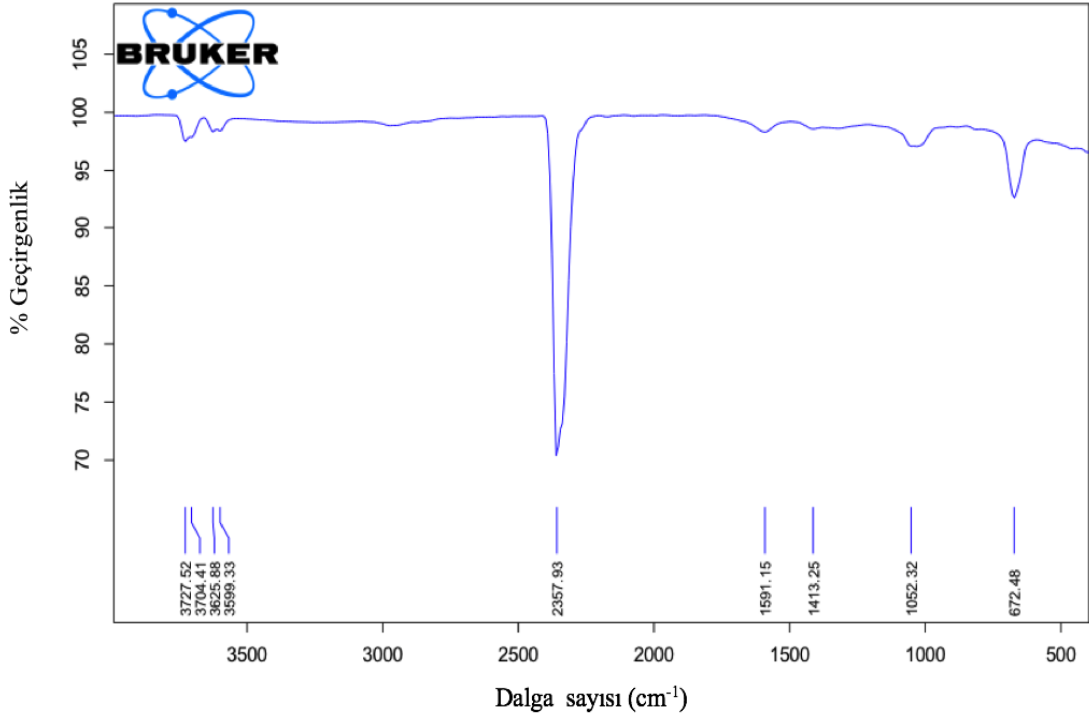
Şekil 4.6. Alj@KH-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği

Piroliz sırasında biyoçardaki biyokütleden birçok fonksiyonel grup kısmen parçalanmakta veya kimyasal dönüşümlere uğramaktadır. Buna rağmen yüzeyde varlığını sürdüren ve yeni oluşan fonksiyonel gruplar, adsorpsiyon kapasitesi açısından kritik bir rol oynamaktadır. FT-IR analizleri, nano-metal aljinat biyoçar (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.) adsorbanları için hidroksil ($-OH$), karbonil ($C=O$), aromatik halkalar ve oksijenli $C-O$ gruplarının korunduğunu göstermektedir (Li ve diğ., 2023; Hoang ve diğ., 2024). Bu fonksiyonel gruplar, boyar madde molekülleriyle hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve $\pi-\pi$ etkileşimler gibi mekanizmalarla güçlü bağlar kurarak adsorpsiyon sürecine katkı sağlar (Hoang ve diğ., 2024). $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik, yüzeyde kalan hidroksil gruplarını ($-OH$) işaret etmektedir; bu gruplar hidrojen bağı üzerinden boyar madde moleküllerine bağlanmaya elverişlidir (Li ve diğ., 2023). $2357-2358\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen keskin pikler, ortamda bulunan atmosferik CO_2 'nin asimetrik titreşimlerinden kaynaklanır ve analitik bakımdan yapısal bilgi sağlamadığından dikkate alınmamalıdır (Chalmers, 2006). 1051 cm^{-1} bölgesinde tespit edilen pik, aljinat yapısındaki $C-O-C$ ve $C-O$ bağlarının gerilme titreşimlerini yansıtır. Bu sinyal, Ca^{2+} ile çapraz bağlı jel yapısını ve yüzeydeki hidrofilik grupların varlığını doğrular; bu gruplar hidrojen bağı veya iyonik etkileşim yoluyla boyar madde adsorpsiyonunu destekler (Hoang ve diğ., 2024). 670 cm^{-1} civarında gözlenen pik, aromatik $C-H$ dış bükülmesi

veya aljinat- Ca^{2+} etkileşiminden kaynaklanan metal-oksijen(Ca-O) bağlarını temsil eder. Bu yapı, yüzeyde $\pi-\pi$ etkileşimleri veya iyonik bağlanmalar yoluyla adsorpsiyona katkı sağlayabilir (Li ve diğ., 2023). Sonuç olarak, bu fonksiyonel gruplar sayesinde adsorbanlar; hidrojen bağları, elektrostatik çekim ve aromatik $\pi-\pi$ etkileşimleri yoluyla boyar madde moleküllerini etkin bir şekilde adsorbe edebilir.



Şekil 4.8. $\text{nMe}^0\text{-Alj@DT-BC}$ adsorbanı FT-IR analiz grafiği

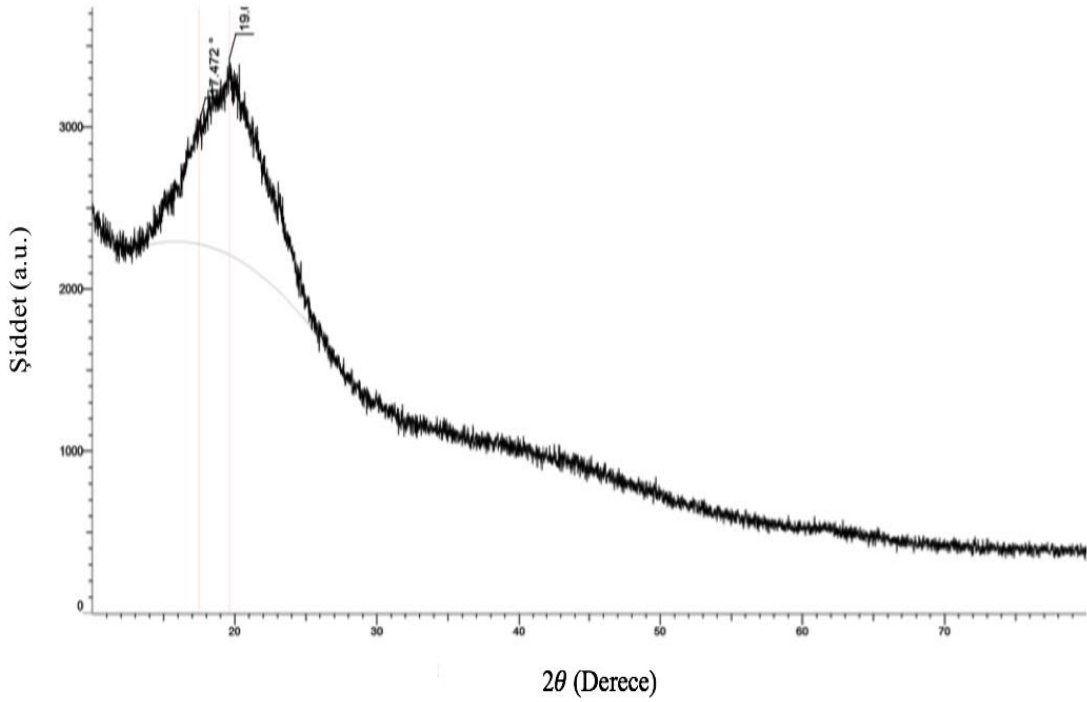


Şekil 4.9. nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanı FT-IR analiz grafiği

FT-IR spektrumunda 3700-3500 cm⁻¹ aralığında gözlenen geniş bant, yüzeyde hâlâ varlığını sürdüren hidroksil (–OH) gruplarını göstermektedir; bu gruplar hidrojen bağları aracılığıyla boyar madde moleküllerinin tutunmasına katkı sağlar (Li ve diğ., 2023). 1700 cm⁻¹ civarında gözlenen pik, karbonil (C=O) gruplarını temsil eder ve bu yapıdaki işlevsel gruplar boyar madde molekülleri ile iyonik etkileşimler veya kompleks oluşturma şeklinde davranabilir (Hoang ve diğ., 2024). 1050-1060 cm⁻¹ aralığındaki pikler, aljinat yapısında yer alan C–O–C ve C–O bağlarının gerilme titreşimlerini gösterir. Bu sinyaller, Ca²⁺ iyonları ile çapraz bağlı jel yapısının karakteristik göstergesidir ve yüzeyde bulunan hidrofilik grupların boyar madde ile hidrojen bağı ve iyonik etkileşim yoluyla adsorpsiyona katkıda bulunduğunu doğrular (Liu ve diğ., 2023). Ayrıca, 500-700 cm⁻¹ aralığında gözlenen pikler, nano-sıfır değerlikli demir parçacıklarının biyoçar yüzeyine bağlandığını gösteren Fe–O titreşimlerinden kaynaklanır. Bu tür metal-oksijen bağları, yüzeyde elektrostatik etkileşim veya π – π etkileşimleri yoluyla boyar madde adsorpsiyonu mekanizmasına katkı sağlayabilir (Shaheen ve diğ., 2022).

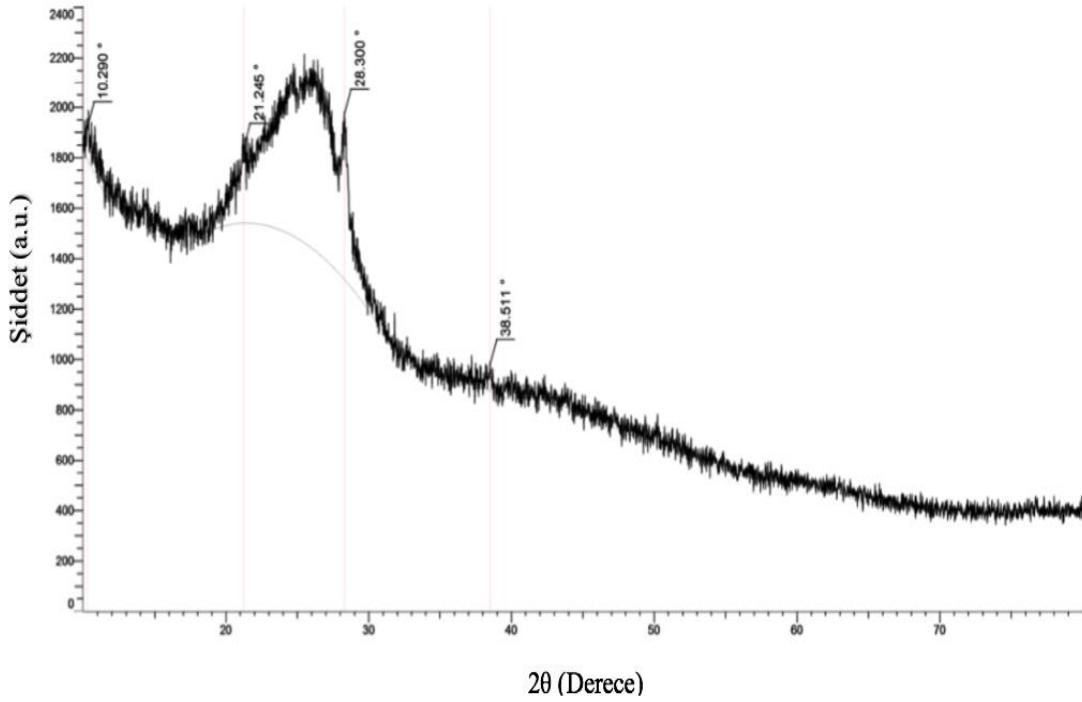
4.1.2. XRD analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

XRD analizi, amorf veya yarı kristalin yapılu adsorbanlar için önemli yapısal bilgi sağlar. Biyoçar ve biyoçar kompozit numunelerin yapısal farklılıklarını ortaya koymak için XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da DT-BC ve KH-BC biyoçarlarına ait, Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de Alj@DT-BC ve Alj@KH-BC adsorbanlarına ait, Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanlarına ait kırınım desenleri verilmiştir.



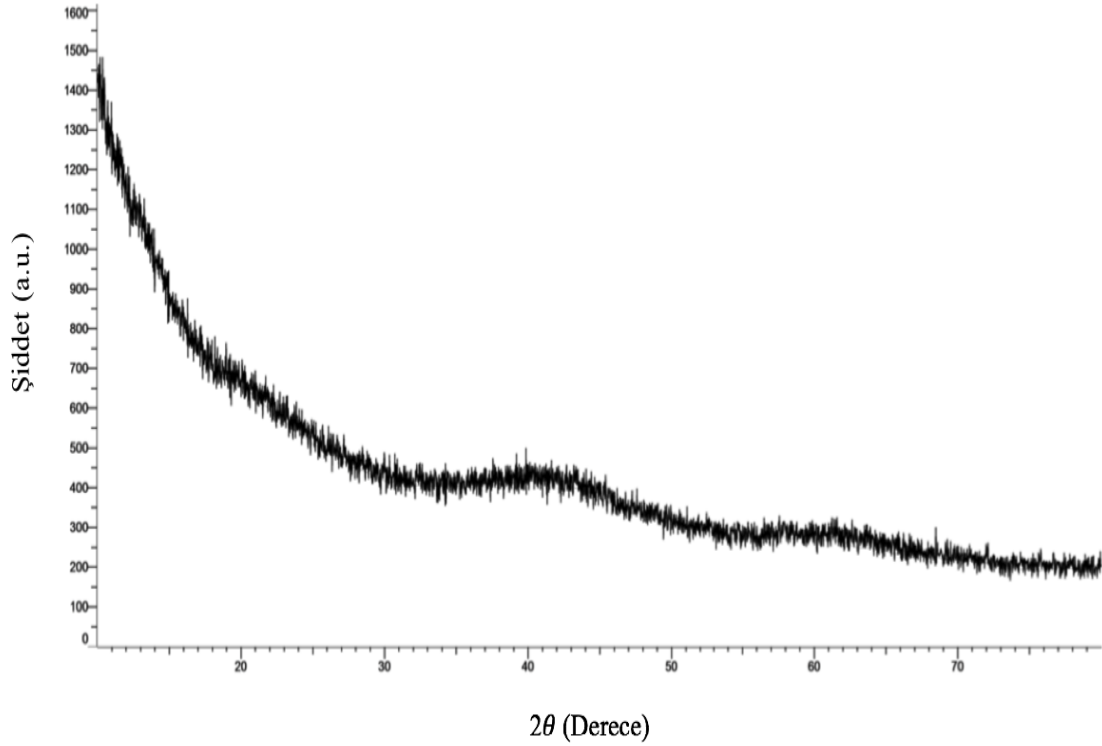
Şekil 4.10. DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

DT-BC biyoçarına ait X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde, $2\theta=17-19^\circ$ aralığında görülen geniş ve zayıf difraksiyon tepesi, selülozik kalıntılara ait yarı kristalin yapıları işaret etmektedir. Bu tür tepe genellikle selülozun (110) kristal düzlemi yönelimini yansıtır; piroliz sıcaklığı $300-500^\circ\text{C}$ aralığında tutulduğunda, biyokütledeki düzenli lifsel yapılar bir ölçüde korunabilmektedir (Gao ve diğ., 2025). Bu sinyal, piroliz sonrası biyoçarda selülozik yarı kristalin kalıntılar ya da amorf karbon matrisiyle ilişkili difraksiyon olarak yorumlanabilir. Bu durum, biyoçarın yapısal olarak düzensiz karbon matrisi içerdiğini ve yüzeyde kirleticilerle etkileşime girebilecek aktif bölgelerin mevcut olduğunu göstermektedir (Mobarak ve diğ., 2024).



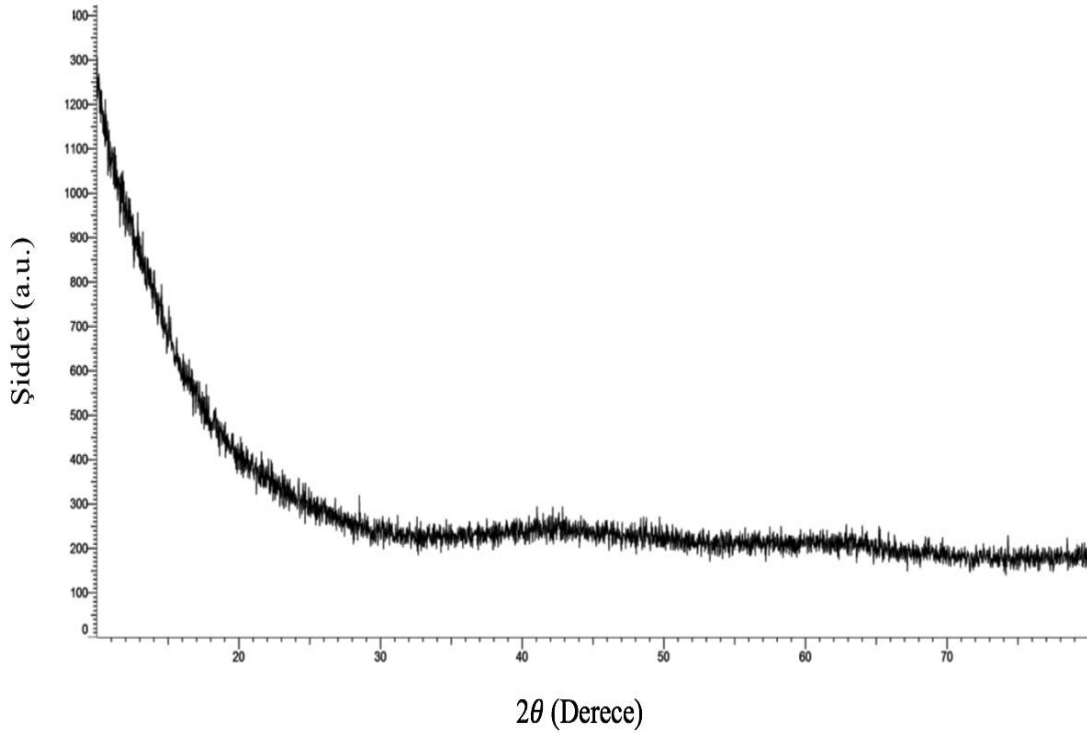
Şekil 4.11. KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

KH-BC adsorbanına ait X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde, $2\theta=10,29^\circ$, $21,24^\circ$, $28,30^\circ$ ve $38,51^\circ$ açılarında belirgin pikler gözlemlenmiştir. $2\theta=10,29^\circ$ ve $21,24^\circ$ aralığında tespit edilen geniş ve zayıf difraksiyon tepe noktaları, piroliz sonrası biyoçarda kalan selülozik kalıntılardan ya da amorf karbon matrisinden kaynaklanan yarı kristalin yapılara işaret etmektedir; bu durum düşük ve orta sıcaklık piroliz proseslerinde selüloz yapısının kısmen korunabildiğini göstermektedir (Mobarak ve diğ., 2024). Bu yapıların varlığı, biyoçar yüzeyinin düzensiz karbon matrisi ve minerallerle zenginleştiğini, dolayısıyla yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyonu destekleyen çeşitli aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir.



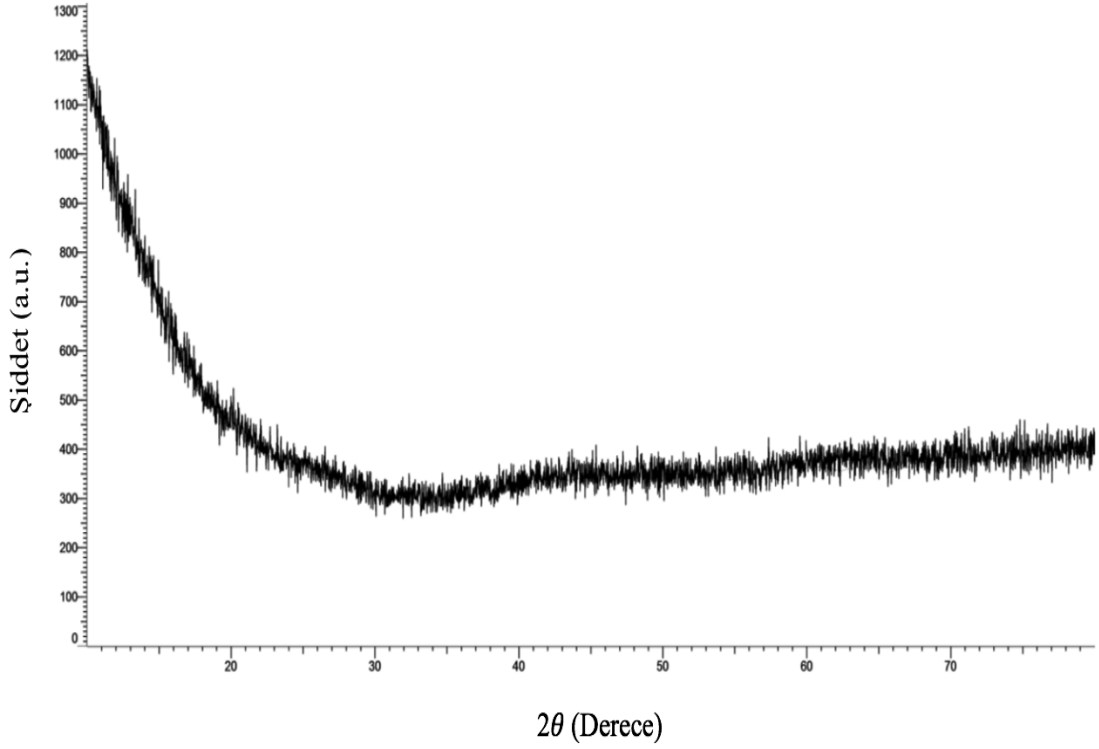
Şekil 4.12. Alj@DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

Şekil 4.11. Alj@DT-BC adsorbanına ait X-ışını kırınım (XRD) analizinde $2\theta=10,29^\circ$ açısındaki difraksiyon tepe, kalsiyum (Ca^{2+}) ile çapraz bağlanmış aljinat yapısındaki kısmi kristalin karakteri göstermektedir (Hezma ve diğ., 2023). $2\theta=21,24^\circ$ civarında görülen geniş ve zayıf pik, amorf karbon matrisine ve düzensiz gözenekli yapıya işaret etmektedir; bu yapı, piroliz sonrası selülozik kalıntıların varlığı veya amorf karbon fazının hakim olduğunu destekler (Li ve diğ., 2023). $2\theta=28,30^\circ$ ve $38,51^\circ$ civarındaki zayıf pikler ise, biyokütlede doğal olarak mevcut olabilen mineral kalıntılar ya da Ca içeren inorganik fazların (örneğin silika, alümina gibi) varlığı ile ilişkilendirilebilir (Norouzi ve diğ., 2023). Bu bileşimsel yapı, adsorban yüzeyinin yüksek fonksiyonellik, gözeneklilik ve çeşitli aktif bölgeler içerdiğini, dolayısıyla boyar madde adsorpsiyonu uygulamaları için elverişli bir yüzey oluşturduğunu göstermektedir.



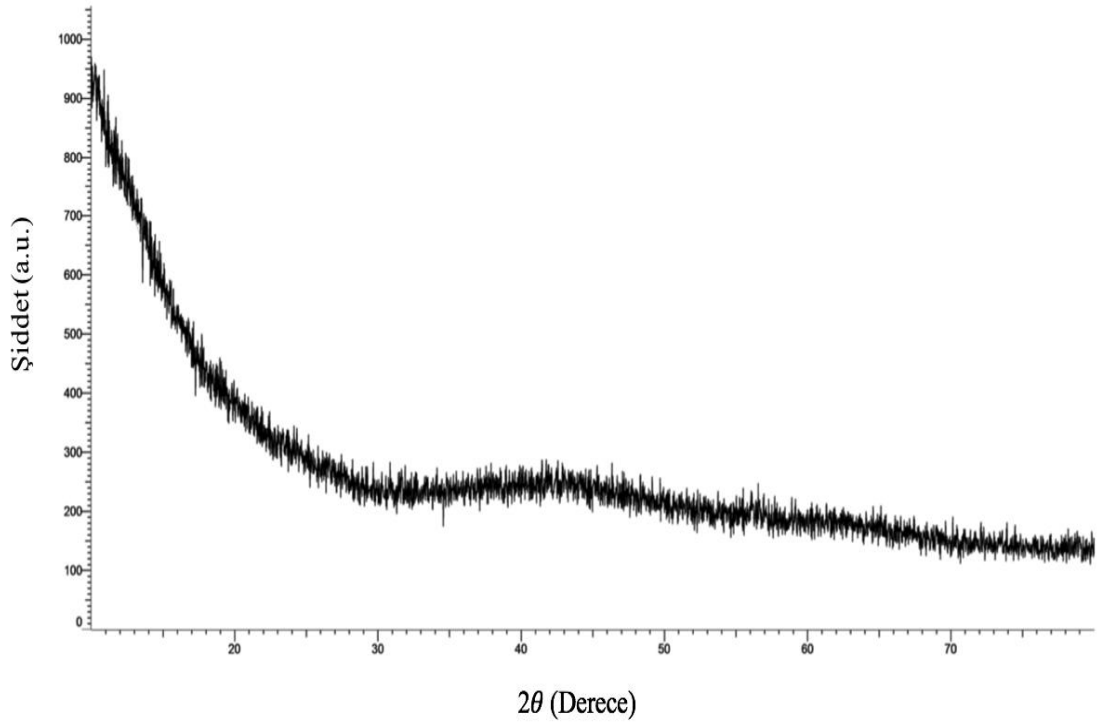
Şekil 4.13. Alj@KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

Şekil 4.12. Alj@KH-BC adsorbana ait X-ışını kırınım (XRD) analizinde gözlemlenen bazı karakteristik pikler; $2\theta=10,41^\circ$ açısındaki düşük yoğunluklu pik, Ca^{2+} ile çapraz bağlanmış aljinat yapısındaki yarı kristalin bölgelerin varlığına işaret etmektedir. Bu durum, aljinat matrisinin kısmi kristalin düzenliliğe sahip olduğunu göstermektedir (Parlayıcı ve Baran 2025). $2\theta=21,26^\circ$ civarındaki pik, amorf karbon matrisini temsil etmektedir; bu yapı, piroliz süreci sonucu oluşan düzensiz gözenekli yapıya dair bilgiler içerir (Mahmoud ve diğ., 2025). $2\theta=28,36^\circ$ ve $38,48^\circ$ civarındaki zayıf pikler, biyokütlede doğal olarak bulunan mineral kalıntılar ya da Ca içeren inorganik fazlar (örneğin silika, alümina, CaO) ile ilişkilendirilebilir (Wibowo ve diğ., 2025). Bu XRD bulguları, Alj@KH-BC adsorbanının yüksek yüzey alanına ve yüzey aktivitesi açısından çeşitli aktif bölgelere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, piklerin genişliğinin ve düşük yoğunluğunun, söz konusu adsorbanın oldukça amorf yapılı olduğunu ve kristalinliğin düşük seviyede bulunduğunu göstermektedir. Bu amorf yapı, yüzeyde daha fazla düzensiz aktif bölgenin mevcudiyetine ve dolayısıyla artırılmış adsorpsiyon kapasitesine işaret eder (Mahmoud ve diğ., 2025).



Şekil 4.14. nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanına ait X-ışını kırınım (XRD) profilinde (Şekil 4.15.) gözlemlenen pikler, bu kompozit adsorbanın çok fazlı yapısına işaret etmektedir: 2θ=10,29° pik, aljinat yapısının Ca²⁺ ile çapraz bağlanması sonucu oluşan kısmi kristalin (yarı kristal) aljinat bölgelerini temsil etmektedir (Hoang ve diğ., 2024). 2θ=21,24° civarında tespit edilen pik, biyoçarın amorf karbon matrisine karşılık gelir; bu durum, piroliz sonrası materyalde düzenli karbon yapılarının bozulduğunu göstermektedir (Li ve diğ., 2023). 2θ=28,30° pik, demirin oksit formu olan Fe₃O₄ veya Fe₂O₃'ün varlığına işaret ederken (Huang ve diğ., 2022); 2θ=38,51° civarında görülen diğer pik ise sıfır değerlikli (Fe⁰) metalik demir fazının karakteristik sinyalıdır (Abd El-Monaem ve diğ., 2024). Bu XRD bulguları, adsorban yüzeyinde elektrostatik etkileşimler, yüzey indirgeme reaksiyonları (redüksiyon) ve iyon değişimi mekanizmalarının eş zamanlı olarak işlediğini göstermektedir. Adsorbanın karmaşık yapısal bileşimi, nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanının boyar madde moleküllerini uzaklaştırmada güçlü ve çok yönlü bir performans sağlayabileceğine işaret eder.

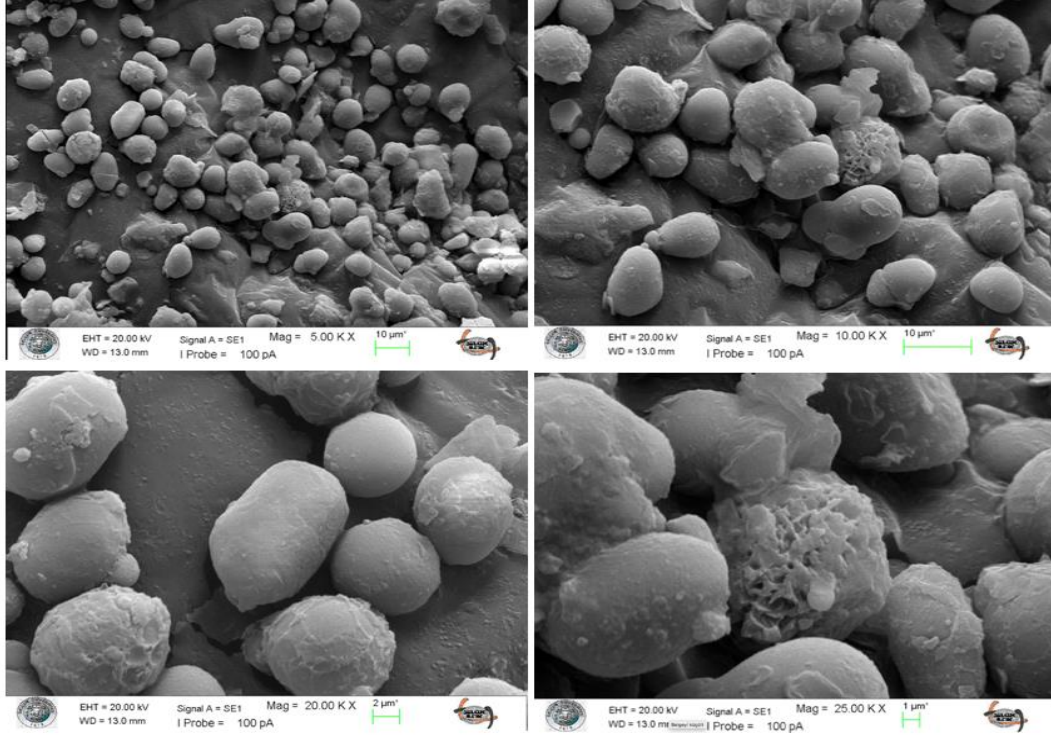


Şekil 4.16. nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanı XRD analiz grafiği

nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanına ait X-ışını kırınım (XRD) analizinde (Şekil 4.4.) gözlemlenen pikler; 20-30° arasında geniş bir difraksiyon tepe, biyoçar ve aljinat matrisinin amorf (düzensiz) yapısını yansıtmaktadır. Bu, bileşenin kristal yapıda olmadığını ve düzensiz yüzey alanına sahip olduğunu gösterir (Rodriguez-Rasero ve diğ., 2024). 2θ=44,7°, 65° ve 82,3° açılara karşılık gelen üç keskin ve belirgin pik, sıfır değerlikli demir (Fe⁰) nanoparçacıklarının kristal yapıda varlığını doğrulamaktadır. Bu durum, demir nanoparçacıkların kompozit matris içinde homojen ve iyi kristallenmiş bir şekilde yer aldığına işaret eder (Peiris ve diğ., 2025). Bu yapı, biyoçar ve aljinat matrisinin demir nanoparçacıklarını stabilize etmesi, dolayısıyla adsorbanın yapısal dayanıklılığını ve kullanım ömrünü artırması açısından önemlidir (Rodriguez-Rasero ve diğ., 2024). Net ve güçlü piklerin gözlemlenmesi, demir parçacıklarının iyi kristallenmiş ve malzeme içinde homojen dağıldığını işaret etmektedir.

4.1.3. SEM analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

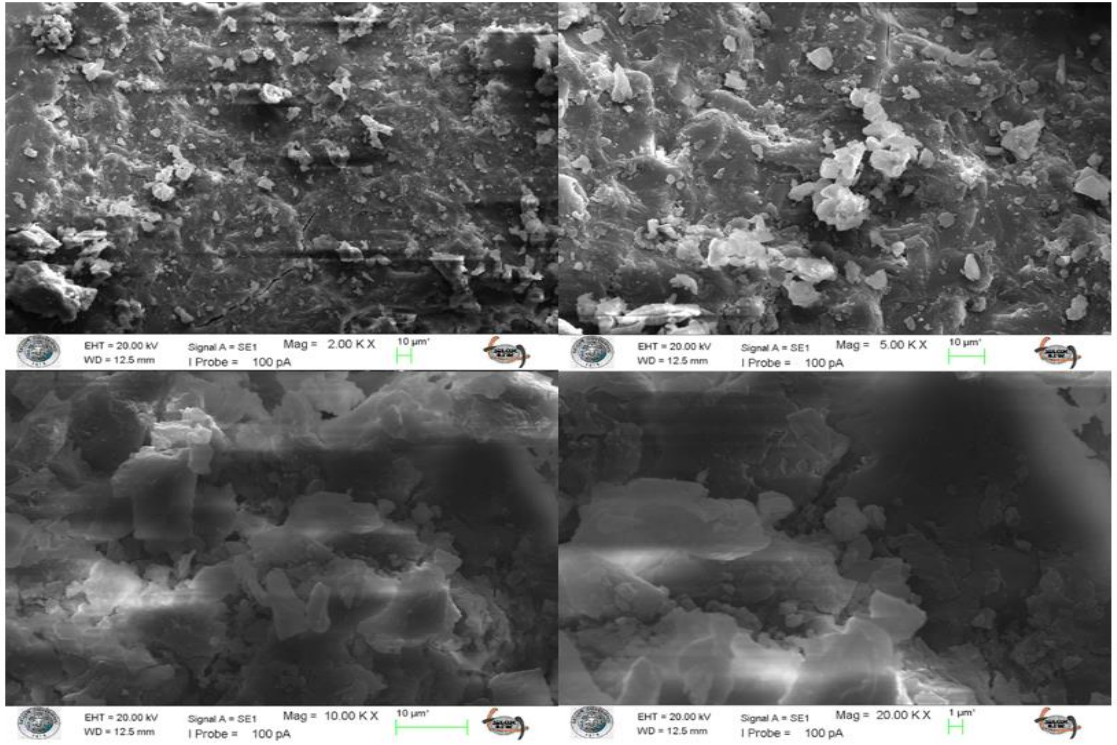
Adsorbanların mikro ölçekli yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla analiz edilerek gözeneklilik, yüzey düzensizliği ve partikül dağılımı gibi morfolojik parametreler değerlendirilmiştir.



Şekil 4.17. DT biyokütlesi SEM görüntüleri

Şekil 4.15.'te sunulan SEM görüntüleri, DT biyokütlesi yüzey morfolojisini farklı büyütme oranlarında ayrıntılı biçimde göstermektedir. Görsellerde partiküllerin büyük ölçüde küresel veya yarı-küresel formda olduğu ve birbirine yapışarak kümelenme eğiliminde bulunduğu görülmektedir; bu morfolojik özellik, biyokütlelerde sıkça karşılaşılan karakteristik bir niteliktir ve benzer yapılar güncel biyokütle yapılarında açıklanmıştır (Hua ve diğ., 2023; Maaoui ve diğ., 2025). Düşük büyütme oranlarında (5 KX ve 10 KX), partiküller arasındaki boşlukların belirgin ölçüde gözlemlendiği görülmektedir. Bu boşluklu yapı, adsorpsiyon için gerekli gözenekli morfolojinin varlığını desteklemektedir. Ayrıca, yüzeyin pürüzlü ve düzensiz oluşu, aktif yüzey alanının artmasını sağlayarak adsorpsiyon kapasitesine doğrudan katkıda bulunmaktadır (Maaoui ve diğ., 2025). Yüksek büyütme oranlarında (20 KX ve 25 KX) elde edilen görüntüler, mikro yapısal detayların incelenmesinde kolaylık sağlamıştır. Özellikle

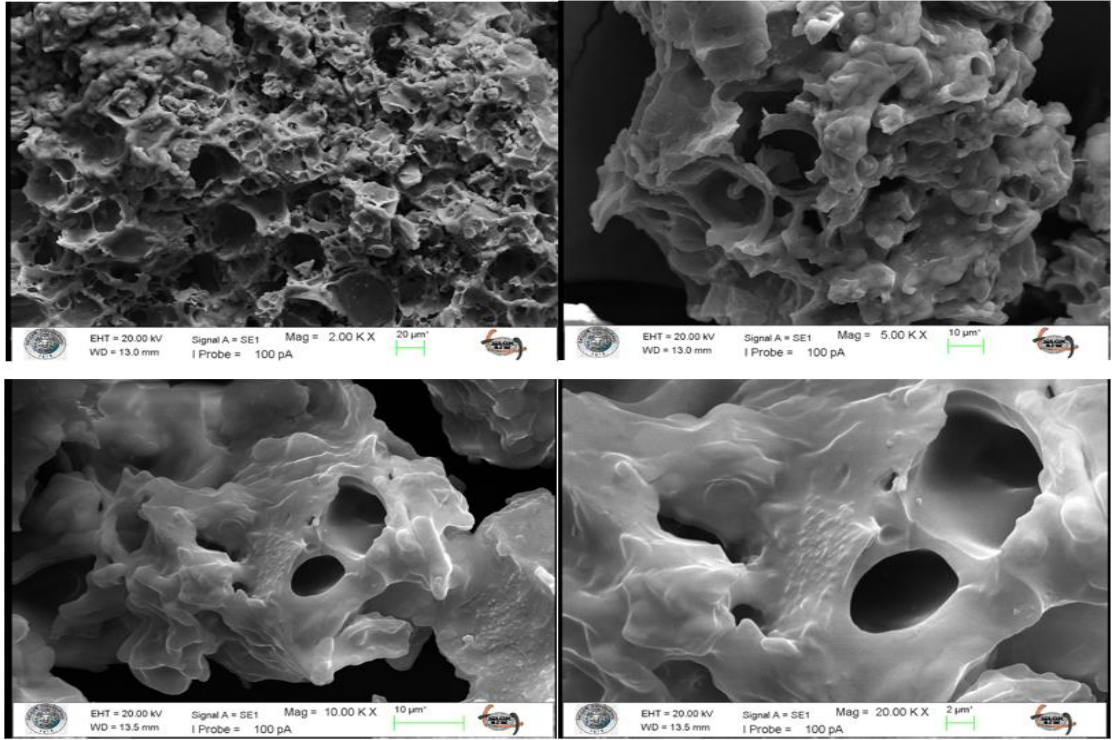
25 KX büyütme görüntüde bazı partiküllerde gözlemlenen yüzey çöküntüleri, çatlaklar ve gözenekli deformasyonlar, biyokütlenin içsel yapısal heterojenliğini ortaya koymaktadır. Bu yapılar, muhtemelen lifsel matris içindeki bağlayıcıların veya düşük sıcaklıkta bozulan organik fraksiyonların parçalanmasına bağlı olarak oluşmuş olabilir (Hua ve diğ., 2023). Bu bulgular bütünsel olarak değerlendirildiğinde, DT biyokütlesinin yapısal olarak yüksek yüzey alanına, gözenekliliğe ve fonksiyonel grup içerimine sahip uygun bir adsorban materyal olduğu sonucuna ulaşılabilir. Literatürde, pirinç kabuğu, Hindistan cevizi ve fındık kabuğu gibi farklı tarımsal atıkların benzer morfolojik özellikler gösterdiği ve ağır metaller, boyalar ve pestisitlerin gideriminde etkili bir şekilde kullanıldığı bildirilmiştir (Abdu ve diğ., 2024; Hua ve diğ., 2023). Bu bağlamda, DT biyokütlesinin gözlemlenen morfolojik ve kimyasal yapısı, atık biyokütlelerin çevresel uygulamalarda sürdürülebilir çözümler sunabileceğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.18. KH biyokütlesi SEM görüntüleri

Şekil 4.16.'da sunulan KH adsorbanına ait SEM görüntüleri, malzemenin mikroyapısal özelliklerini üç boyutlu olarak ortaya koymaktadır. Farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntüler; yüzey morfolojisi, parçacık boyutu dağılımı ve gözenekliliğin görsel olarak değerlendirilmesine olanak sağlar. Düşük büyütme görüntülerde, KH adsorbanının oldukça heterojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğu,

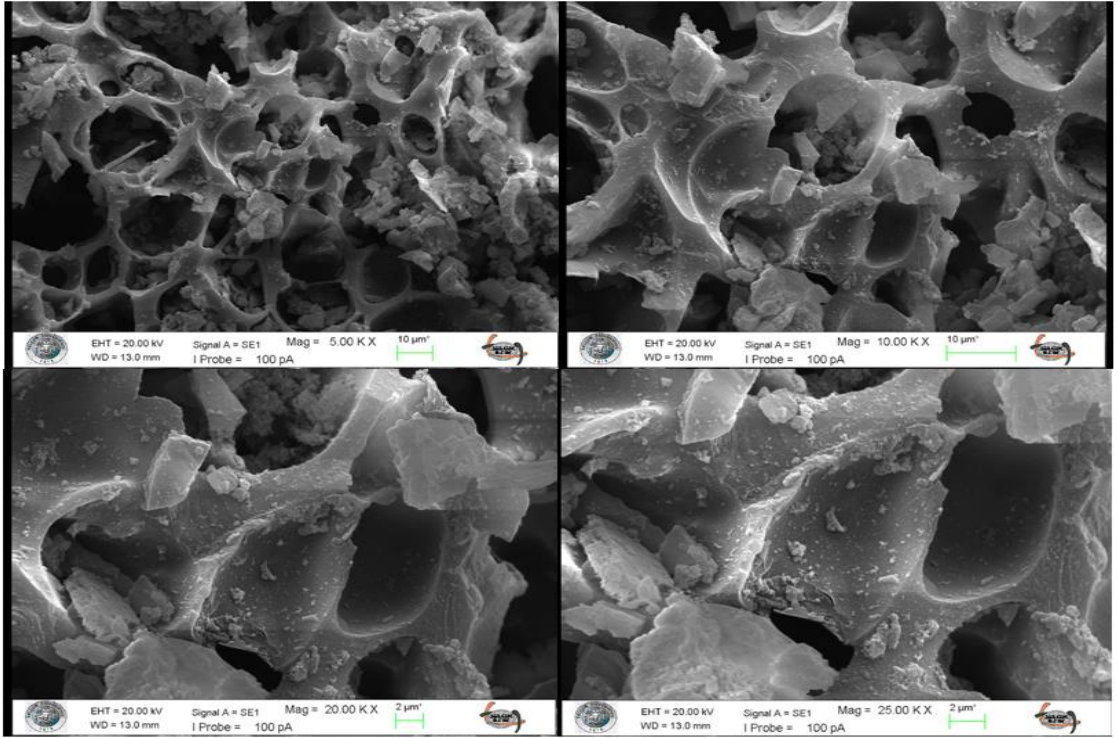
parçacıkların düzensiz geometri sergilediği, yüzeyde belirgin seviyede pürüzlü alanlar ve mikro boşlukların bulunduğu görülmektedir. Bu tür pürüzlü morfolojiler, özgül yüzey alanının artmasını sağlar ve adsorpsiyon için aktif merkezler oluşturur. Bu bulgular, literatür çalışmalarında benzer şekilde doğrulanmıştır (Maaoui ve diğ., 2025). Yüksek büyütmede, yüzeyde çok sayıda mikro gözenek ve çatlak benzeri deformasyonlar göze çarpar. Bu durum, adsorbanın mekanik veya termal ön işlemlerden geçmiş olabileceğini düşündürür. Gözenekli yapıların oluşumuna katkı sağlamak suretiyle iyon veya molekül tutunmasını kolaylaştırır. Bu tip yapısal özellikler, ağır metal iyonlarının veya büyük organik moleküllerin yüzeye erişimini destekler (Georgieva ve diğ., 2025). SEM görünüm analizi, KH adsorbanının yüksek gözenekliliğe, zengin yüzey fonksiyonelliğine ve geniş yüzey alanına sahip olduğunu ortaya koyar. Dolayısıyla bu biyokütle bazlı malzeme, çevresel uygulamalarda özellikle ağır metal iyonları ve boyar maddelerin giderimi açısından son derece etkili ve kullanışlı bir adsorban olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.19. DT-BC adsorbanı SEM görüntüleri

Şekil 4.15.'de yer alan DT biyokütle adsorbanına ait SEM görüntüleri, parçacıkların düzensiz şekillere ve yoğun kümelenmeye sahip olduğunu göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğü belirgindir; fakat mikrogözenek sayısı sınırlı düzeydedir. Parçacıklar arası boşluklar, sınırlı da olsa adsorpsiyon için aktif bölgeler oluşturabilir. Bu yapı,

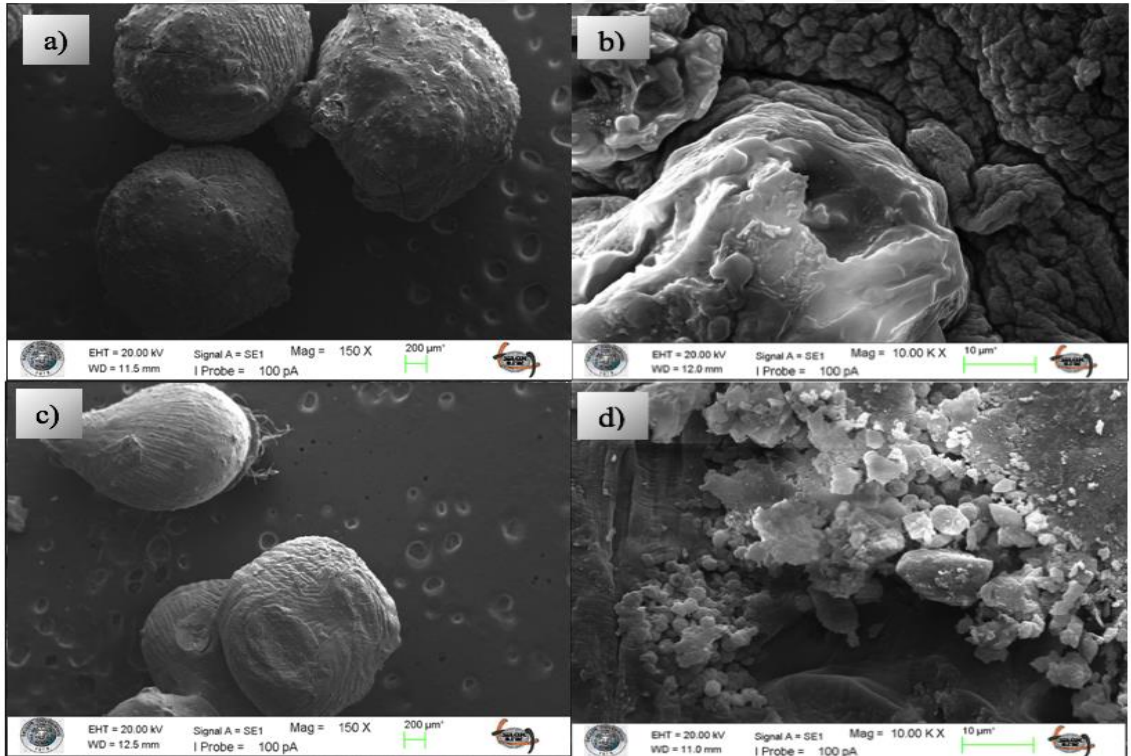
biyokütlerde hâlâ yüksek oranda selüloz, hemiselüloz ve lignin içerildiğini düşündürmektedir. Karbonizasyon öncesi biyokütlerin benzer yapısal özellikler sergilediği literatürde de bildirilmiştir (He ve diğ., 2024). Öte yandan, Şekil 4.17.'deki DT-BC biyoçar adsorbanı SEM görüntüleri, karbonizasyonun yüzeyi daha düzenli, gözenekli ve çatlaksı bir yapıya dönüştürdüğünü göstermektedir. Biyoçarın yüzeyinde belirgin mikrogözenekler, mezogözenekler ve keskin köşeli yapılar gözlemlenmektedir. Bu morfolojik dönüşüm, uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla daha gözenekli bir karbon yapısı oluştuğunu açıkça ortaya koyar (Loebsack ve diğ., 2025). Karbonizasyon öncesi DT biyokütlesi, sınırlı gözenekliliği ve düşük yüzey alanı nedeniyle fiziksel adsorpsiyon kapasitesi açısından kısıtlıdır. Bununla birlikte, mevcut fonksiyonel grupları sayesinde iyon değişimi ve hidrojen bağı yoluyla kimyasal adsorpsiyona olanak sağlar. DT-BC biyoçar adsorbanı, yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözeneklilik yapısı ve karbon temelli yapısıyla hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona elverişlidir. Bu nedenle, ağır metal iyonları, boyar madde molekülleri gideriminde daha yüksek verimlilik sunabilir. Bu bulgular güncel araştırmalarla uyumludur (Loebsack ve diğ., 2025; Masud, 2025).



Şekil 4.20. KH-BC adsorbanı SEM görüntüleri

Hem KH hem de KH-BC adsorbanlarının SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, karbonizasyonun biyokütle yapısı üzerinde belirgin etkiler yarattığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.16.'da yer alan KH adsorbanının yapısı; düzensiz parçacık geometrileri, sınırlı yüzey pürüzlülüğü ve düşük gözeneklilik karakteristiği sergilemektedir. Buna karşın, Şekil 4.18.'de yer alan KH-BC adsorbanı ise karbonizasyon sonrası belirgin şekilde artmış gözenek yoğunluğu, çatlak oluşumları ve hem mikro hem mezogözenekleri barındıran daha açık bir yapı göstermektedir. Bu yapısal dönüşüm, karbonizasyon işleminin biyokütle yapısını yüzey alanı ve gözeneklilik açısından zenginleştirdiğini ortaya koymaktadır. Yapısal ve kimyasal özelliklerin birlikte analiz edilmesi sonucunda; KH adsorbanının sınırlı gözenekliliğe ve düşük yüzey alanına rağmen mevcut fonksiyonel grupları aracılığıyla iyonik kirleticiler için kullanıma uygun bir doğal adsorban olduğu anlaşılmaktadır. İzole halde, KH-BC adsorbanı ise karbon temelli yapı, geniş yüzey alanı ve gelişmiş gözenekliliği sayesinde hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyon açısından daha üstün performans göstermektedir. Sonuç olarak, karbonizasyon işleminin biyoçar adsorbanı için ham biyokütleyle oranla daha avantajlı bir yüzey morfolojisi ve adsorpsiyon kapasitesi sağladığını açıkça göstermektedir (Varkolu ve diğ., 2025; Yang ve diğ., 2022).

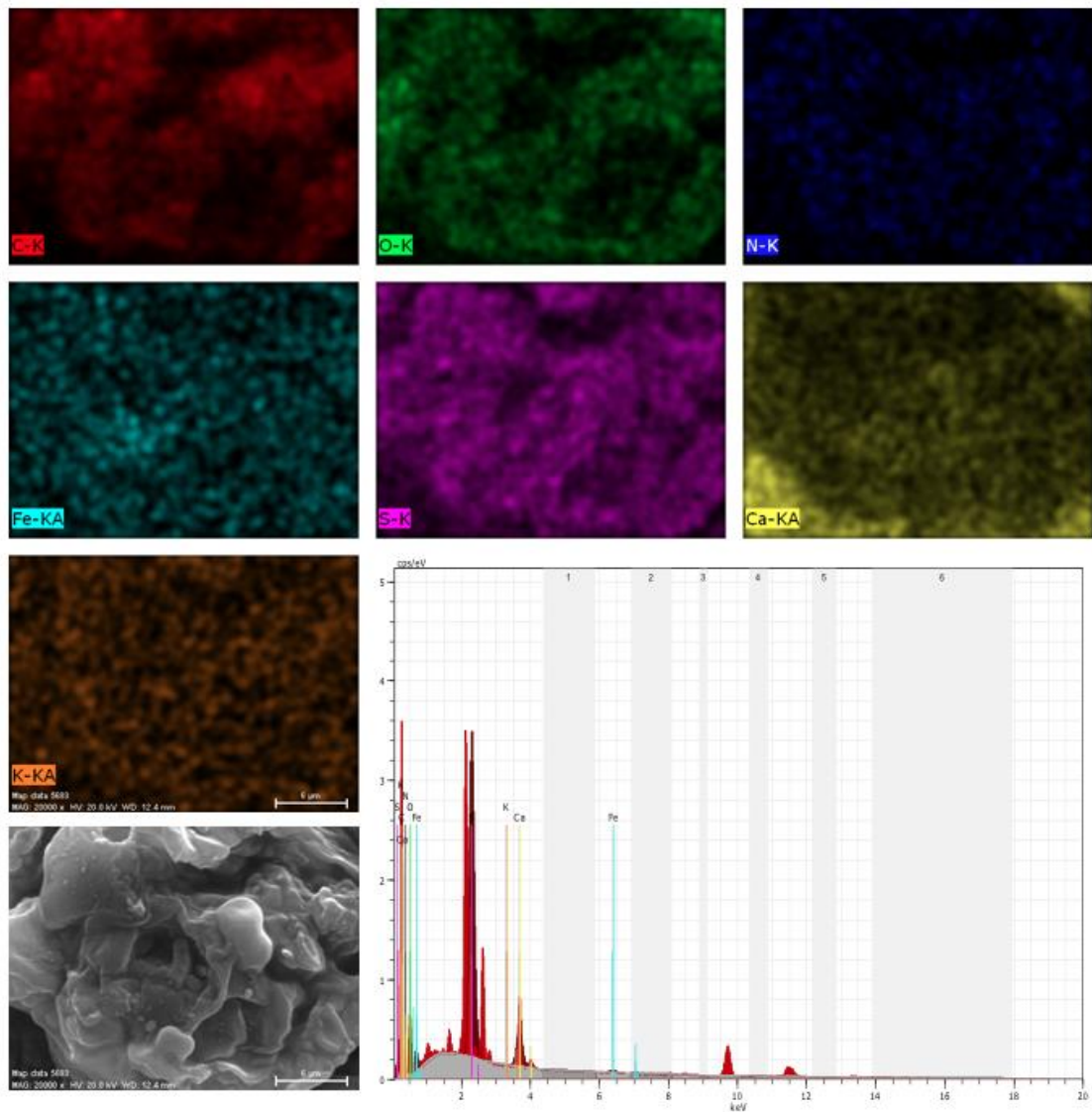


Şekil 4.21. Sentezlenen biyoçar kompozitlerin SEM görüntüleri a) Alj@DT-BC, b) nMe⁰-Alj@DT-BC, c) Alj@KH-BC, d) nMe⁰-Alj@KH-BC

Sentezlenen dört farklı aljinat bazlı biyoçar kompozite (Alj@DT-BC , $\text{nMe}^0\text{-Alj@DT-BC}$, Alj@KH-BC ve $\text{nMe}^0\text{-Alj@KH-BC}$) ait yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile detaylı biçimde incelenmiştir (Şekil 4.22.). Yapılan değerlendirmeler, kullanılan biyokütle türü (defne tohumu, kara halile) ve sıfır değerlikli demir (nMe^0) ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun morfolojik özellikler üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Alj@DT-BC kompoziti, kompakt yapısı, görece düşük pürüzlülüğü ve sınırlı gözenekliliği ile karakterize edilmiştir. Defne tohumu kaynaklı biyoçar partiküllerinin aljinat matriksi içerisinde homojen dağıldığı görülmüş; ancak yüzeydeki aktif alanların kısıtlı olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu yapı, iyon değişimi temelli sınırlı düzeyde kimyasal adsorpsiyona olanak tanımaktadır (Liu ve diğ., 2023). $\text{nMe}^0\text{-Alj@DT-BC}$ kompozitinde, Fe^0 nanoparçacıkları ile yapılan yüzey modifikasyonunun, morfolojide önemli bir dönüşüm sağladığı gözlemlenmiştir. Fe^0 partiküllerinin biyoçar matriksine tutunarak oluşturduğu kümelenmeler, yüzey aktifliğini artırmakta ve bu durum redoks temelli ağır metal giderimi açısından avantaj sağlamaktadır. Literatürde, Fe^0 modifikasyonunun adsorban yüzeyinde yeni aktif bölgeler oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini iyileştirdiği vurgulanmaktadır (Tanmoy ve LeFevre, 2024). Alj@KH-BC kompoziti ise kara halile kaynaklı biyoçarın daha gevşek ve gözenekli doğası nedeniyle, defne tohumu bazlı kompozite göre daha yüksek pürüzlülüğe ve mikro/mezogözenek içeriğine sahiptir. Bu yapı, aljinat matriksiyle birlikte daha geçirgen bir form oluşturarak fiziksel adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır (Parlayıcı ve Baran 2025). $\text{nMe}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompoziti, sentezlenen sistemler arasında en gelişmiş yüzey yapısını sunmuştur. Fe^0 nanoparçacıklarının homojen dağılımı, gözenek derinliğini ve dağılımını artırmış; aljinat bağlayıcısının katkısı ile yüzeyde yoğun aktif merkez oluşumu sağlanmıştır. Bu morfoloji, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarının eş zamanlı olarak çalışabileceği bir yapı ortaya koymuştur. Fe^0 ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu, her iki biyoçar türünde de gözenekliliği, partikül etkileşimini ve yüzey aktifliğini artırarak toplam adsorpsiyon kapasitesini anlamlı ölçüde iyileştirmiştir (Chen ve diğ., 2022). Aljinat matriksi, biyokütle kaynaklı partiküllerin homojen dağılmasına katkı sağlamakta olup, kompozitin fiziksel bütünlüğünün korunmasında da önemli rol oynamaktadır.

4.1.4. EDX analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

$n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ ve $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompozit numunelerde bulunan nanoparçacıkların türü, dağılımı ve yüzeydeki yoğunluk oranlarının belirlenebilmesi amacıyla enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi gerçekleştirilmiştir. Elementel haritalama sırasında sadece belirgin ve yüzeyde anlamlı düzeyde bulunan elementler değerlendirmeye alınmış, eser miktarda tespit edilen elementler analiz dışı bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'de sunulmaktadır.



Şekil 4.23. Sentezlenen $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama

$n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ kompozitine ait enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri, adsorban yüzeyinin hem nitel hem de nicel düzeyde elementel bileşimini ortaya

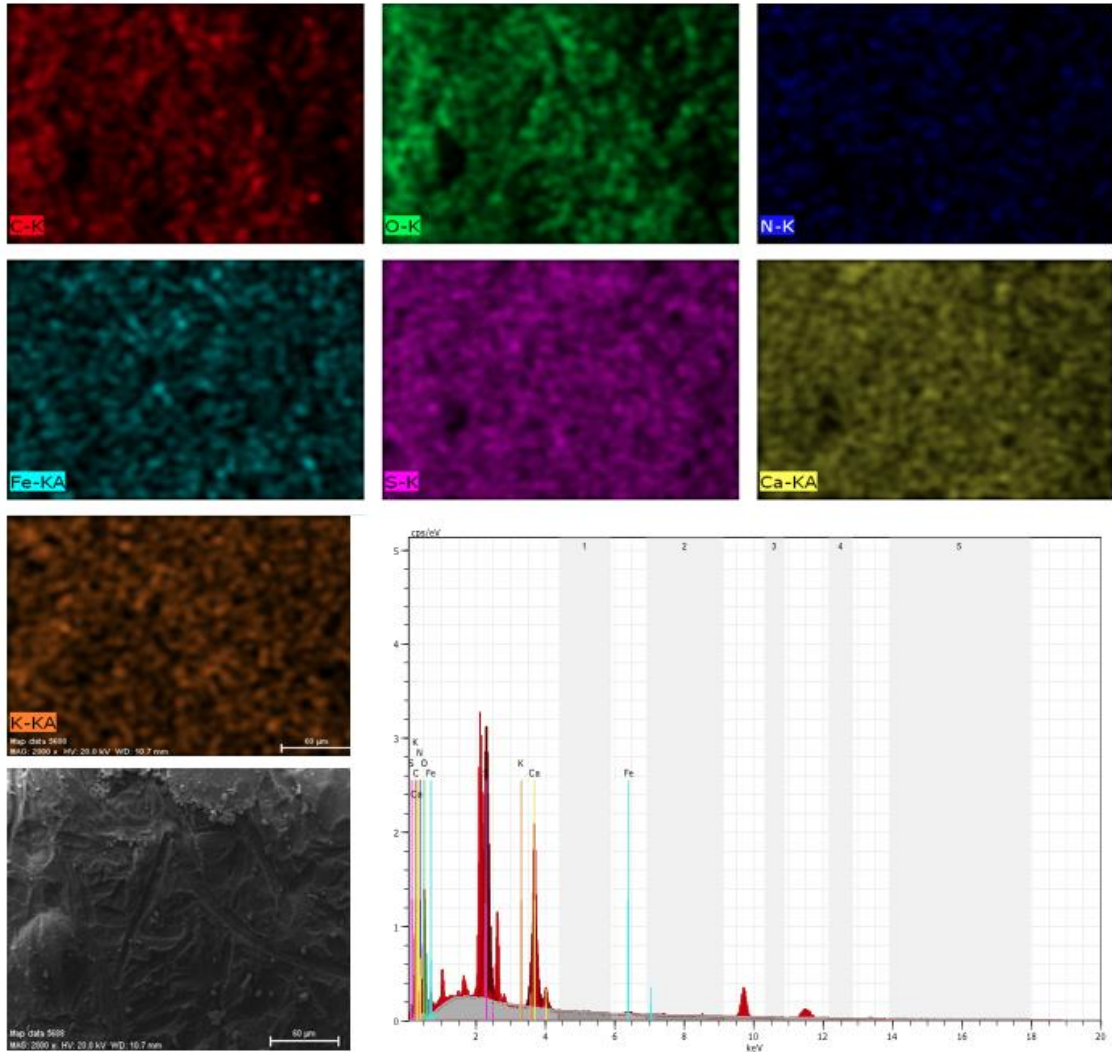
koymuştur. Elde edilen analiz sonuçları, kompozit yüzeyinde başlıca karbon (C), oksijen (O), azot (N), demir (Fe), kükürt (S), kalsiyum (Ca) ve potasyum (K) elementlerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu elementlerin varlığı, kompozit yapının hem biyokütle kökenli hem de metal takviyeli karakterini desteklemektedir. Sıfır değerlikli demir (Fe^0) partiküllerinin kompozit yüzeyine entegre edildiği, EDX sinyalleri ile doğrulanmıştır. Elementel dağılıma ait kantitatif veriler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. nMe⁰-Alj@DT-BC kompoziti elementel dağılımı

Element	Ağırlık %	Atom %
C	43,36	52,57
O	40,34	36,71
N	6,08	6,32
Fe	0,34	0,09
S	7,96	3,61
Ca	1,88	0,68
K	0,03	0,01

EDX analizleri, nMe⁰-Alj@DT-BC kompozitinin yüzey kimyasal bileşimini niteliksel ve niceliksel açıdan ayrıntılı olarak ortaya koymuştur. Yüzeyde yüksek düzeyde karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinin varlığı, biyolojik kökenli biyoçar matriksinin karbonizasyon sürecini ve oksijenli fonksiyonel grupların (örneğin –OH, –COOH) varlığını doğrulamaktadır. Bu fonksiyonel gruplar, hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu destekleyen aktif bölgelerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Laishram ve diğ., 2025). Demir (Fe), yüzeyde yaklaşık 0,34 ağırlıkça % oranında tespit edilmiş olup, bu tutarlı değer, Fe^0 nanoparçacıklarının ince film veya dağınık halde başarılı şekilde entegre edildiğini göstermektedir. SEM görüntülerindeki homojen Fe^0 dağılımı bu sonucu desteklemektedir. Literatürde Fe^0 ile modifiye edilmiş biyoçarlarda, yalnızca fiziksel adsorpsiyon değil, aynı zamanda redoks temelli parçalayıcı (dekolorizasyon) mekanizmalarında aktif şekilde gerçekleştiği gösterilmiştir (Masud, 2025; Ramachandran, 2025). Kükürt, özellikle anyonik boyar maddelerle iyonik etkileşim kurulmasına olanak veren işlevsel yüzey noktaları oluşturur, boyar madde tutma kapasitesinin artmasına katkıda bulunduğu güncel çalışmalarda belirtilmektedir (Rahim ve diğ., 2024). Azot varlığı ise yüzeyde amid, amino veya imino gruplarının (–NH₂ gibi) bulunduğunu göstermektedir. Bu fonksiyonel gruplar, özellikle azo yapılı boyar maddelerle elektrostatik yada koordinatif bağlanmalar kurarak adsorpsiyon kapasitesinin artmasına olanak sağlar (Zhang ve diğ., 2024). Alkali ve toprak alkali elementler olan

kalsiyum ve potasyum yüzeyde düşük oranda tespit edilmiş olup, bunlar biyokütle içerikli materyallerde doğal kül profiliyle ilişkilidir. Farklı noktalarda tekrarlanan analizlerde benzer element dağılımları gözlemlenmiş; özellikle yüksek oksijen içerikleri, yüzey fonksiyonel grup zenginliğini desteklemektedir. Bu durum, kompozitin homojen bir kimyasal dağılıma sahip olduğunu ortaya koyar. Sonuç olarak, $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ kompozitin yüzeyi; karbon esaslı gözenekli yapı, oksijenli ve azotlu fonksiyonel gruplar, dağılmış Fe^0 nanoparçacıkları ve boyar madde tutmaya uygun yardımcı elementleri (S, Ca, K) içermektedir. Adsorban yapısı sayesinde aromatik, polar ve iyonik karakter taşıyan kirleticilerin gideriminde elektrostatik etkileşimler, $\pi\text{-}\pi$ etkileşimleri, hidrojen bağları ve redoks temelli parçalanmalar gibi çok yönlü adsorpsiyon mekanizmalarına yönelik güçlü bir potansiyele sahiptir. Bundan dolayı nano-kompozit sulu ortamda bulunan katyonik boyar maddelerin gideriminde etkili bir adsorban alternatifi sunmaktadır.



Şekil 4.24. Sentezlenen $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompoziti, EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama

EDX analizi, $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ 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. $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompoziti elementel dağılımı

Element	Ağırlık %	Atom %
C	29,05	37,57
O	56,07	54,43
N	2,30	2,55
Fe	1,11	0,31
S	7,12	3,45
Ca	4,31	1,67
K	0,04	0,02

$n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompozitinin EDX analiz sonuçları, bileşenin boyar madde giderimi açısından taşıdığı çok yönlü avantajları ortaya koymaktadır. Oksijen içeriğinin yüksek oranlarda olması, yüzeyde yoğun olarak bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar örneğin hidroksil ($-\text{OH}$), karboksil ($-\text{COOH}$) ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) varlığına işaret eder. Bu gruplar üzerinden boyar madde molekülleri ile hidrojen bağları, elektrostatik çekim ve kompleksleşme gibi kuvvetli etkileşimler kurulabilir ve bu da adsorpsiyon etkinliğini artırır (Laishram et al., 2025). Karbon içeriği, biyoçarın aromatik karbon iskeletine karşılık gelir. Aromatik iskelet yapısı, özellikle aromatik boyar madde molekülleri ile $\pi-\pi$ etkileşimlerini kolaylaştırarak fiziksel adsorpsiyon kapasitesini artırır (Mobarak ve diğ., 2024). Azot varlığı, yüzeyde amid, amino veya imino gibi azotlu fonksiyonel grupların olduğunu göstermektedir. Bu gruplar, özellikle boyar madde türleriyle elektrostatik veya koordinatif bağlanmalar oluşturarak adsorpsiyonda aktif rol oynar (Zhang ve diğ., 2025). Kükürt bileşeni düşük bir oranda olsa da, yüzeyin polarizasyon yeteneğini artırarak suda çözünmüş boyar madde moleküllerinin tutulmasına katkı sağlar. Sülfür grupları, özellikle anyonik yapıdaki boyar maddeler ile etkileşime katılır (Mobarak ve diğ., 2024). Demir elementinin yüzeyde % 1,11 oranında tespit edilmesi, demir nanoparçacıklarının etkin bir şekilde kompozit yapıya dahil edildiğini göstermektedir. Bu nanoparçacıklar, yüzeyde redoks aktif bölgeler oluşturarak bazı boyar madde moleküllerinin indirgenmesi yoluyla renk giderimini destekler. Ayrıca, serbest radikal oluşumu gibi gelişmiş oksidasyon mekanizmalarına katkı sağlar ve manyetik özellik kazandırarak adsorbanın sudan kolay ayrılabilir hale gelmesini mümkün kılar (Masud, 2025). Kalsiyum ve Potasyum

elementleri, biyoçar hammaddesinin doğal kül profiliyle ilişkilidir. Ca^{2+} iyonları, yüzeydeki karboksil gruplarıyla iyon köprüleri oluşturarak boyar madde moleküllerinin tutulmasına yardımcı olabilir (Mobarak ve diğ., 2024). Genel olarak, $\text{nMe}^0\text{-Alj@KH-BC}$ kompozit yüzeyinde bulunan aromatik karbon yapıları, oksijenli ve azotlu fonksiyonel gruplar, homojen Fe^0 nanoparçacıkları ve yardımcı inorganik elementler (S, Ca, K), aromatik, polar ve iyonik karakterli kirleticilerin gideriminde çok mekanizmalı bir adsorpsiyon performansı sunmaktadır. Bu mekanizmalar arasında elektrostatik etkileşimler, $\pi\text{-}\pi$ etkileşimleri, hidrojen bağları ve redoks temelli parçalanma yer almaktadır. Bu durum nano-kompozit adsorbanın, sulu ortamlarda katyonik boyar maddeleri tutmaya yönelik olarak fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon açısından çok etkili bir adsorban seçeneği olabileceğini gösterir.

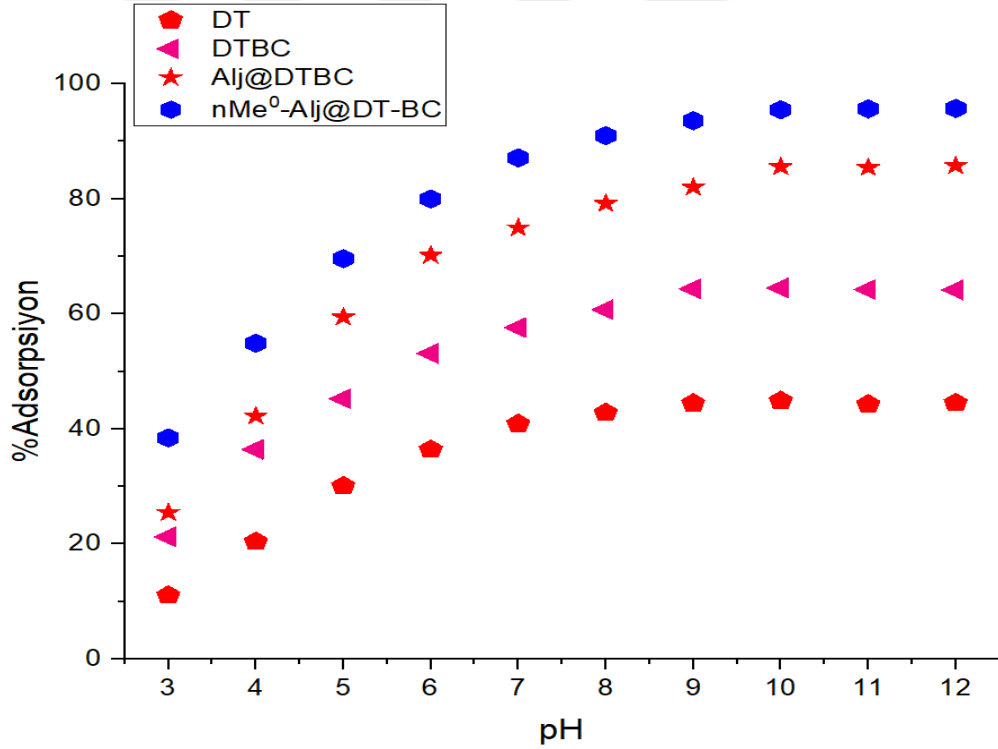
4.2. Biyokütle, Biyoçar, Aljinat biyoçar ve Aljinat Nano-biyoçar Adsorbanlarla Yapılan MV Giderim Çalışmaları

MV boyar maddesi ihtiva eden boyar madde çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi için, biyokütle, biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat nano-biyoçar adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyona etki eden parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler pH, temas süresi, adsorban miktarı, boyar madde başlangıç derişimi ve sıcaklıktır. Kesikli kap hacmi ve karıştırma hızı tüm adsorpsiyon çalışmalarında sabit tutulmuştur.

4.2.1. Çözelti pH'nın adsorpsiyona etkisi

Sulu ortamda bulunan MV boyar maddesinin DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC , Alj@KH-BC , $\text{nMe}^0\text{-Alj@DT-BC}$, ve $\text{nMe}^0\text{-Alj@KH-BC}$ adsorbanlar ile gideriminde pH değerinin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. 50 ppm derişiminde hazırlanan MV çözeltilerine, her bir adsorbandan 0,1 g ilave edilmiş ve 120 dakika, 250 rpm karıştırma hızı ile 25 °C sıcaklıkta karıştırılarak dengeye ulaşılmıştır. pH etkisi çalışmaları, çözeltinin pH değeri 3,0 ile 12,0 arasında değiştirilerek yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22.'de sunulmuştur. Elde edilen bulgulara göre, tüm adsorbanlar asidik çözelti ortamında düşük adsorpsiyon verimi gösterirken, çözelti ortamının pH değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin anlamlı ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. DT biyokütlesi ve DT-BC adsorbanı pH 9,0'da maksimum verime ulaşırken; Alj@DT-BC ve

$n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ kompozitleri için maksimum adsorpsiyon pH 10,0 olarak belirlenmiştir. Bu durum, asidik ortamda çözeltideki yüksek H^+ iyon konsantrasyonunun, adsorban yüzeyindeki sınırlı aktif bölgelere etki ederek boyar madde ile rekabete girmesiyle açıklanabilir. Bazı ortamlarda ise, adsorban yüzeyinin negatif yüklerle yüklenmesi sonucunda, pozitif yüklü MV molekülleri ile yüzey arasında güçlü elektrostatik çekim kuvvetlerinin oluştuğu düşünülmektedir. Literatürde de benzer şekilde, adsorban yüzeyinin pH ile birlikte değişen yük karakterinin adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilediği belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2024). Bu sonuçlar doğrultusunda, Alj@DT-BC ve $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ adsorbanlarının özellikle bazı pH koşullarında MV boyar maddesinin giderimi açısından yüksek verimlilik gösterdiği belirlenmiştir. Fe^0 modifikasyonu ile yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar ve aktif bölgelerin, iyonik boyar maddelerle olan elektrostatik etkileşimleri artırarak adsorpsiyon performansını olumlu yönde etkilediği değerlendirilmektedir (Liu ve diğ., 2024).

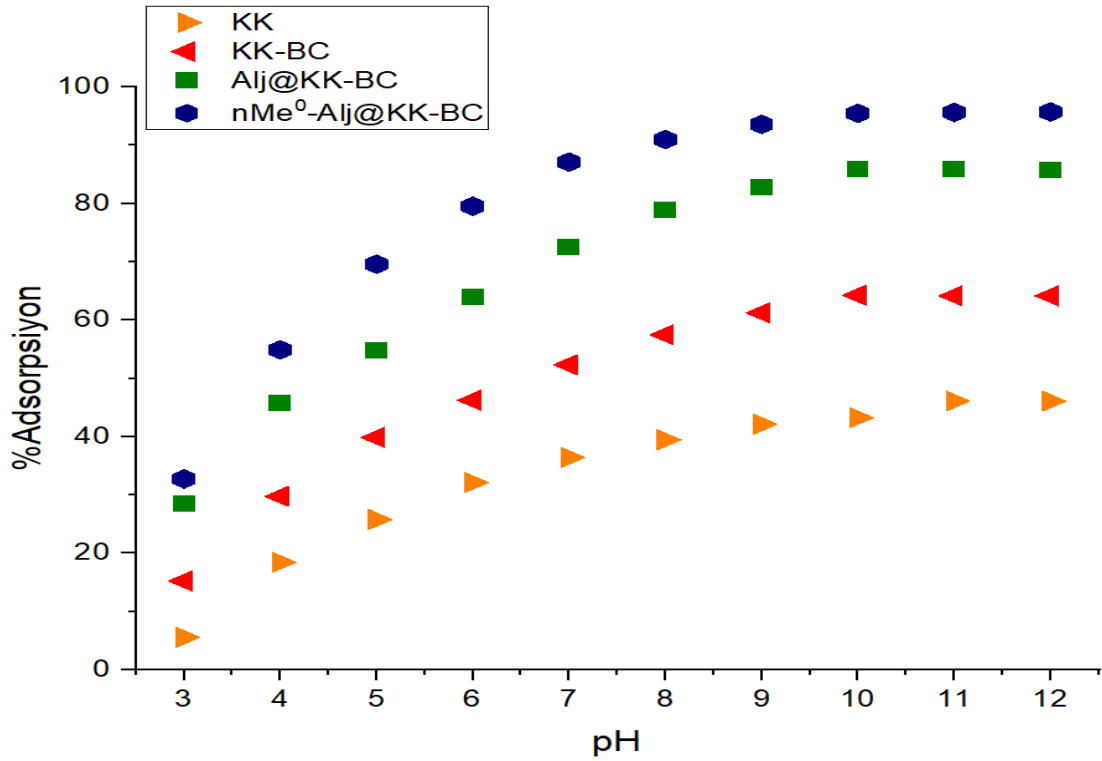


Şekil 4.25. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

KH biyokütlesi ve bu biyokütle kullanılarak geliştirilen adsorbanlara ait MV giderimi sonuçları Şekil 4.23.'te sunulmuştur. KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı tüm adsorbanlarda çözeltinin pH değerine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin

önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Spesifik olarak; ham biyokütle adsorbanı olan KH, pH 10,5’de maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken; piroliz işlemine tabi tutulmuş KH-BC ile bu yapıya aljinat (Alj@KH-BC) ve sıfır değerlikli demir ($\text{nFe}^0\text{-Alj@KH-BC}$) entegre edilmiş kompozit adsorban, pH 10,0 seviyesinde maksimum performans göstermiştir. Tüm adsorbanlar arasında en yüksek adsorpsiyon yüzdesi, aljinatla kaplanmış ve Fe^0 partikülleri ile zenginleştirilmiş nano-kompozit yapıda gözlemlenmiştir. Bu durum, hem piroliz sonrası gözenekli yapının gelişmesi hem de metal yüklemesinin yüzey alanını ve aktif bölge yoğunluğunu artırmasıyla açıklanmaktadır. Literatürde de, biyoçar esaslı kompozit adsorbanların yüzey morfolojisi ve kimyasal fonksiyonel grup içeriği, pH'a bağlı olarak boyar madde ile olan etkileşimi doğrudan etkileği belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2024; Zhou ve diğ., 2014). KH biyokütlesinin diğer adsorbanlara kıyasla düşük adsorpsiyon verimi göstermesi, yüzey alanının sınırlı oluşu ve gözenek yapısının gelişmemiş olması ile ilişkilidir. Aljinat matrisin eklenmesiyle, kompozit yapının daha geçirgen hale geldiği ve çözeltideki MV molekülleri ile etkileşim için daha fazla aktif yüzey sunduğu değerlendirilmiştir. Bu yapı, elektrostatik çekim, hidrojen bağları ve $\pi\text{-}\pi$ etkileşimleri gibi çok yönlü adsorpsiyon mekanizmalarının aynı anda devreye girmesini sağlamaktadır (Liu ve diğ., 2024).

Sonuç olarak, KH tabanlı kompozit adsorbanlarda pH 10,0 koşulunda yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olup, özellikle nFe^0 ile modifiye edilmiş yapılar boyar madde giderim uygulamalarında daha verimli sonuçlar sunmaktadır. Nano-metal modifikasyonunun, boyar madde ile redoks etkileşimlerinin yanı sıra yüzey aktif merkez yoğunluğunu da artırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.26. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

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

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

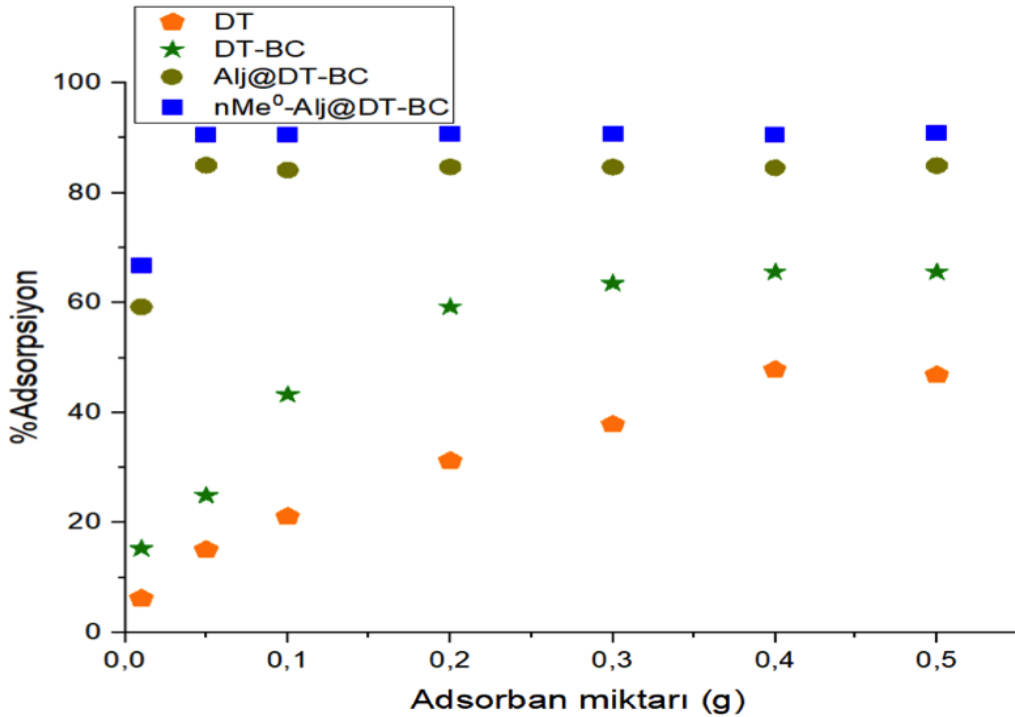
Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Maksimum pH	9,0	10,5	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

4.2.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

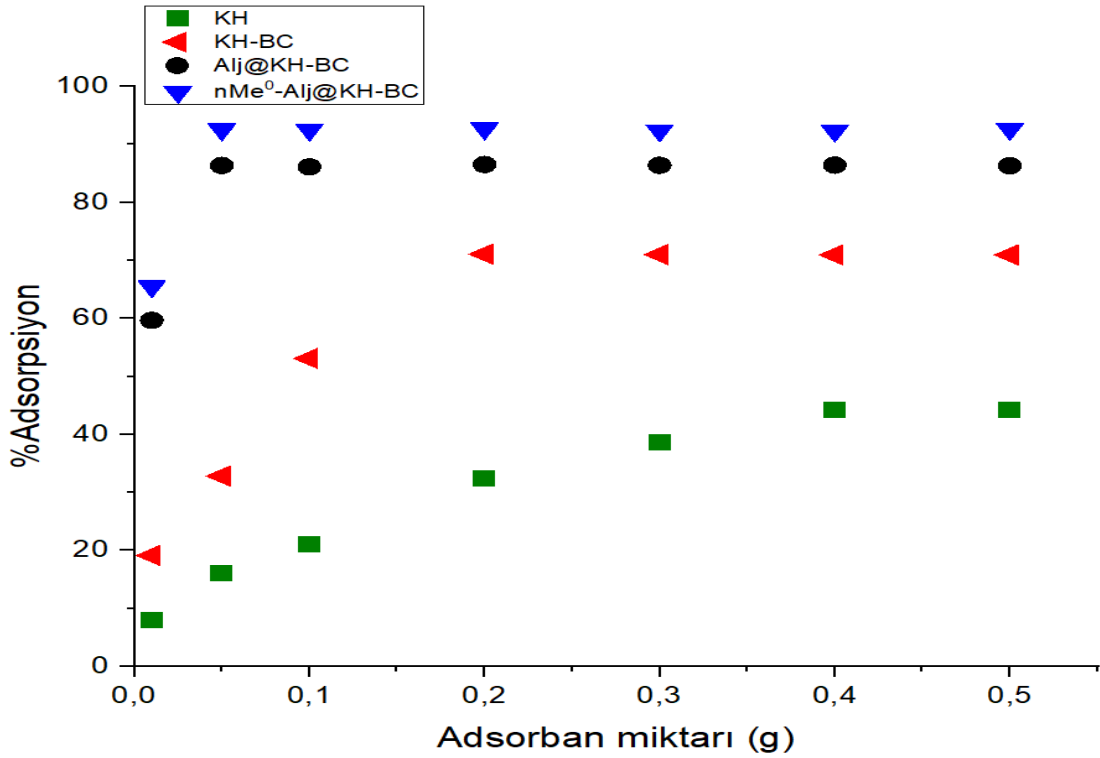
Sentezlenen adsorbanlarla gerçekleştirilen çalışmalarda, adsorban miktarının adsorpsiyon verimine olan etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, MV boyar maddesi içeren 50 mL'lik çözeltilere artan miktarlarda adsorban (0,01-0,5 g) eklenmiş ve sistem 25 °C sıcaklıkta, 250 rpm'de, 120 dakika süreyle karıştırmaya bırakılmıştır. Her adsorban için daha önce belirlenen maksimum pH değerleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar DT biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için Şekil 4.24.'de, KH biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için ise Şekil 4.25.'de sunulmuştur. Şekil 4.24.'de DT biyokütlesi ve türevlerinden elde

edilen adsorbanlarda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi genel olarak artış göstermiştir. Bu durum, yüzey alanı, aktif bölge sayısı ve fonksiyonel grup içeriğindeki artış ile ilişkilidir. Literatürde belirtildiği üzere, adsorban miktarındaki artış, daha fazla yüzey aktif alanı sağlayarak adsorpsiyon verimini artırmaktadır (Deng ve diğ., 2022).

Şekil 4.25.'de KH biyokütlesi ve türevlerinden elde edilen adsorbanların davranışı benzer şekilde gözlemlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi genel olarak artış göstermiştir. Her iki biyokütle türü içinde benzer eğilimler gözlemlenmiş, ham biyokütle en düşük performansı gösterirken, özellikle Fe^0 katkılı aljinat-biyoçar kompozit adsorbanlar en yüksek verimi sağlamıştır. Bu durum, aljinat matriksinin gözenekli yapıyı stabilize etmesi, yüzey aktifliğini artırması ve Fe^0 partiküllerinin redoks etkileşimlerle boyar maddeyi parçalayıcı rol üstlenmesi ile açıklanabilir (Zhang ve diğ., 2024). Genel olarak, adsorban miktarının artırılması ile boyar madde moleküllerinin yüzeye daha etkin temas kurduğu ve bu sayede daha fazla adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir. Ancak belirli bir değerin üzerindeki artışlarda, çözeltideki boyar madde konsantrasyonunun sabit kalması nedeniyle adsorpsiyon veriminde plato oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorban yüzeyindeki tüm boşlukların dolduğunu ve artık daha fazla boyar madde tutamayacağını destekler niteliktedir (Wang ve diğ., 2024).



Şekil 4.27. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi



Şekil 4.28. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

MV gideriminde adsorban dozunun tespit edilen maksimum miktarları Çizelge 4.4.'de özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde adsorban dozu, biyokütle adsorbanda daha yüksek, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlarda daha düşük dozlardadır.

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

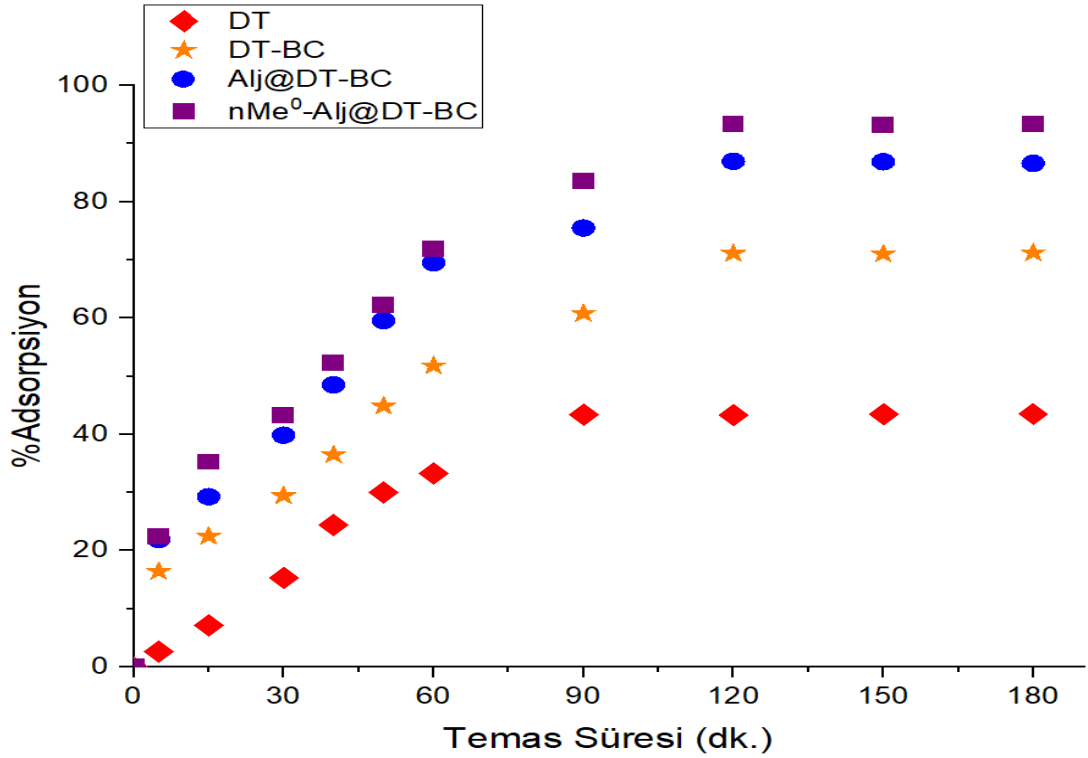
Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Maksimum doz (g)	0,40	0,40	0,40	0,20	0,05	0,05	0,05	0,05

4.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon prosesinde önemli bir kinetik parametre olup, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere adsorbat moleküllerinin bağlanması için gerekli zamanı belirlemektedir. Bu kapsamda yapılan deneylerde, her bir adsorban için pH değeri daha önce belirlenen maksimum pH değerine ayarlanmış, adsorpsiyon deneyleri 50 ppm

derişiminde MV boyar madde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi elde edilen adsorban dozları kullanılmış ve karışımlar farklı temas süreleri (5-180 dk) boyunca sabit sıcaklık (25°C) ve karıştırma hızı (250 rpm) altında incelenmiştir.

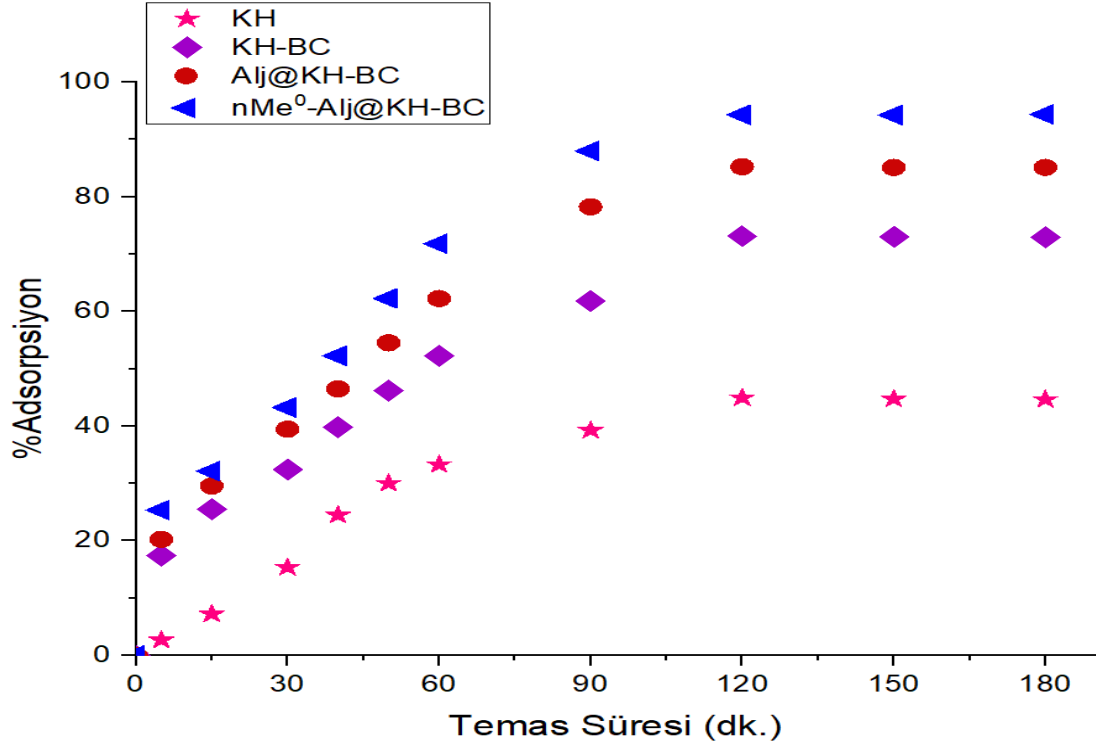
Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'de yer alan grafiklerde görüldüğü gibi, temas süresi arttıkça adsorpsiyon yüzdesi başlangıçta hızlı bir şekilde artmakta, daha sonra bu artış yavaşlamakta ve belirli bir süre sonunda dengeye ulaşmaktadır. Bu durum, adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin ilk etapta boş ve erişilebilir olması nedeniyle boyar madde moleküllerinin bu bölgelere kolaylıkla bağlanmasıyla açıklanabilir. Ancak, temas süresi uzadıkça aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması sonucunda yeni bağlanma bölgelerinin çok azalması, adsorpsiyon oranının sabitlenmesine neden olmuştur. Bu durum literatürde "yüzey doyumu" olarak tanımlanan açıklama ile örtüşmektedir (Murtaza ve diğ., 2022).



Şekil 4.29. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Benzer şekilde, KH ve türevi adsorbanlar için de 120. dakikada dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Ayrıca, her iki biyokütle türüne ait sonuçlar karşılaştırıldığında, biyoçar ve özellikle nMe⁰ yüklenmiş aljinat kompozit adsorbanların daha yüksek adsorpsiyon

kapasitesi gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu durum, piroliz ve yüzey modifikasyon işlemlerinin yüzey alanı ve gözeneklilik gibi yapısal parametreleri artırarak adsorpsiyon performansını iyileştirdiğini göstermektedir (Wang ve diğ., 2024).



Şekil 4.30. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

DeneySEL sonuçlara göre; DT adsorbanı için denge süresi 90 dakika olarak belirlenmiş, DT-BC, Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanları için ise 120 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Deneylerin sonunda tespit edilen denge temas süreleri Çizelge 4.5.'te özetlenmiştir. DT ve KH esaslı biyokütle adsorbanlarının ham halleri, sınırlı yüzey alanı ve aktif bölge sayısı nedeniyle düşük adsorpsiyon yüzdeleri gösterirken, aynı hammadde kaynaklı biyoçar, aljinat biyoçar ve nano-demir modifiyeli aljinat kompozitlerinin çok daha yüksek yüzey etkileşimi ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

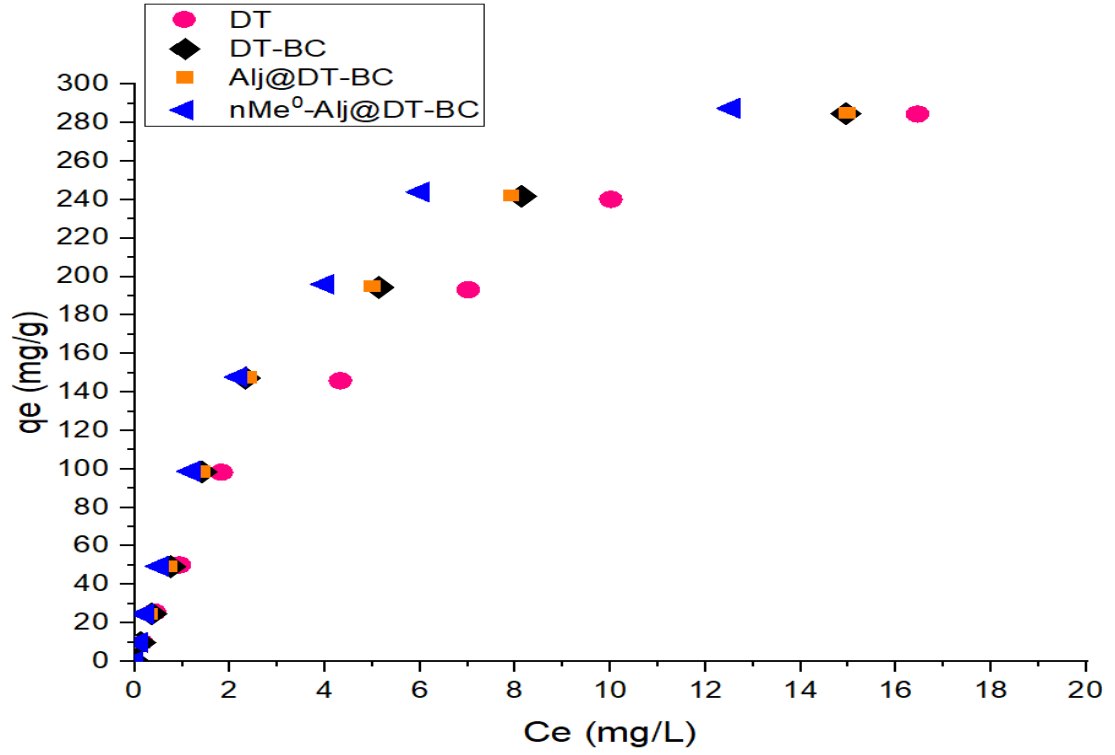
Çizelge 4.5. Sulu ortamdan MV boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi

Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Temas Süresi (dk.)	90	120	120	120	120	120	120	120

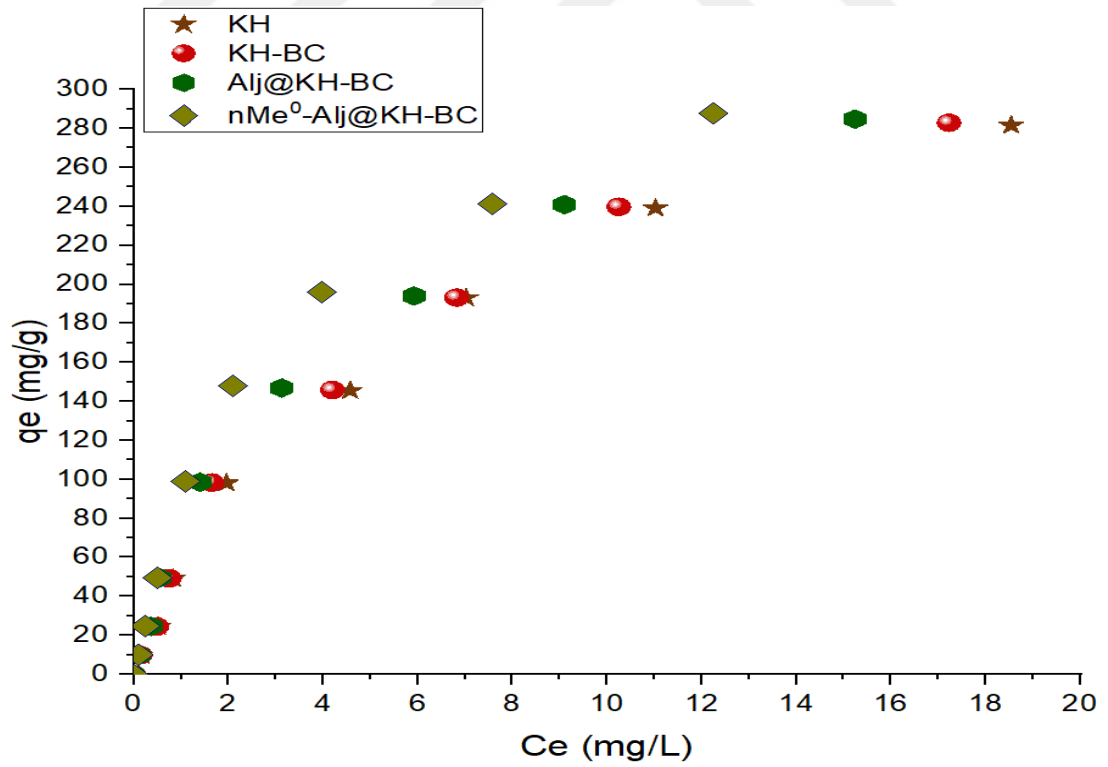
4.2.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Boyar madde çözeltisindeki başlangıç derişiminin, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; tüm adsorban türleri için (DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC) 5-300 ppm aralığında MV çözeltisi hazırlanarak adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Bu çalışmalarda pH, adsorban dozu ve temas süresi önceden belirlenen maksimum koşullarda sabitlenmiştir.

Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.'da sunulan grafikler incelendiğinde, hem DT hemde KH esaslı tüm adsorbanlarda MV adsorpsiyon kapasitesinin, çözeltinin başlangıç derişimi arttıkça yükseldiği görülmektedir. Bu durum, çözeltideki boyar madde moleküllerinin artan derişimle birlikte adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere daha fazla temas etmesiyle açıklanabilir. Ancak belirli bir derişim eşiğinden sonra (örneğin 200-300 ppm), adsorpsiyon kapasitesinde artışın yavaşladığı veya sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda bulunan aktif merkezlerin doygunluğa ulaşmasıyla ilişkilidir (Zhang ve diğ., 2025).



Şekil 4.31. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 4.32. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi

Elde edilen veriler farklı adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard) çerçevesinde değerlendirilmiştir. Özellikle Langmuir izoterm modeli, DT ve KH adsorbanları için, yüksek korelasyon katsayıları ($R^2=0,98-0,99$) ile adsorpsiyonun monolayer yapıda (adsorban malzemenin yüzeyine boyar madde moleküllerinin sadece tek sıra halinde tutunabildiği) gerçekleştiğini ve yüzeyin homojen aktif bölgelere sahip olduğunu ortaya koymuştur. nMe^0 -Alj@KH-BC adsorbanı için hesaplanan maksimum Langmuir kapasitesi 370,48 mg/g, nMe^0 -Alj@DT-BC adsorbanı için ise 357,24 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu yüksek kapasite değerleri, Fe^0 modifikasyonu ve aljinat kaplamanın yüzey morfolojisi ve aktif bölge sayısını artırdığına işaret etmektedir. 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.

DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için R_L değerleri: DT=0,109 DT-BC=0,097 Alj@DT-BC=0,0196 nMe^0 -Alj@DT-BC=0,0196 olarak hesaplanmıştır. KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için R_L değerleri: KH=0,092 KH-BC=0,080 Alj@KH-BC=0,075 nMe^0 -Alj@KH-BC=0,064 olarak hesaplanmıştır. Tüm adsorbanlar için hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında ve oldukça düşük aralıklarda bulunması, MV boyar maddesinin bu adsorbanlarla gideriminde adsorpsiyonun oldukça uygun ve etkin şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle aljinat kaplı nano-demir katkılı biyoçar kompozit adsorbanlar olan nMe^0 -Alj@KH-BC ve nMe^0 -Alj@DT-BC, R_L değerlerinin en düşük olduğu adsorbanlar olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, bu adsorbanların yüzeyinde yüksek enerjiye sahip, seçici bağlanma bölgelerinin bulunduğunu ve MV boyar maddesi ile güçlü elektrostatik ve redoks etkileşimlerinin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. DT ve KH biyokütlelerinin doğrudan kullanıldığı sistemlerde R_L değerleri göreceli olarak daha yüksek bulunmuş, bu durum, adsorban yüzeyindeki yapıların daha zayıf bağlanma eğiliminde olduğunu, ancak yine de adsorpsiyon açısından uygun kabul edilebileceğini göstermektedir. Bu bulgular, literatürde tanımlanan Langmuir izoterm davranışı ile uyumlu olup, daha düşük R_L

değerine sahip olan adsorbanların, hedef kirleticiye karşı daha yüksek afiniteye sahip olduklarını desteklemektedir (Ho ve McKay, 2000; Foo ve Hameed, 2010).

Freundlich izotermi modeline göre adsorpsiyonun uygunluğu, özellikle $n > 1$ olması durumunda sistemin fizikokimyasal adsorpsiyon için elverişli olduğunu ve adsorban yüzeyinin heterojen özellikler sergilediğini göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan tüm adsorban sistemleri için hesaplanan n değerleri 1,40 ile 1,51 arasında değişmektedir, bu durum adsorpsiyonun hem etkin hem de çok katmanlı yüzey etkileşimlerine uygun olduğunu kanıtlamaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Sonuç olarak, Freundlich izotermi modeline göre $n > 1$ değerleri, sistemin MV boyar maddesinin uzaklaştırılması açısından uygun olduğunu ve özellikle nano-demir katkılı aljinat kompozit adsorbanların, heterojen ve yüksek yüzey etkileşimine sahip yapıları sayesinde olumlu performans sergilediğini göstermektedir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi modeli, adsorpsiyon mekanizmasının doğasına ilişkin bilgi sağlamada etkili olup, özellikle adsorban-yüzey etkileşimlerinin enerjisini değerlendirmek için kullanılmıştır. Model kapsamında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (X_m) değerleri, nano-demir katkılı aljinat kaplı kompozit adsorbanların ($n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ ve $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$) diğer adsorbanlara kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunduğunu göstermiştir. Özellikle $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ adsorbanı 173,11 mg/g'lık X_m değeri ile öne çıkmıştır. Bu sonuç, yüzeydeki aktif bölgelerin artmasıyla doğrudan ilişkilidir (Li ve diğ., 2023). Modelde yer alan β (K) parametresinin 10^{-6} - 10^{-9} aralığında bulunması, tüm adsorbanlar için adsorpsiyon mekanizmasının ağırlıklı olarak fiziksel karakterde olduğunu işaret etmektedir. Bu durum; Van der Waals kuvvetleri, π - π etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimlerin etkili olduğunu göstermektedir (Wang ve diğ., 2024). Ayrıca korelasyon katsayısı (R^2) incelendiğinde, D-R izoterminin bazı adsorbanlar için yüksek uyum gösterdiği, ancak tüm sistemler için ideal model olmadığı anlaşılmıştır. En yüksek korelasyon değeri $n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ adsorbanında ($R^2=0,894$) elde edilmiş olup, bu durum ilgili adsorbanın yüzey yapısının homojenliği ve adsorpsiyon kararlılığı ile açıklanabilir (Zhang ve diğ., 2024).

Scatchard analiz sonuçlarına göre, her iki biyokütle kaynaklı adsorban sisteminde nano-demir katkılı aljinat kaplı nanokompozit adsorbanlar ($n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$ ve $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$), en yüksek bağlanma sabiti (K_s) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine ulaşarak yüzeydeki güçlü ve spesifik bağlanma bölgelerinin varlığını ortaya koymuştur. Benzer bulgulara göre, nano- Fe^0 katkılı aljinat bazlı kompozitler, boyar maddelerle

yüksek afinite sergileyen yüzeyler oluşturmakta ve bu sayede seçici adsorpsiyon mekanizmalarını desteklemektedir (Wang ve diğ., 2021). Özellikle $n\text{Me}^0\text{-Alj@KH-BC}$ adsorbanı, Scatchard izoterm modeline göre en yüksek bağlanma sabiti değeri ($K_s=0,2861$) ve en iyi doğrusal uyum ($R^2=0,977$) göstermiştir. Bu sonuç, MV boyar maddesinin yüzeye güçlü, hızlı ve etkin şekilde bağlandığını ve aljinat kaplamanın yüzey fonksiyonelliğini artırdığını göstermektedir (Liu ve diğ., 2022). Ayrıca nano- Fe^0 katkısı, yüzeydeki redoks aktif bölgelerin sayısını artırarak adsorpsiyon kapasitesine pozitif katkı sunmaktadır (Bui ve diğ., 2024). DT ve KH biyokütlelerinin doğrudan kullanıldığı adsorbanlar ise daha yüksek bağlanma kapasitesine (Q_s) sahip olmalarına rağmen, bağlanma sabiti (K_s) daha düşüktür. Bu durum, yüzeyde çok sayıda bağlanma bölgesi bulunduğunu ancak bu bölgelerin adsorbatla etkileşim gücünün sınırlı olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer şekilde, biyokütle esaslı adsorbanların heterojen yüzey karakteri nedeniyle bağlanma gücünün zayıf, fakat kapasitesinin yüksek olabileceği bildirilmektedir (Yang ve diğ., 2022).

Çizelge 4.6. MV gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

Kullanılan Boyar Madde	İzoterm	İzoterm Parametreleri	DT	DT-BC	Alj@DT-BC	$n\text{Me}^0\text{-Alj@DT-BC}$
Metil Viyolet	Langmuir	q_m (mg/g)	370,28	370,11	357,21	357,24
		$K_L = b$ (L/mg)	0,163	0,186	1,000	1,000
		R^2	0,982	0,987	0,989	0,991
	Freundlich	K_f	45,257	48,416	56,878	67,481
		n	1,42	1,43	1,46	1,51
		R^2	0,972	0,978	0,972	0,962
	Dubinin Raduskevic	q_m (mg/g) = X_m	148,22	149,14	159,47	173,11
		$\beta=K$	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	9×10^{-8}
		R^2	0,798	0,7873	0,8341	0,894
	Scatchard	Q_s (mg/g)	153,85	138,27	102,68	85,15
		K_s	0,1677	0,184	0,2503	0,3031
		R^2	0,913	0,885	0,896	0,951

Çizelge 4.7. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

Kullanılan Boyar Madde	İzoterm	İzoterm Parametreleri	KH	KH-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Metil Viyolet	Langmuir	q_m (mg/g)	183,92	185,20	180,47	370,48
		$K_L = b$ (L/mg)	0,1974	0,230	0,245	0,291
		R^2	0,9840	0,9968	0,995	0,998
	Freundlich	K_f	25,724	27,991	57,950	68,182
		n	1,42	1,40	1,41	1,42
		R^2	0,971	0,975	0,965	0,981
	Dubinin Raduskevich	q_m (mg/g) = X_m	80,37	78,54	158,62	170,34
		$\beta = K$	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	9×10^{-8}
		R^2	0,8608	0,8284	0,8342	0,884
	Scatchard	Q_s (mg/g)	116,87	123,92	114,77	98,54
		K_s	0,2301	0,2181	0,2209	0,2861
		R^2	0,942	0,941	0,952	0,977

Sonuç olarak; başlangıç 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. Literatürde benzer şekilde, başlangıç boya derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ancak belirli bir doyunluk noktasında plato çizdiği açıklanmıştır (Kumar ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2024).

4.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

MV boyar maddesinin farklı adsorbanlar ile gideriminde adsorpsiyon kinetiği, yalancı-birinci ve ikinci-derece kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Bu modeller yardımıyla adsorpsiyon sürecinin mekanizması ve hız kontrolü hakkında detaylı değerlendirmeler yapılmıştır. Yalancı-birinci-derece model, adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki boş aktif bölge sayısına bağımlı olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu varsayar (Lagergren, 1898). Çalışmada, DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC, Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanlarında yalancı-ikinci-derece kinetik modeli daha yüksek uyum göstermiştir. Bu model, adsorpsiyon hızının adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal etkileşimlerle

belirlendiğini öne sürer (Ho ve McKay, 1999). Adsorbanlar için elde edilen R^2 değerleri, bu sistemde adsorpsiyonun kimyasal karakterli olduğunu, yüzeydeki aktif bölgelerin MV boyar maddesi ile güçlü etkileşimler (örneğin kompleksleşme, redoks tepkimeleri, elektrostatik çekim) kurduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, modifiye edilmiş adsorbanların (özellikle nano-demir ve aljinat katkılı biyoçar kompozitlerin), yüzey fonksiyonel grup çeşitliliğini ve etkileşim potansiyelini artırdığı sonucuna varılmıştır. Sonuçlar, literatürde bildirilen benzer çalışmalarla uyumludur (Ho ve McKay, 2000; Foo ve Hameed, 2010).

Çizelge 4.8. MV gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler

Boyar Madde	Adsorban	Yalancı-Birinci-Derece Model			Yalancı-İkinci-Derece Model		
		k_1	$q_{e(cal)} \text{ mg/g}$	R^2	k_2	$q_{e(cal)} \text{ mg/g}$	R^2
Metil Viyole	DT	0,332	41,418	0,961	0,0018	120,482	0,981
	DT-BC	0,326	40,410	0,976	0,0015	120,377	0,985
	Alj@DT-BC	0,318	39,120	0,981	0,0012	120,225	0,987
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	0,312	38,951	0,987	0,0011	120,056	0,988
	KH	0,325	41,325	0,949	0,0021	120,598	0,978
	KH-BC	0,321	40,892	0,965	0,0020	120,502	0,984
	Alj@KH-BC	0,319	40,658	0,975	0,0016	120,396	0,986
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	0,317	39,485	0,979	0,0013	120,234	0,987

4.3. Biyokütle, Biyoçar, Aljinat biyoçar ve Aljinat Nano-biyoçar Adsorbanlarla yapılan MG Giderim çalışmaları

MG boyar maddesi ihtiva eden boyar madde çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi için, biyokütle, biyoçar, aljinat kaplı biyoçar ve aljinat 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.

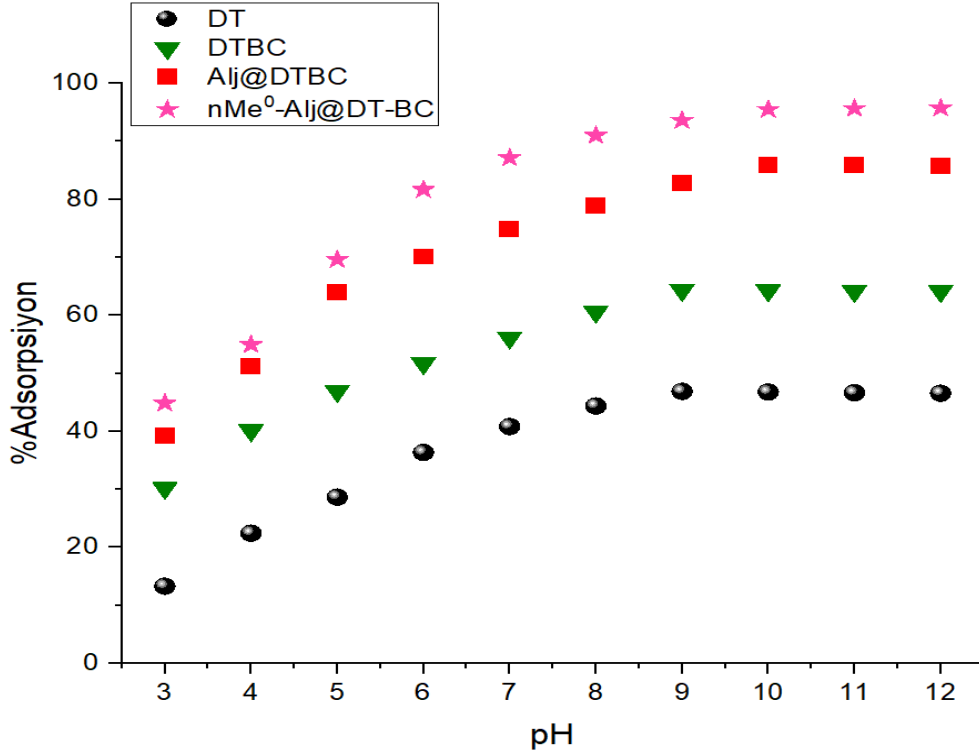
4.3.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

Sulu ortamda bulunan MG boyar maddesinin DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanlar ile gideriminde pH değerinin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda; 50 ppm

derişiminde hazırlanan MG çözeltilerine, her bir adsorbandan 0,1 g ilave edilmiş ve 250 rpm karıştırma hızı ile 120 dakika boyunca 25 °C sıcaklıkta temas sağlanmıştır. Çalışmalar, çözeltinin pH değeri 3,0 ile 12,0 arasında değiştirilerek yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30.'da sunulmuştur. Elde edilen bulgulara göre, tüm adsorbanlar asidik koşullarda düşük adsorpsiyon verimi gösterirken, pH değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin anlamlı ölçüde yükseldiği gözlemlenmiştir. DT, DT-BC ve KH-BC adsorbanları pH 9,0'da maksimum verime ulaşırken; KH biyokütle adsorbanı pH 10,5'de maksimum verime ulaşmıştır. Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC kompozitleri için maksimum adsorpsiyon pH 10,0 olarak belirlenmiştir. Bu durum, asidik ortamda çözeltideki yüksek H⁺ iyon konsantrasyonunun, adsorban yüzeyindeki sınırlı aktif bölgelere etki ederek boyar madde ile rekabete girmesiyle açıklanabilir. Bazik ortamda ise, adsorban yüzeyinin negatif yüklerle yüklenmesi sonucunda, pozitif yüklü MG molekülleri ile yüzey arasında güçlü elektrostatik çekim kuvvetlerinin oluştuğu düşünülmektedir. Literatürde benzer şekilde, adsorban yüzeyinin pH ile birlikte değişen yük karakterinin adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilediği belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2024). Bu sonuçlar doğrultusunda, Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanlarının özellikle hafif bazik pH koşullarında MG boyar maddesinin giderimi açısından yüksek verimlilik sunduğu belirlenmiştir. Nano-Fe⁰ modifikasyonu ile yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar ve aktif bölgelerin, iyonik boyar maddelerle olan elektrostatik etkileşimleri artırarak adsorpsiyon performansını olumlu yönde etkilediği değerlendirilmektedir (Liu ve diğ., 2024).

Bu artış, özellikle bazik pH koşullarında adsorban yüzeyinin negatif yüklerle karakterize edilmesi ve MG boyar maddesinin katyonik yapıda olması nedeniyle elektrostatik çekim kuvvetlerinin güçlenmesine bağlanabilir (Foo ve Hameed, 2010). pH 9,0 ve üzerindeki ortamlarda nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanı ile %95'e yakın adsorpsiyon verimi elde edilmiş, bu sonuç söz konusu adsorbanın hem yüksek yüzey fonksiyonelliği hem de manyetik özellikleri sayesinde boyar maddeyi etkin şekilde yüzeye bağlayabildiğini göstermiştir. DT, DT-BC ve Alj@DT-BC gibi diğer adsorbanlarda da artan pH ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi yükselmiş; özellikle aljinat kaplı adsorbanların, biyoçar yapıya kıyasla daha yüksek performans sergilediği görülmüştür. Bu durum aljinat yapısındaki karboksil gruplarının pH≥7 seviyelerinde iyonlaşarak yüzeydeki negatif yük yoğunluğunu artırmasıyla açıklanabilir (Zhang ve diğ., 2025). Özellikle nMe⁰-Alj@DT-BC adsorbanında elde edilen yüksek performans, nano-demir katkısının yüzey alanını artırmasının yanı sıra redoks özellik kazandırmasıyla

ilişkilidir. pH 9,0-10,0 aralığı MG boyar maddesinin maksimum giderimi için en uygun ortam olarak belirlenmiştir.

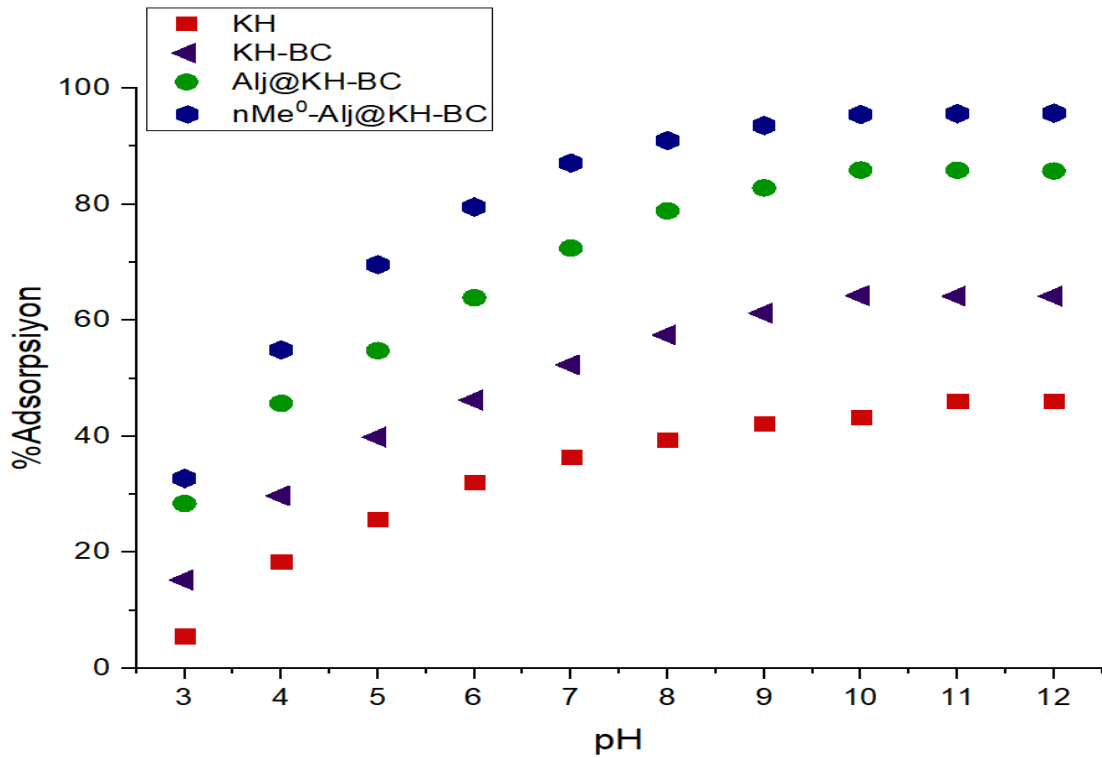


Şekil 4.33. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

KH biyokütlesi ve bu biyokütlenin piroliziyle elde edilen diğer adsorbanlar kullanılarak gerçekleştirilen pH optimizasyon çalışmaları, MG boyar maddesinin gideriminde çözelti pH'ının belirleyici bir parametre olduğunu göstermektedir. Şekil 4.31.'de verilen grafik doğrultusunda, KH biyokütlesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 10,5'de maksimum adsorpsiyon verimine ulaşırken, KH-BC, Alj@KH-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanları ise pH 10'da en yüksek adsorplama kapasitesini göstermiştir.

Elde edilen bu bulgular, çözeltideki pH seviyesinin artmasıyla birlikte adsorban yüzeyinin negatif yükle yüklenmesinin, MG'nin katyonik yapısıyla güçlü elektrostatik etkileşim oluşturduğunu göstermektedir (Foo ve Hameed, 2010). Ayrıca, yüksek pH koşullarında aljinat kaplı kompozit adsorbanların daha yüksek performans göstermesi, aljinat yapısındaki iyonlaşabilir karboksil gruplarının boyar madde ile olan etkileşimini kuvvetlendirdiğine işaret etmektedir. Kompozit yapılarla biyoçar kıyaslandığında; nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanı en yüksek adsorpsiyon performansını sergilemiştir. Bu durum, pirolizle birlikte artan gözeneklilik ve yüzey fonksiyonelliğinin yanı sıra, nano-demir

katkısının hem yüzey alanını artırması hem de yeni aktif bağlanma bölgeleri oluşturmasıyla ilişkilidir (Kumar ve diğ., 2022). Diğer yandan, ham KH biyokütlesi düşük yüzey alanı ve sınırlı fonksiyonel grupları nedeniyle daha sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesi sunmuştur. Sonuç olarak, $nMe^0-Alj@KH-BC$ kompoziti pH açısından optimize edildiğinde, MG boyar maddesi gideriminde üstün performans sergileyerek yüksek yüzey yük yoğunluğu (elektrostatik etkileşim) ve güçlü adsorban-boyar madde etkileşiminin katkısını ortaya koymuştur.



Şekil 4.34. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için pH'a karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

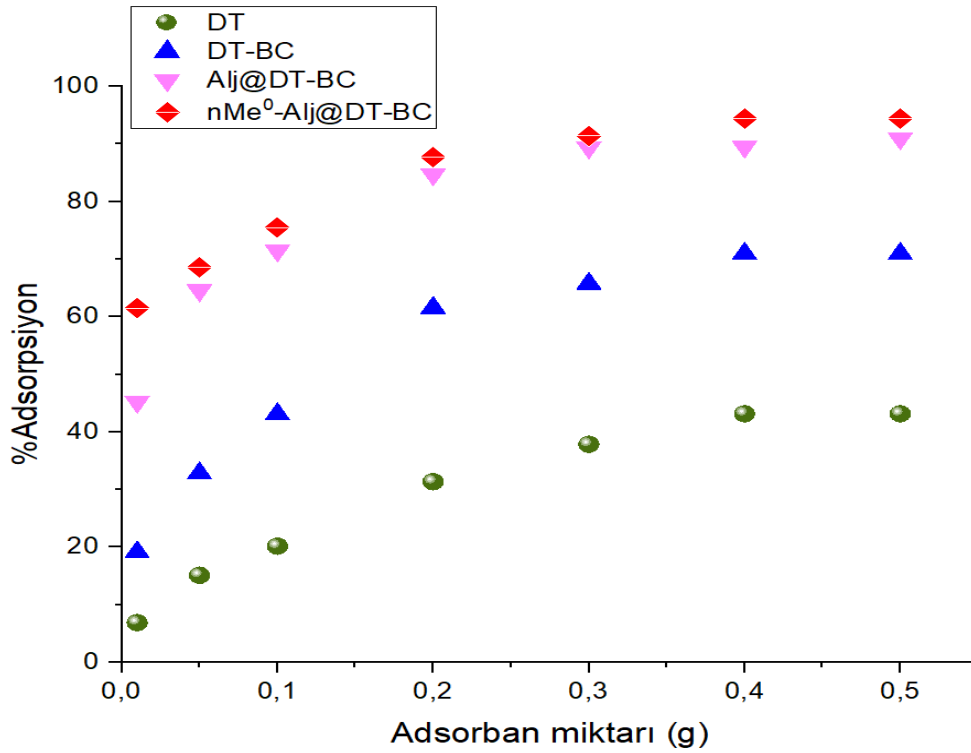
Sentezlenen adsorbanlarla, MG boyar maddesinin sulu ortamdan gideriminde maksimum pH değerleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum pH seviyeleri

Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	$nMe^0-Alj@DT-BC$	$nMe^0-Alj@KH-BC$
Maksimum pH	9,0	10,5	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

4.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

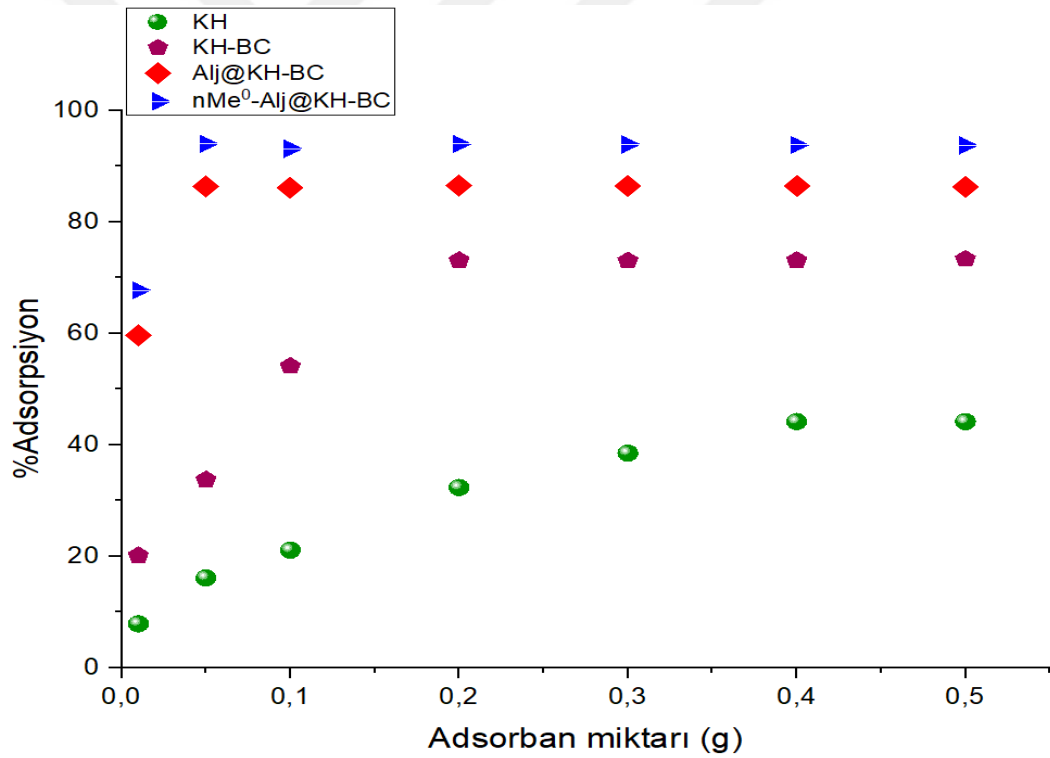
Sentezlenen adsorbanlar ile boyar madde çözeltisinden MG boyar maddesi gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelenmiştir. Çözelti pH değerleri, Bölüm 4.3.1.'de tespit edilen maksimum pH değerlerine getirilerek çalışılmıştır. Deneylerde 50 ml hacminde, 50 ppm derişiminde MG çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilere artan miktarlarda adsorban (0,01-0,5 g) eklenmiş ve 120 dakika boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Sıcaklık 25°C'de, karıştırma hızı ise 250 rpm'de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar DT biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için Şekil 4.32.'de, KH biyokütlesi kaynaklı adsorbanlar için ise Şekil 4.33.'de verilmiştir.



Şekil 4.35. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

MG adsorpsiyon çalışmasında, adsorban miktarının artırılmasıyla birlikte adsorpsiyon yüzdesinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, sistemde daha fazla aktif bölge sağlanmasıyla açıklanabilir. Grafiklerden elde edilen verilere göre, biyokütle adsorbanlar (DT ve KH) en yüksek adsorpsiyon verimlerine ancak daha yüksek adsorban dozlarında ulaşırken, özellikle metal yüklü biyokompozit adsorbanlar (nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC) düşük adsorban dozlarında dahi yüksek adsorpsiyon yüzdesi sergilemiştir. Bu durum, bu tür kompozitlerin yüksek yüzey alanına, daha fazla

fonksiyonel gruba ve elektrostatik çekim etkisine sahip olduğunu, dolayısıyla adsorban dozunun daha etkili değerlendirilebildiğini göstermektedir (Samarghandi ve diğ., 2017; Mahapatra ve diğ., 2021). Ayrıca, belirli bir adsorban miktarından sonra adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığı gözlemlenmiş olup bu durum yüzey doyumuna işaret etmektedir (Foo ve Hameed, 2010). Tez çalışmasında DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için maksimum adsorban dozları DT için 0,3 g, DT-BC için 0,2 g, Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@DT-BC için 0,05 g olarak belirlenmiştir. KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için maksimum adsorban dozları KH için 0,4 g, KH-BC için 0,2 g, Alj@KH-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC için 0,05 g dozlarında yüzey doyumuna ulaşılmıştır. Bu veriler, aljinat kaplama ve nano-demir yüklemenin adsorpsiyon verimliliğini büyük ölçüde artırdığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.36. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorban miktarına karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

MG gideriminde adsorban dozunun tespit edilen maksimum miktarları Çizelge 4.10.'da özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde adsorban dozu biyokütle adsorbanlarda daha yüksek, biyoçar ve biyoçar kompozit adsorbanlarda daha düşük dozlardadır.

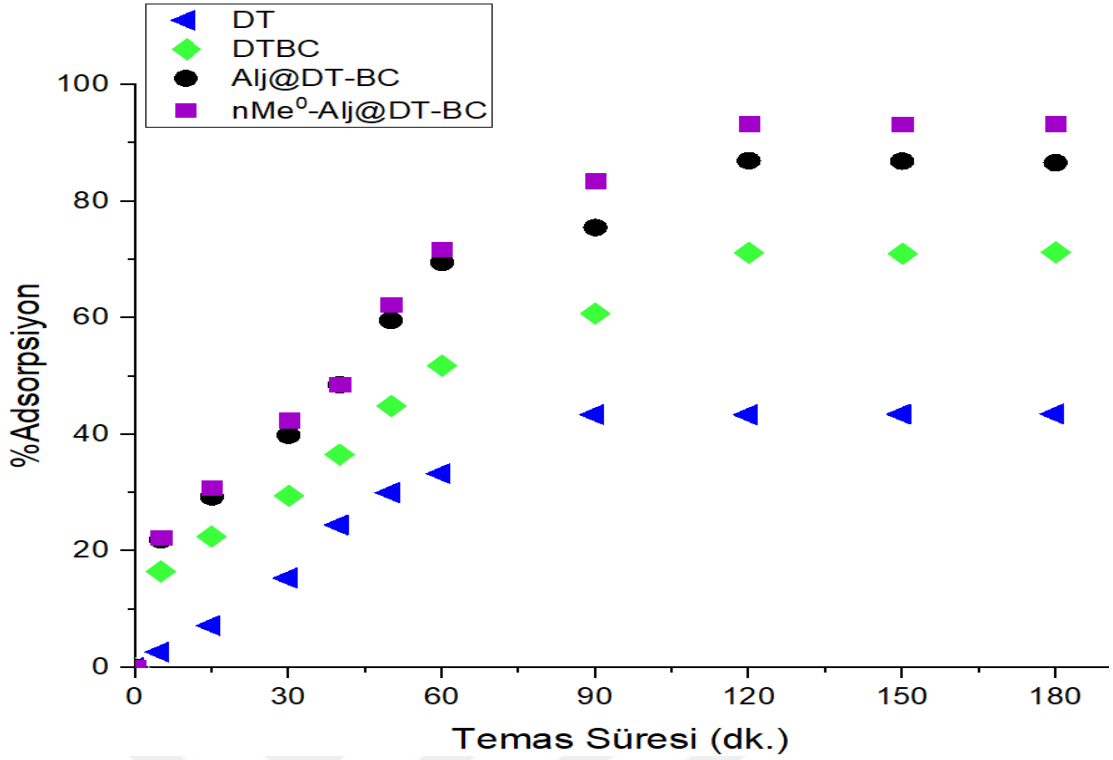
Çizelge 4.10. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum adsorban dozu

Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Maksimum doz (g)	0,30	0,40	0,20	0,20	0,05	0,05	0,05	0,05

4.3.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

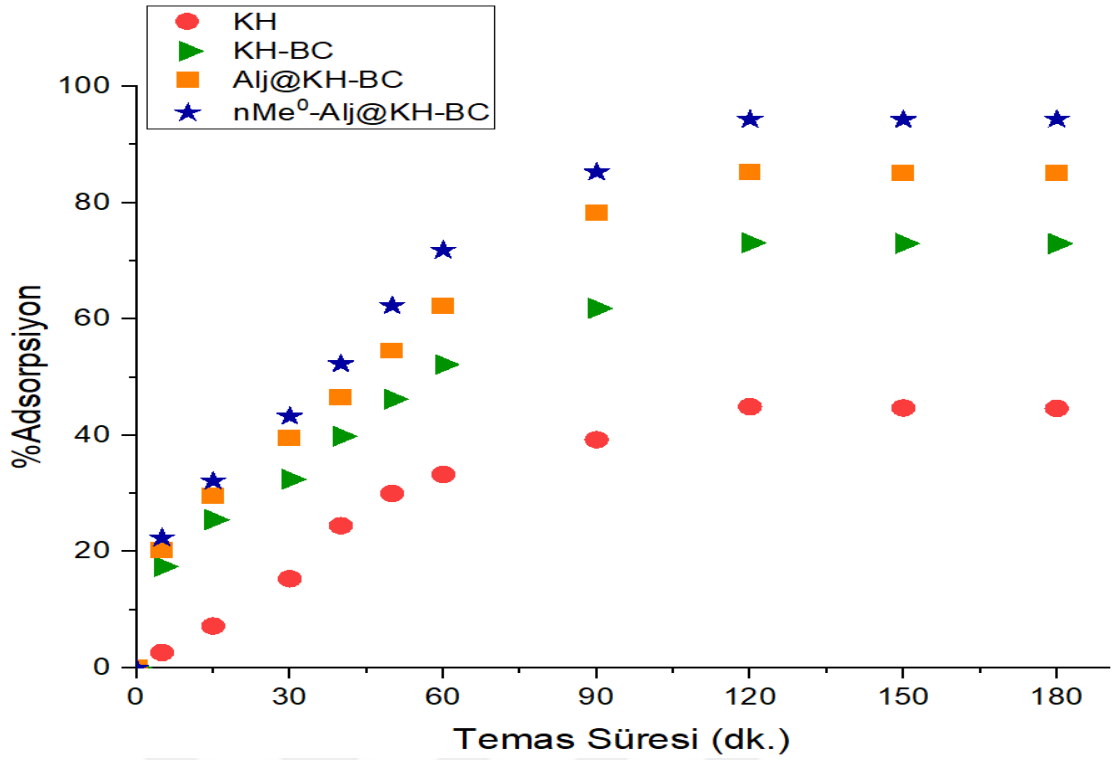
Temas süresi, adsorpsiyon prosesinde önemli bir kinetik parametre olup, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere adsorbat moleküllerinin bağlanması için gerekli zamanı belirlemektedir. Bu kapsamda yapılan deneylerde, her bir adsorban için pH değeri daha önce belirlenen maksimum pH değerine ayarlanmış, adsorpsiyon deneyleri 50 ppm derişiminde MG boyar madde çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi elde edilen adsorban dozları kullanılmış ve karışımlar farklı temas süreleri (5-180 dk) boyunca sabit sıcaklık (25°C) ve karıştırma hızı (250 rpm) altında incelenmiştir.

Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'de yer alan grafiklerde görüldüğü üzere, temas süresi arttıkça adsorpsiyon yüzdesi başlangıçta hızlı bir şekilde artmakta, daha sonra bu artış yavaşlamakta ve belirli bir süre sonunda dengeye ulaşmaktadır. Bu durum, adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin ilk etapta boş ve erişilebilir olması nedeniyle boyar madde moleküllerinin bu bölgelere kolaylıkla bağlanmasıyla açıklanabilir. Ancak, temas süresi uzadıkça aktif bölgelerin doyunluğa ulaşması sonucunda yeni bağlanma bölgelerinin kalmaması, adsorpsiyon oranının sabitlenmesine neden olmuştur. Bu durum literatürde "yüzey doyumu" olarak tanımlanan fenomen ile örtüşmektedir (Murtaza ve diğ., 2022).



Şekil 4.37. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT 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 bir dakikada temas süresi artsa da adsorpsiyon yüzdesinde anlamlı bir değişim olmamaktadır. Bu denge noktasında artık adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler dolmuştur. Biyokütle olan DT adsorbanı için denge temas süresi 90 dakika, DT-BC biyoçar adsorbanı için 120 dakika, aljinat biyoçar ve aljinat nanobiyoçar adsorbanlarla yapılan MG giderim çalışmaları Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@DT-BC için süre 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için de alınmıştır. Şekil 4.35.'de verilen sonuçlara göre KH, KH-BC, Alj@KH-BC, ve nMe⁰-Alj@KH-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 biyoçar kompozitlerden düşük olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.38. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, temas süresine karşı adsorpsiyon yüzdesi değişimi

Deneylerin sonunda tespit edilen maksimum temas süreleri Çizelge 4.11.'de özetlenmiştir.

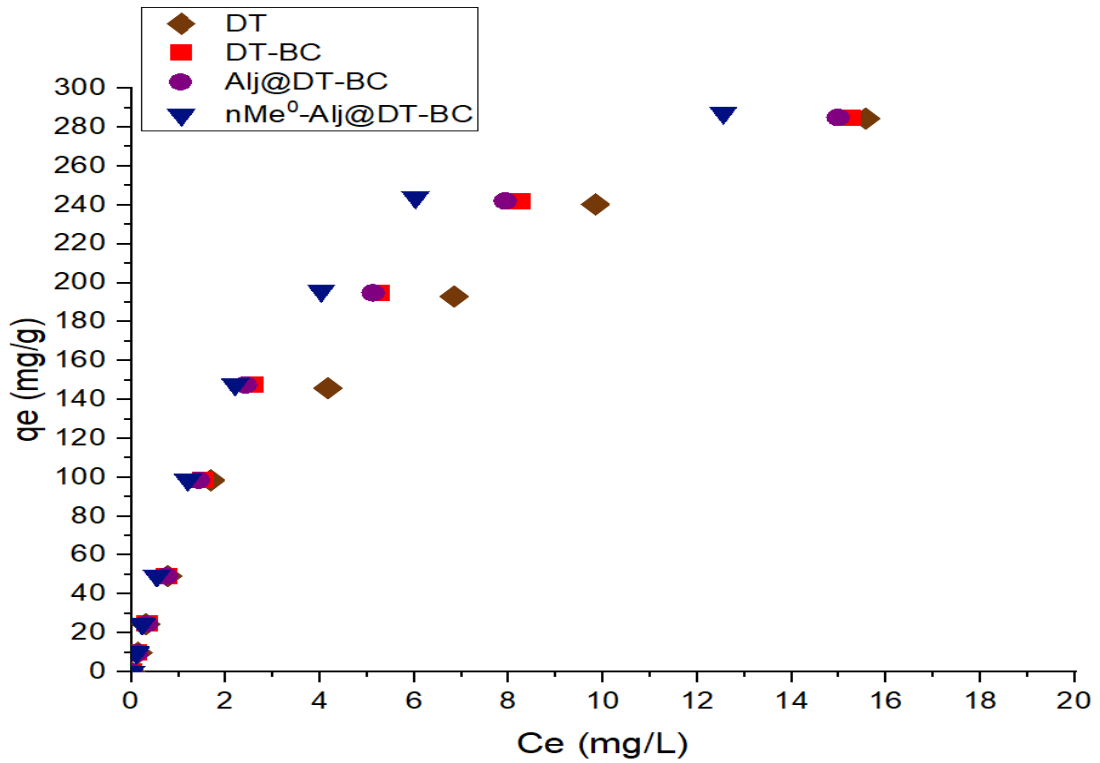
Çizelge 4.11. Sulu ortamdan MG boyar maddesi gideriminde tespit edilen maksimum temas süresi

Adsorban	DT	KH	DT-BC	KH-BC	Alj@DT-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Temas süresi (dk.)	90	120	120	120	120	120	120	120

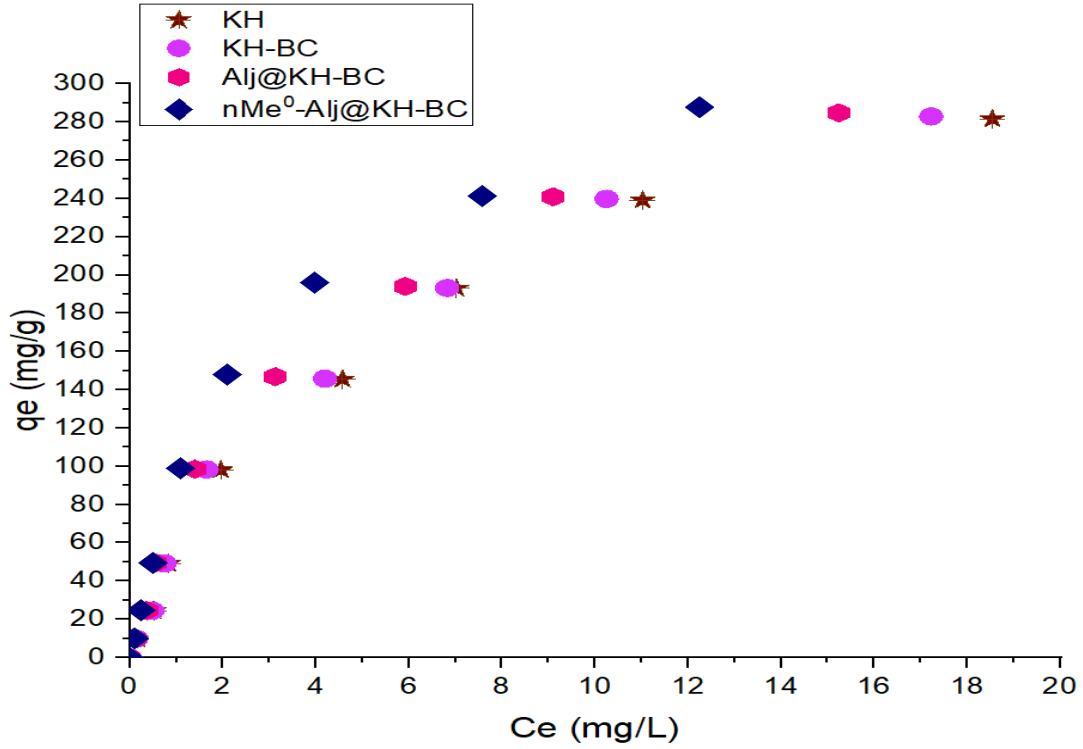
4.3.4. Boyar madde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Boyar madde çözeltisindeki başlangıç derişiminin, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; tüm adsorban türleri için (DT, KH, DT-BC, KH-BC, Alj@DT-BC, Alj@KH-BC, nMe⁰-Alj@DT-BC, nMe⁰-Alj@KH-BC) 5-300 ppm aralığında MG çözeltisi hazırlanarak adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Bu çalışmalarda pH, adsorban dozu ve temas süresi önceden belirlenen maksimum koşullarda sabitlenmiştir.

Şekil 4.36. ve Şekil 4.37.'de sunulan grafikler incelendiğinde, hem DT hem de KH esaslı tüm adsorbanlarda MG adsorpsiyon kapasitesinin, çözeltinin başlangıç derişimi arttıkça yükseldiği görülmektedir. Bu durum, çözeltideki boyar madde moleküllerinin artan derişimle birlikte adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere daha fazla temas etmesiyle açıklanabilir. Ancak belirli bir derişim eşiğinden sonra (örneğin 200-300 ppm), adsorpsiyon kapasitesinde artışın yavaşladığı veya sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda bulunan aktif merkezlerin doygunluğa ulaşmasıyla ilişkilidir (Zhang ve diğ., 2024).



Şekil 4.39. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değışimi



Şekil 4.40. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değışimi

Şekil 4.36. ve 4.37. incelendiğinde, DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için, KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için MG 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 maddenin 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 değerleri 1'e yaklaştıkça doğrusallığa yaklaşmaktadır. Çalışmada elde edilen izoterm parametreleri, adsorpsiyon sürecinin yüzey özellikleri, bağlanma mekanizması ve kapasitesi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Scatchard izoterm modelleri ile uyumu değerlendirilmiştir (Çizelge 4.12. ve 4.13.).

Langmuir modeli sonuçları, adsorpsiyonun yüzeyde homojen bir monolayer (tek katmanlı) şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. En yüksek Langmuir korelasyon katsayısı ($R^2=0,998$) nMe⁰-Alj@KH-BC adsorbanı için elde edilmiş ve bu da boyar

madde ile yüzey arasındaki etkileşimin güçlü ve belirli aktif merkezlerde gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Langmuir, 1918). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) bakımından en yüksek değer KH (384,62 mg/g) adsorbanında gözlenmiştir. Bu durum, metal yüklü ve aljinat kaplı nano-kompozitlerin hem aktif yüzey alanını hem de fonksiyonel gruplar içeriğini artırarak adsorpsiyon kapasitesini optimize ettiğini göstermektedir.

Freundlich modeli değerlendirmelerinde ise, tüm adsorbanlar için $n > 1$ olarak bulunmuş ve bu durum adsorpsiyonun fiziksel karakterde, çok katmanlı ve heterojen yüzeyler üzerinde gerçekleştiğine işaret etmektedir (Freundlich, 1906). En yüksek Freundlich sabiti ($K_f = 68,18$) ve korelasyon değeri ($R^2 = 0,982$) yine $nMe^0-Alj@KH-BC$ adsorbanında tespit edilmiş, bu da yüksek bağlanma kuvvetine sahip düzensiz yüzeylerin varlığına işaret etmektedir.

Dubinin-Radushkevich izotermi sonuçlarında tüm adsorbanlar için $K(\beta)$ değerinin 1×10^{-7} - 9×10^{-8} aralığında olduğu görülmüş, bu da adsorpsiyonun fiziksel karakterde olduğunu ve iyon değişimi ya da kimyasal bağlanmadan ziyade van der Waals kuvvetleriyle gerçekleştiğini göstermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Adsorbanlar arasında en yüksek teorik kapasite ($X_m = 173,22$ mg/g) $nMe^0-Alj@DT-BC$ örneğinde gözlenmiştir.

Scatchard analizi sonuçları ise adsorban yüzeylerinde bağlanma bölgesi sayısı ve bu bölgelerin seçiciliği hakkında bilgi sunmuştur. En yüksek bağlanma sabiti ($K_s = 0,2954$) $nMe^0-Alj@DT-BC$ adsorbanına ait iken, en yüksek korelasyon değeri ($R^2 = 0,981$) $nMe^0-Alj@KH-BC$ adsorbanı örneğinde elde edilmiş olup, sonuçlar bu adsorbanların yüksek seçiciliğe sahip, özel bağlanma bölgeleri sunduğunu göstermektedir (Scatchard, 1949). Bununla birlikte, yüzey doyum kapasitesinin (Q_s) KH ve DT gibi biyokütle adsorbanlarında daha yüksek olmasına rağmen, bu yüzeylerin daha az seçici olduğu da değerlendirilmektedir.

Çizelge 4.12. MG gideriminde DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

Kullanılan Boyar Madde	İzoterm	İzoterm Parametreleri	DT	DT-BC	Alj@DT-BC	nMe ⁰ -Alj@DT-BC
Malahit Yeşili	Langmuir	q _m (mg/g)	370,41	370,10	357,12	357,14
		K _L =b (L/mg)	0,162	0,178	1,000	0,176
		R ²	0,981	0,982	0,990	0,995
	Freundlich	K _f	45,25	48,410	56,87	68,022
		n	1,41	1,40	1,47	1,43
		R ²	0,975	0,971	0,963	0,956
	Dubinin Radoskevich	q _m (mg/g)=X _m	148,13	149,06	159,41	173,22
		β=K	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷	9×10 ⁻⁸
		R ²	0,791	0,787	0,836	0,8907
	Scatchard	Q _s (mg/g)	153,81	138,19	102,71	87,00
		K _s	0,168	0,188	0,2510	0,2954
		R ²	0,912	0,873	0,896	0,951

Çizelge 4.13. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan izoterm parametreleri

Kullanılan Boyar Madde	İzoterm	İzoterm Parametreleri	KH	KH-BC	Alj@KH-BC	nMe ⁰ -Alj@KH-BC
Malahit Yeşili	Langmuir	q _m (mg/g)	384,62	370,37	370,37	370,38
		K _L =b (L/mg)	0,164	0,170	0,233	0,293
		R ²	0,988	0,989	0,995	0,998
	Freundlich	K _f	47,339	56,257	57,930	68,18
		n	1,39	1,37	1,40	1,41
		R ²	0,982	0,957	0,963	0,965
	Dubinin Radoskevich	q _m (mg/g)=X _m	149,66	160,01	158,6	170,22
		β=K	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷	9×10 ⁻⁸
		R ²	0,801	0,836	0,834	0,883
	Scatchard	Q _s (mg/g)	144,95	133,71	116,9	90,00
		K _s	0,1773	0,1922	0,222	0,286
		R ²	0,946	0,883	0,947	0,981

Sonuç olarak; başlangıç 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. Literatürde benzer

şekilde, başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ancak belirli bir doygunluk noktasında plato çizdiği birçok çalışmada bildirilmiştir (Kumar ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2024).

4.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışmada, MG boyar maddesinin farklı biyokütle temelli adsorbanlarla gideriminde adsorpsiyon kinetiğini açıklamak üzere yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Modellerin uygunluğu, korelasyon katsayısı (R^2) ve deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_{e,exp}$) ile teorik olarak hesaplanan denge kapasitesi ($q_{e,cal}$) arasındaki farklar göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

Yalancı-birinci-derece model, adsorpsiyonun sadece konsantrasyon farkına dayalı olarak gerçekleştiğini varsayan bir modeldir (Lagergren, 1898). Ancak bu model, çalışılan tüm adsorban sistemleri için düşük R^2 değerleri ve deneysel sonuçlarla uyumsuz $q_{e,cal}$ değerleri üretmiştir. Örneğin, DT adsorbanı için R^2 değeri 0,963, KH adsorbanı için ise 0,954 olarak bulunmuş ve hesaplanan $q_{e,cal}$ değerleri deneysel verilere kıyasla önemli düzeyde düşük kalmıştır. Bu durum, yalancı birinci derece modelin bu çalışmadaki adsorpsiyon sürecini temsil etmede yetersiz kaldığını göstermektedir.

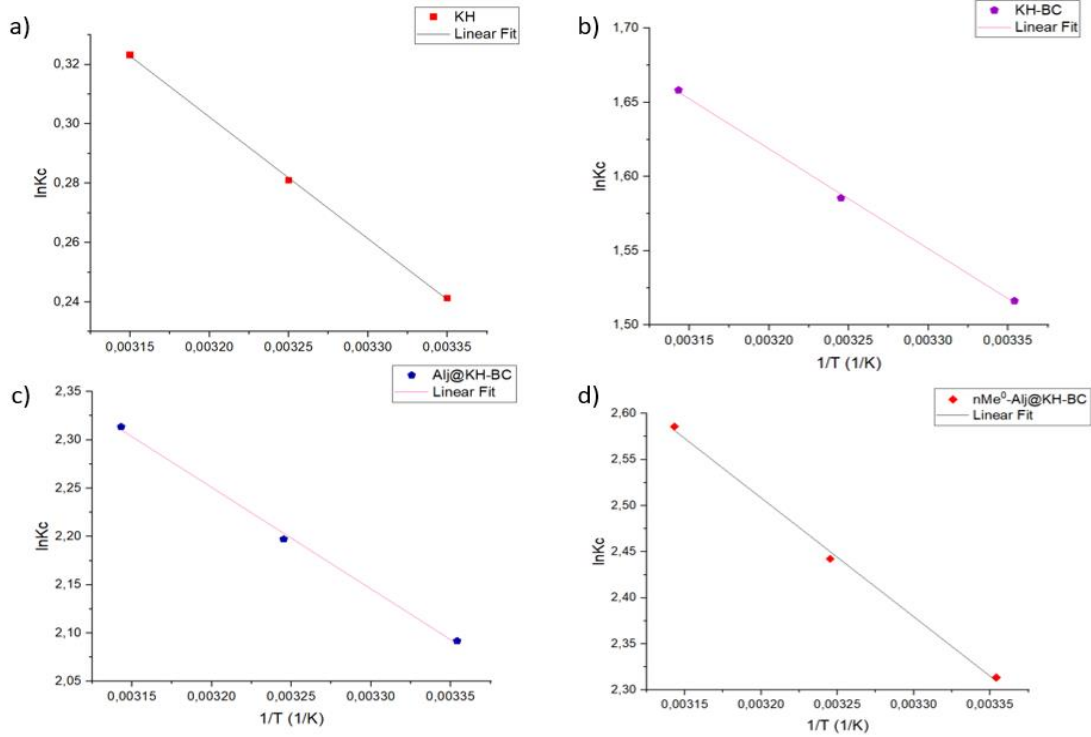
Buna karşın, yalancı-ikinci-derece model verileri yüksek doğrulukla adsorpsiyon kinetiğini temsil etmiştir. DT ve KH temelli tüm adsorbanlar için R^2 değerleri 0,983-0,993 aralığında bulunmuş; bu da modelin deneysel verilerle yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca hesaplanan $q_{e,cal}$ değerleri, deneysel değerlerle oldukça tutarlıdır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin hız belirleyici adımının kimyasal etkileşimler (örneğin elektron paylaşımı veya iyon değişimi) olduğunu ve yüzeydeki aktif bölgelerle spesifik bağlanmaların söz konusu olduğunu göstermektedir (Ho ve McKay, 1999). Kompozit adsorbanlar (özellikle $nMe^0-Alj@KH-BC$ ve $nMe^0-Alj@DT-BC$) yalancı-ikinci-derece kinetiğe en yüksek uyum göstererek daha kısa sürede dengeye ulaşmış, daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir. Bu da yüzey morfolojisinin geliştirilmesinin kinetik performans üzerinde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. MG gideriminde KH biyokütlesi ve KH biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı, DT biyokütlesi ve DT biyokütlesinin hammadde olarak kullanıldığı diğer adsorbanlar için hesaplanan kinetik parametreler

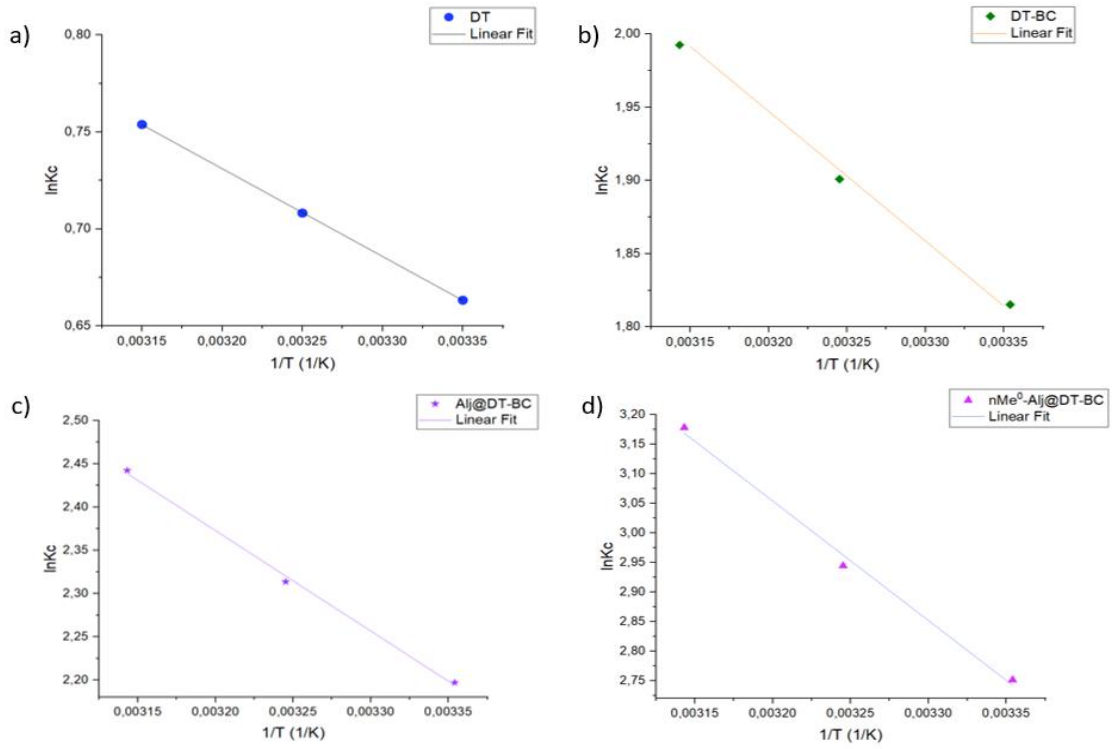
Boyar Madde	Adsorbanlar	Yalancı-İkinci-Derece Model			Yalancı-Birinci-Derece Model		
		k_1	$q_{e(cal)} \text{ mg/g}$	R^2	k_2	$q_{e(cal)} \text{ mg/g}$	R^2
Malahit Yeşili	DT	0,329	41,405	0,963	0,0020	120,409	0,986
	DT-BC	0,324	40,398	0,969	0,0013	120,348	0,987
	Alj@DT-BC	0,323	40,284	0,971	0,0012	120,221	0,988
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	0,320	40,256	0,985	0,0010	120,045	0,991
	KH	0,339	41,925	0,954	0,0017	120,475	0,983
	KH-BC	0,331	41,602	0,959	0,0014	120,352	0,985
	Alj@KH-BC	0,327	40,425	0,961	0,0011	120,112	0,989
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	0,322	40,896	0,978	0,0009	120,032	0,993

4.4. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi ve termodinamik çalışmalar

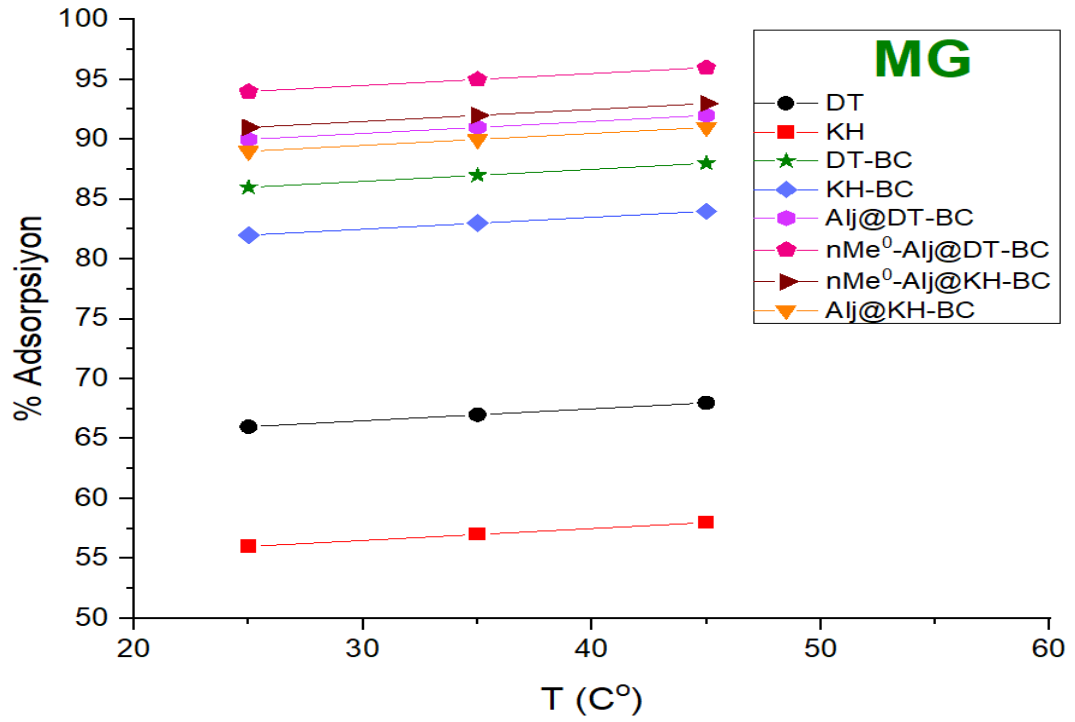
Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini belirlemek ve termodinamik hesaplamaları yapmak amacıyla, 25°C, 35°C ve 45°C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler boyunca, her bir adsorban için daha önceden belirlenen maksimum koşullarda MV ile MG giderimine ait Van't Hoff grafikleri sunulmuştur.



Şekil 4.41. MG gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KH b) KH-BC c) Alj@KH-BC d) nMe⁰-Alj@KH-BC



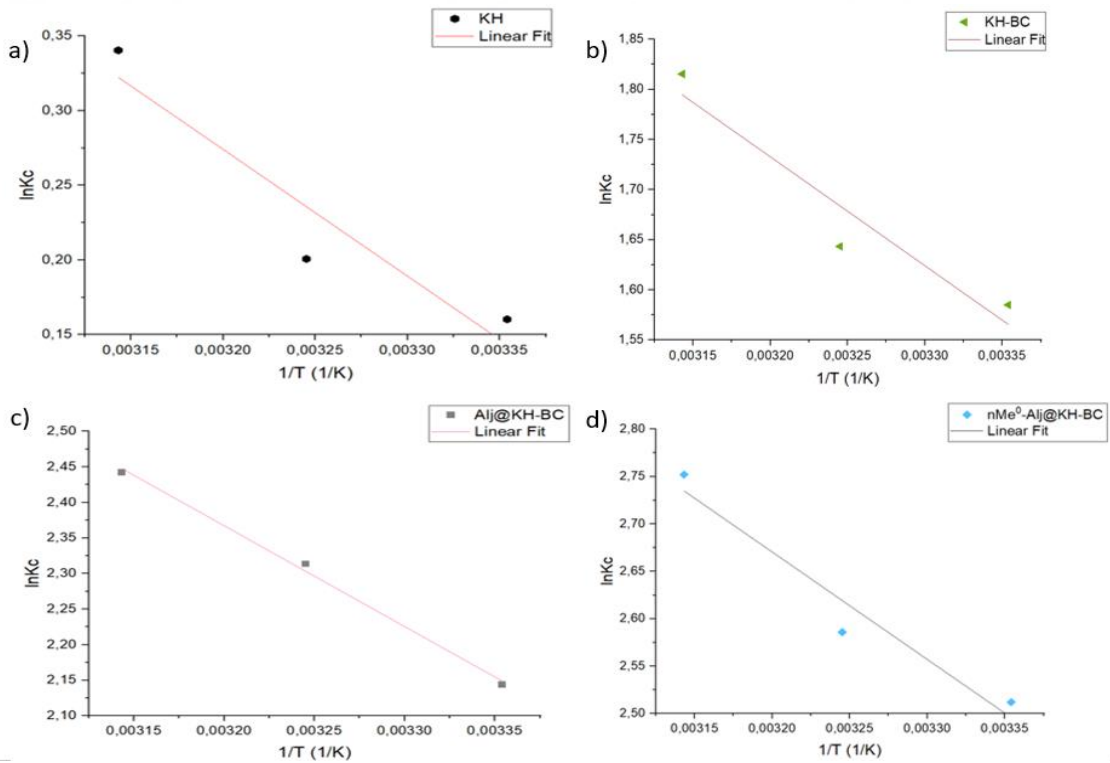
Şekil 4.42. MG gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) DT b) DT-BC c) Alj@DT-BC d) nMe⁰-Alj@DT-BC



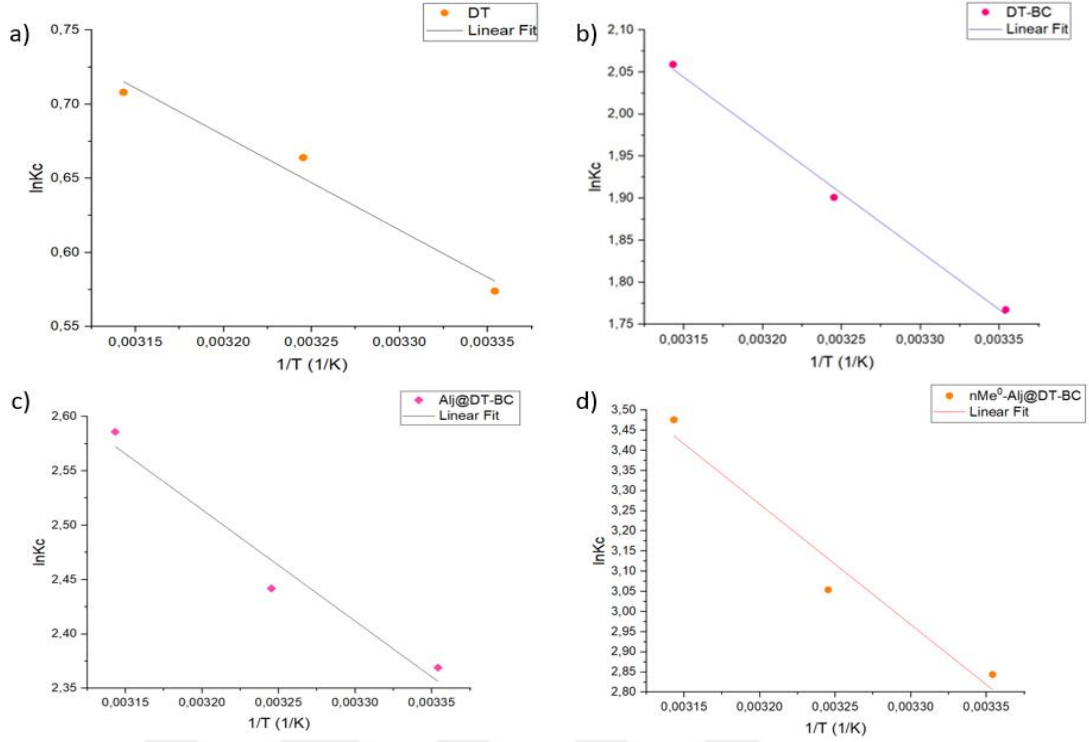
Şekil 4.43. MG gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği

Şekil 4.40.'ta görüldüğü üzere, sıcaklıktaki artışla birlikte adsorpsiyon yüzdesinde bir miktar artış gözlemlenmiştir ancak bu artış istatistiksel olarak anlamlı bir seviyeye ulaşmamıştır. Bu nedenle, sistemin sıcaklığını artırmanın getireceği ek maliyetler dikkate alındığında, sentezlenen adsorbanlarla MG adsorpsiyonu için en uygun sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Van't Hoff grafiklerinin eğim ve eksen kesim verileri kullanılarak entropi ve entalpi değişimleri hesaplanmış, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15.'de sunulmuştur.

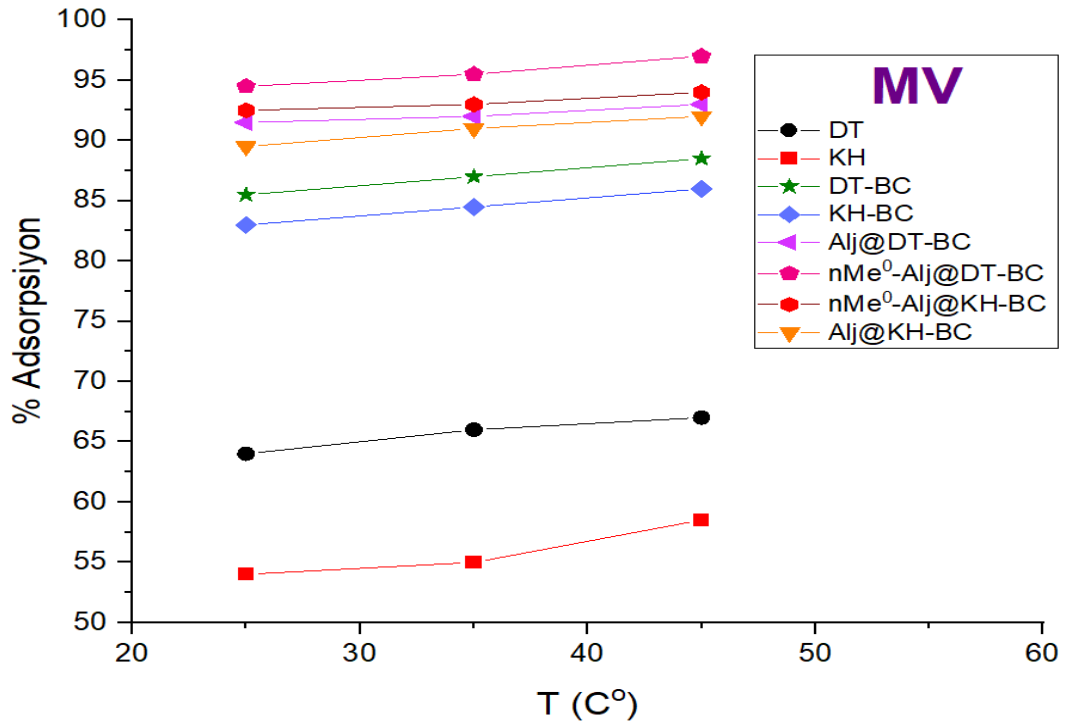
MV adsorpsiyonunda da MG adsorpsiyonuna benzer şekilde sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon yüzdesinde bir miktar yükselme gözlenmiş, ancak bu artışın anlamlı düzeyde olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.44. MV gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) KH b) KH-BC c) Alj@KH-BC d) nMe⁰-Alj@KH-BC



Şekil 4.45. MV gideriminde adsorbanların Van't Hoff grafikleri a) DT b) DT-BC c) Alj@DT-BC d) nMe⁰-Alj@DT-BC



Şekil 4.46. MV gideriminde tüm adsorbanlar için sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdesi grafiği

Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin değerlendirilmesi, termodinamik parametrelerin incelenmesi ile mümkündür. İlgili parametreler, Bölüm 1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği kısmında verilen 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 4.15. Termodinamik parametreler

Adsorbat	Adsorban	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
				(T=298 K)	(T=308 K)	(T=318 K)
MG	KH	1,94	0,00854	-0,597	-0,725	-0,852
	KH-BC	5,59	0,03135	-3,756	-4,069	-4,383
	Alj@KH-BC	10,97	0,04982	-4,745	-5,004	-5,263
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	12,06	0,05427	-4,647	-4,823	-4,999
	DT	3,57	0,01747	-1,643	-1,817	-1,992
	DT-BC	6,98	0,03849	-4,495	-4,880	-5,265
	Alj@DT-BC	9,66	0,05063	-5,438	-5,945	-6,451
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	16,80	0,07913	-6,799	-7,590	-8,381
MV	KH	5,90	0,01962	-1,932	-2,070	-2,208
	KH-BC	10,04	0,04112	-2,151	-2,318	-2,484
	Alj@KH-BC	9,40	0,04165	-3,010	-3,270	-3,530
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	11,49	0,05077	-3,570	-3,990	-4,410
	DT	3,57	0,01748	-1,585	-1,686	-1,787
	DT-BC	10,26	0,04221	-2,388	-2,569	-2,751
	Alj@DT-BC	12,06	0,05429	-3,042	-3,207	-3,373
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	26,2	0,10490	-4,050	-6,060	-8,070

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, defne tohumu (DT) ve kara halile (KH) biyokütlelerden türetilmiş farklı adsorban yapıların (biyokütle, biyoçar, aljinat kaplı biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar) katyonik boyar maddeler olan MV ve MG üzerindeki adsorpsiyon davranışları kapsamlı şekilde incelenmiştir. Biyoçar adsorbanlar, DT ve KH'nin yavaş piroliz işlemine tabi tutulması ile elde edilmiştir. Çalışmalarda DT-BC ve KH-BC kullanılmıştır. Aljinat kaplı biyoçar adsorbanlar için DT-BC ve KH-BC biyoçarları, Ca-aljinat ile kaplanarak aljinat kaplı biyoçar boncuklar (Alj@DT-BC ve Alj@KH-BC) sentezlenmiştir. Aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar için DT-BC ve KH-BC nano-metal yüklü biyoçar haline getirmek için nano-Fe⁰ yüklenmiş ve daha sonra Ca-aljinat kaplı nano-metal yüklü biyoçar boncuklar sentezlenmiştir (nMe⁰-Alj@DT-BC ve nMe⁰-Alj@KH-BC). Sekiz farklı adsorban ile sulu ortamdan MV ve MG giderim çalışmaları yürütülmüştür. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH, adsorban miktarı, temas süresi, boyar madde başlangıç derişimi ve sıcaklık çalışılmıştır. Her bir adsorban için maksimum adsorpsiyon şartları sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- SEM, EDX, XRD ve FT-IR analizleri ile adsorban malzemelerin kimyasal kompozisyonu ve yüzey morfolojileri karakterize edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. SEM analizleri sonucunda biyokütle adsorbanlar ile biyoçar adsorbanın yüzeyleri karşılaştırıldığında, piroliz işleminin hedeflenen yüzey değişimini sağladığı ve biyoçarın gözenekli bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.
- Elementel analiz ile aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlarda katılanan sıfır değerlikli demir (nano-Fe⁰) partiküllerinin başarılı bir şekilde yüzeye entegre edildiği, EDX sinyalleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanların SEM analizlerinde Fe⁰ ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu, her iki biyoçar türünde de gözenekliliği, partikül etkileşimini ve yüzey aktifliğini artırarak toplam adsorpsiyon kapasitesini anlamlı ölçüde iyileştirmiştir. Böylece katılama işleminin başarı ile yapıldığı ispatlanmıştır.

- Çözelti pH'ının boyar madde adsorpsiyonuna etkisinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tüm adsorbanların hem MV hem de MG gideriminde pH 9,0-11,0 aralığında bazik pH ortamında maksimum adsorplama verimi gösterdiği tespit edilmiştir. Asidik pH değerlerinde boyar madde adsorpsiyonu azalmıştır. Her iki boyar madde için de en uygun adsorpsiyon pH'ı, DT ve DT-BC adsorbanlarında pH 9,0 olarak aljinat kaplı ve nano-demir destekli kompozit adsorbanlarda ise pH 10,0 olarak belirlenmiştir. KH ve KH-BC adsorbanları pH 10,0-10,5 aralığında maksimum verim göstermiştir. Bazik ortamda adsorban yüzeyin negatif yük kazanması, katyonik boyar madde molekülleri ile elektrostatik çekimi artırarak adsorpsiyonu maksimum seviyeye ulaştırmıştır.
- Adsorban dozunun optimizasyon çalışmaları sonucunda, biyokütle adsorbanların biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlardan yüksek dozlarda optimize olduğu görülmüştür. En düşük doz ise aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanların boyar madde giderim deneylerinde tespit edilmiştir. Biyokütle adsorbanların MV gideriminde maksimum adsorban dozları; her iki adsorban için (DT-KH) 0,40 g olarak tespit edilirken, biyokütle adsorbanların MG gideriminde maksimum adsorban dozları; DT için 0,30 g KH için 0,40 g dır. KH-BC biyoçar adsorbanı için maksimum doz her iki boyar madde de 0,20 g olarak tespit edilirken, DT-BC biyoçar adsorbanı MV gideriminde 0,40 g, MG gideriminde 0,20 g olarak tespit edilmiştir. Aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar her iki boyar madde gideriminde 0,05 g olarak optimize olmuştur. Bu durum, yüzey alanı ve fonksiyonel grup zenginliğinin artması ile açıklanmaktadır.
- Adsorban-adsorbat temas süresi optimizasyon çalışmaları sonucunda biyokütle adsorbanların dengede ulaşılan adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlardan düşük olduğu tespit edilmiştir. Biyokütle adsorbanların denge temas süresine ulaştıklarında ulaşılan maksimum adsorplama yüzdesi, biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlardan düşüktür. Bu durum biyokütle yüzey alanının biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlardan düşük olduğu anlamına gelmektedir. DT biyokütle adsorbanı ile MV ve MG boyar madde giderimi için 90 dakikada denge temas süresine ulaşılmıştır. Biyoçar, aljinat biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar için denge temas süresi her iki boyar madde için 120 dakikada denge temas süresine ulaşılmıştır. Temas süresi çalışmalarından elde

edilen veriler yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modellerine uygulanmıştır. Kinetik modelleme sonuçları, her iki boyar madde için de yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile daha yüksek uyum göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimlerin ağırlıklı olduğu bir mekanizmaya sahip olduğunu göstermektedir.

- Boyar madde başlangıç derişimi değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Scatchard izoterm modellerine uyarlanmıştır. Elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) tüm adsorbanlar için Langmuir izotermine en uygun model olduğunu göstermiştir. Bu model, yüzeyde homojen ve monolayer (tek tabaka) adsorpsiyon olduğunu ortaya koymuştur. Langmuir ayırma faktörü R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında değerler alması bu bulguları desteklemektedir. Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MV gideriminde; DT için 370,28 mg/g, DT-BC için 370,11 mg/g, Alj@DT-BC için 357,21 mg/g, nMe⁰-Alj@DT-BC için 357,24 mg/g, KH için 183,92 mg/g, KH-BC için 185,20 mg/g, Alj@KH-BC için 180,47 mg/g ve nMe⁰-Alj@KH-BC için 370,48 mg/g olarak bulunmuştur. MY gideriminde Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri; DT için 370,41 mg/g, DT-BC için 370,10 mg/g, Alj@DT-BC için 357,12 mg/g, nMe⁰-Alj@DT-BC için 357,14 mg/g, KH için 384,62 mg/g, KH-BC için 370,37 mg/g, Alj@KH-BC için 370,37 mg/g ve nMe⁰-Alj@KH-BC için 370,38 mg/g olarak bulunmuştur.
- Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek amacıyla 25°C, 35°C ve 45°C’de deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Sıcaklık ile birlikte MV ve MG giderim verimi artmıştır ancak bu artış oldukça düşüktür. Proses esnasında sıcaklığı yükseltmenin getireceği ek maliyet de düşünüldüğünde 25°C’lik oda şartlarında adsorpsiyonun yürütülmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Hesaplanan negatif ΔG° değerleri, MV ve MG boyar maddelerinin sentezlenen adsorbanlar ile adsorpsiyonunun termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, sıcaklık artışıyla birlikte ΔG° değerlerinin yükselmesi, boyar madde adsorpsiyon prosesinin düşük sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu göstermektedir.
- Sentezlenen biyokütle, biyoçar, aljinat kaplı biyoçar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanların kendi aralarında adsorplama verimi karşılaştırılırsa,

aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanların en yüksek adsorplama verimi gösterdiği yapılan deneylerle ispatlanmıştır.

- Aynı adsorbanlar ile MV ve MG giderimi karşılaştırıldığında, eşit denge temas süresi, eşit pH, eşit şartlarda adsorban dozu ile yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmüştür.

Çizelge 5.1.'de boyar maddelerin adsorpsiyon sürecindeki deney sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sentezlenen adsorbanların MV ve MG gibi katyonik boyar maddelerin sulu ortamdan giderimi için düşük miktarda kullanım ile yüksek verim sağlaması, çevre dostu ve ekonomik adsorban sistemleri açısından önemli avantajlar sunduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1. Adsorpsiyon çalışmaları için uygun olan sonuçlar

Adsorbat	Adsorban	pH	Adsorban Dozu (g)	Temas Süresi (dk.)	Uygun İzoterm	q_{max} (mg/g)	Uygun Kinetik Model	Sıcaklık (°C)	ΔG^0 (kJ/mol) (T=298 K)
Metil Viyoleto	DT	9,0	0,40	90	Langmuir	370,28	Yalancı-ikinci-derece kinetik model	25	-1,585
	DT-BC	9,0	0,40	120		370,11			-2,388
	Alj@DT-BC	10,0	0,05	120		357,21			-3,042
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	10,0	0,05	120		357,24			-4,050
	KH	10,5	0,40	120		183,92			-1,932
	KH-BC	10,0	0,20	120		185,20			-2,151
	Alj@KH-BC	10,0	0,05	120		180,47			-3,010
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	10,0	0,05	120		370,48			-3,570
Malahit Yeşili	DT	9,0	0,30	90	Langmuir	370,41	Yalancı-ikinci-derece kinetik model	25	-1,643
	DT-BC	9,0	0,20	120		370,10			-4,495
	Alj@DT-BC	10,0	0,05	120		357,12			-5,438
	nMe ⁰ -Alj@DT-BC	10,0	0,05	120		357,14			-6,799
	KH	10,5	0,40	120		384,62			-0,597
	KH-BC	10,0	0,20	120		370,37			-3,756
	Alj@KH-BC	10,0	0,05	120		370,37			-4,745
	nMe ⁰ -Alj@KH-BC	10,0	0,05	120		370,38			-4,647

5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında doğal biyokütleler olan defne tohumu ve kara halile tohumları, bu tohumların pirolizi ile elde edilen biyoçar adsorbanlar, aljinat ile kaplanan biyoçar adsorbanlar ve aljinat kaplı nano-demir yüklü biyoçar adsorbanlar sulu çözelti ortamından boyar madde gideriminde kullanılmıştır. Katyonik boyar maddelerin atık sulardan gideriminde bu teze konu olan doğal hammaddeler gibi ekonomik değeri olmayan birçok doğal malzeme kullanılabilir. Bu doğal malzemeler sadece tohum değil bitkilerin yaprak, kabuk, kök kısımları olabilir.

Sentezlenen adsorbanların laboratuvar ortamında yapılan deneylerde oldukça iyi boyar madde adsorplama davranışı gösterdiği görülmüştür. Ancak endüstriyel atık sular laboratuvar çalışmalarında olduğu gibi tek tip kirletici içermeyeceğinden sulu ortamda bulunan diğer maddeler adsorplama davranışını etkileyecektir. Bu durumda aynı adsorbanların gerçek atık sularda adsorplama davranışının araştırılması ileriye dönük bir çalışma konusu olabilir.

Nano-demir yüklemesi yapılan kompozit adsorbanlar, hem MV hem de MG gideriminde yüksek performans göstermiştir. Bu yapıların, özellikle endüstriyel atık su arıtım uygulamalarında yeniden kullanılabilirliği çalışmaları yapılması önerilir. Adsorbanların manyetik geri kazanılabilirliği ve tekrar kullanıma uygunluğu konusunda çalışma yapılması, sürdürülebilir çevre teknolojilerine katkı sağlayacaktır.

Nano-demir yüklü biyoçar adsorbanları elde etmek için kullanılan ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ticari olarak satın alındı. Fe miktarının çok düşük oranda katkılanması toplam maliyetin çok yükselmemesini sağlamıştır. Daha farklı nano-metaller sentezlenerek boyar madde giderim uygulamaları yapılabilir. Nano-metallerin sentezinde bitki ekstraktlarından elde edilen çözeltiler kullanılarak yeşil sentez yöntemleri arıtma sistemlerinde denenebilir.

Piroliz şartları sentezlenen biyoçarın yapısını değiştirdiğinden boyar madde adsorplama kapasitesi üzerinde etkisi vardır. İleriye yönelik çalışmalarda piroliz şartları ile piroliz sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi araştırılabilir.

Üretilen adsorbanların boyar madde gideriminden başka toksik metal adsorpsiyonunda ve farklı toksik organik maddelerin sucul ortamdan gideriminde kullanımı araştırılabilir. Farklı organik kirleticiler üzerinde test edilerek adsorpsiyon uygulamaları genişletilebilir.

Elde edilen sonuçlara göre, düşük adsorban dozlarında yüksek verimlilik göstermesi, bu yapıları özellikle endüstriyel atık su arıtımı için etkin maliyet ve çevre

dostu bir alternatif haline getirmektedir. Bu nedenle, ilerleyen çalışmalarda bu kompozitlerin pilot ölçekli sistemlerde uygulanabilirliği test edilebilir.

Sonuçlar, doğal kaynaklı biyokütleler hammadde olarak kullanılarak ve modifiye edilerek değerli bir adsorban haline getirilebileceğini ortaya koymuştur. Bu bağlamda, diğer biyokütle yan ürünlerinin benzer proseslerle değerlendirilerek sürdürülebilir adsorbanlara dönüştürülmesi teşvik edilmelidir.

Yüksek yüzey fonksiyonel grup yoğunluğu, özellikle anyonik ve katyonik boyar maddelerin gideriminde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, yüzey modifikasyon süreçlerinin (nano-Fe⁰ yüklemesi, aljinat kaplama) daha farklı metal iyonları ve polimerler ile yeniden optimize edilmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abd El Monaem, E. M., Eltaweil, A. S., El-Subruiti, G. M., and El-Desouky, M. G., 2024, Zero valent iron supported lemon derived biochar for ultrafast removal of dyes: Structural characterization and adsorption performance, *Chemosphere*, 307, 136123.
- Abdu, M., Li, Y., Wang, X., Worku, A., Msagati, T. A. M., and Nure, J. F., 2024, The development of Giant reed biochar for adsorption of Basic Blue 41 and Eriochrome Black T azo dyes from wastewater. *Scientific Reports*, 14, 18320.
- Alkhalidi, A., Ahmed, S., and Khan, R., 2024, Impact of solubility and solution chemistry on the adsorption of organic pollutants, *RSC Advances*, 14(23), 14567–14579.
- Alkur, M. A., Uyanık, P., Göncü, S., Avdan, Z. Y., ve Gedik, K., 2024, Endüstriyel atık suların proste tekrar kullanılabilirliğine yönelik metodolojik değerlendirme, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(1), 383-393.
- Altıntaş Yıldırım, 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, *Pollutants and Recent Trends in Wastewater Treatment*, 271–287.
- Augst, A. D., Kong, H. J. and Mooney, D. J., 2006, Alginate hydrogels as biomaterials, *Macromol Biosci*, 6 (8), 623-633.
- Aydın, A. (2009), “Granül aktif karbon ile çözültiden boyar madde adsorpsiyonu”, Yüksek lisans tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir-Türkiye, 38–66.
- Azizian, S., 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52.
- Azizzadeh, H., Karimi, S., and Mohammadi, A., 2025, Characterization of biochar surface functional groups via FTIR analysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 105678.
- Bağcı, S., (2014), *Lupinus albus*'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözültilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya-Türkiye
- 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.
- Banerjee, A., Nayak, D. and Lahiri, S., 2007, A new method of synthesis of iron doped calcium alginate beads and determination of iron content by radiometric method, *Biochemical Engineering Journal*, 33 (3), 260-262.
- Başer, İ., ve İnancı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Yayınları*, İstanbul-Türkiye, 16–23.

- Bhattacharyya, K.G., and Gupta, S.S., 2008, Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: Thermodynamics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 129–137.
- Bui, T. Q., Vo, T. H. T., and Tran, H. N., 2024, Utilization of modified biochar for enhanced adsorption of dyes: Optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics, *Environmental Research*, 232, 116123.
- Chalmers, J. M. (2006). Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors, *Handbook of vibrational spectroscopy*, 3, 2326-2347.
- Chen, Q., Li, J., Wang, X., and Zhang, S., 2022, Insight into the pore structure and adsorption behavior of biochar derived from fruit shell biomass, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106933.
- Crini, G., and Lichtfouse, E., 2019, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155.
- Çelik, T., Şahin, Ö., and Yıldız, M. 2008, Adsorption thermodynamics of heavy metals onto activated carbon: Experimental and modeling study. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 63–70.
- Deng, J., Wang, Y., Liu, L., and Zhang, T., 2022. Adsorption performance of modified biochar for dye removal: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107101.
- 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.
- Draget, K.I., and Taylor, C., 2011, Alginate-based hydrogels for adsorption of heavy metals, *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 103-110.
- Dubinin, M. M. and Radushkevich, L. V., 1947, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences USSR Physical Chemistry Section*, 55, 331–337.
- Dubinin, M.M., 1960, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surfaces, *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241.
- Duman, O., Polat, T. G., Diker, C. Ö., and Tunç, S., 2020, Agar/κ-carragenan kompozit hidrojel adsorbanının Methylene Blue'un sudan uzaklaştırılmasındaki etkinliği, *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 823–835.
- Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I. I., and Ahaneku, I. E., 2022, Review of adsorption isotherms models, *Acta Technica Corviniensis –Bulletin of Engineering*, 14.

- 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.
- Eltaweil, A., Hegazi, M., El-Bindary, A., and Shokry, H., 2020, Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms, *Advanced Powder Technology*, 31, 1253–1263.
- 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
- Eren, H. A., and Anış, P., 2006, Tekstil boyama atık sularının ozonlama ile renk giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11 (1).
- Eynur, S. Y. (2016), “Xad-7 reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul-Türkiye, 4–38.
- Foo, K.Y., and Hameed, B.H. 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., and Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971.
- Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- Gao, W., Shi, Y., Zhou, Y., Liu, X., Zhang, L., Chen, H., and Li, Q., 2025, Biochar with further enhanced properties prepared by acid–base combined pretreatment for removal of water pollutants, *Scientific Reports*, 15, 19432.
- 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.
- Georgieva, V., Gonsalvesh, L., Mileva, S., Hamanova, M., and Yemendzhiev, H., 2025, Evaluation of heavy metal adsorption efficiency of biochars derived from agricultural waste, *Biomass*, 5(2), 33.
- Gombotz, W. R. and Wee, S. F., 2012, Protein release from alginate matrices, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 194-205.
- Gopalakannan, V. and Viswanathan, N., 2015, Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 862–867.

- Guimarães, T., Luciano, V., Ventura, M., Teixeira, A., Costa, M., and Lopes, R., 2022, Biochar-iron composites: An efficient material for dyes removal, *Environmental Nanotechnology, Monitoring ve Management*, 17, 100645.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D., and Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4)
- Hashem, A., Aniagor, C. O., Mohamed, L. A., and Aly, A. A., 2025, Hydroxypropyl sulfonated starch and *Aspergillus oryzae* biomass for cationic dye adsorption: Characterization, mechanism, sorption modelling, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 1211–1227.
- He, R., Hui, K., Zhang, X., and Yao, H., 2024, Insight into the role of the pore structure and surface functional groups in biochar on the adsorption of sulfamethoxazole from synthetic urine, *Applied Sciences*, 14(5), 1715.
- Hezma, A. M., Shaltout, W. A., Kabary, H. A., Abdelaziz, E., and El-Nahas, S., 2023, Fabrication, characterization and adsorption investigation of nano zinc oxide–sodium alginate beads for effective removal of chromium (VI) from aqueous solution, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33, 1400–1408.
- Ho, Y. S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- Ho, Y. S., and McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34(3), 735–742.
- Hoang, T. D., Nguyen, L. H., Pham, M. T., and Tran, Q. H., 2024, Enhanced adsorption mechanisms in alginate biochar composites cross linked with Ca^{2+} : Structural and functional insights, *Sustainability*, 16(13), 5495.
- Hua, Z., Pan, Y., Hong, Q., 2023, Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB, *RSC Advances*, 13, 12502-12508.
- Huang, X., Niu, X., Zhang, D.-Q., Li, X., Li, H., Wang, Z., Lin, Z., and Fu, M., 2022, Insights into nano zero valent iron (nZVI) activation of sludge derived biochar for removing Cr(VI) from aqueous solution, *SSRN Electronic Journal*, 10.2139.
- Jejurikar, S.M., Bhattacharya, S., and Misra, M., 2011, Gelation properties and biomedical applications of alginate hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 122(6), 3893–3902.
- John, Y., and David Jr, V. E., 2018, A comparative study on removal of hazardous anions from water by adsorption: A review, *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2018, Issue 1, Article ID 3975948.
- Kadokawa, J., Taguchi, T., and Shigemasa, Y., 2005, Solubility and gelling properties of alginate derivatives, *Carbohydrate Research*, 340(2), 195–201.

- Kocaer, F. O., ve Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının aritim alternatifleri, *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kosar, H. H. A., Nazhad, M. F., and Khalid, T. M., 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), 1–18.
- Kumar, P. S., Basha, C. A. and Naushad, M., 2022, Functionalized magnetic biochar for dye removal: Kinetic, equilibrium and mechanistic studies, *Environmental Research*, 214, 114097.
- Lagergren, S., 1898, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Laishram, D., Kim, S.-B., Lee, S.-Y. and Park, S.-J., 2025, Advancements in biochar as a sustainable adsorbent for water pollution mitigation, *Advanced Science*, 12, 10383.
- Lakshmi, B.V.S., Prasad, D.M., and Reddy, K.R., 2021, Application of Scatchard analysis in adsorption studies: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 324, 115136.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I: Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), 2221-2295
- Lemos, E. S., Fiorentini, E. F., Bonilla-Petriciolet, A., and Escudero, L. B., 2023, Malachite green removal by grape stalks biosorption from natural waters and effluents, *Adsorption Science ve Technology*, 6695937.
- Li, R., Zhang, Y., Chen, X., Wang, L., Zhao, H., and Liu, Q. 2023, Revealing the role of calcium alginate biochar composite in adsorption mechanisms, *Scientific Reports*, 14, 18320.
- Li, Y., Zhang, X., Ma, J., Liu, Y., Wang, X., and Zhang, J., 2023, Preparation of biochar-based magnetic adsorbents for removal of dyes from aqueous solution: A review, *Environmental Research*, 216, 114610.
- Li, Y., Wang, Y., and Chen, X., 2011, Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption on modified biochar, *Bioresource Technology*, 102(5), 4757–4763.
- Liu, H., Zhu, J., Li, Q., Li, L., Huang, Y., Wang, Y., Fan, G., and Zhang, L., 2023, Adsorption performance of methylene blue by KOH/FeCl₃ modified biochar/alginate composite beads derived from agricultural waste, *Molecules*, 28(6), 2507.

- Liu, Q., Wang, F., and Zhou, Y., 2024, Enhanced adsorption of cationic dyes on Fe⁰-loaded alginate–biochar composites: Synergistic effect of redox and electrostatic interactions, *Environmental Research*, 240, 116065.
- Liu, M., Zhao, X., and Wang, Y., 2022, Comprehensive adsorption models for dye removal from wastewater: A mechanistic insight, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4), 108003.
- Liu, C., Ye, J., Lin, Y., Wu, J., Price, G. W., Burton, D., and Wang, Y., 2020, Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions, *Environmental Pollution*, 264, 114785.
- Loebsack, G., Yeung, K. K.-C., Berruti, F., and Klinghoffer, N. B., 2025, Impact of biochar physical properties on adsorption mechanisms for removal of aromatic aqueous contaminants in water, *Biomass and Bioenergy*, 194, 107617.
- Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M. T., Feijoo, G. and Lema, J. M., 2002, Enzymatic membrane reactors for biodegradation of recalcitrant compounds. Application to dye decolourisation, *Journal of Biotechnology*, 99(3), 249-257
- Maaoui, A., Chagtmi, R., Apicella, B., Cerciello, F., Senneca, O., Trabelsi, A.B.H., 2025, Calcium-rich biochar derived from cactus feedstock and its efficient adsorption properties for industrial dye, *Applied Sciences*, 15(2), 894.
- Mahapatra, D. M., Chanakya, H. N. and Ramachandra, T. V., 2021, Algal biochar for dye removal: characterization, kinetics and isotherm studies, *Environmental Nanotechnology, Monitoring ve Management*, 15, 100421.
- Mahmoud, A. A., Hassan, M., El-Sayed, R., and Kamel, H., 2025, Evaluation of rice husk biochar influence as a partial cement substitute: Structural and mineralogical characterization, *Scientific Reports*, 15, 11987.
- Malleswari, P. V. N., Swetha, S., Jegadeesan, G. B., and Rangabhashiyam, S., 2021, Biosorption study of amaranth dye removal using *Terminalia chebula* shell, *Peltophorum pterocarpum* leaf and *Psidium guajava* bark, *International Journal of Phytoremediation*, 24 (10), 1081–1099.
- Masud, M. A. A., 2025, Iron-biochar synergy in aquatic systems through surface modification, *npj Clean Water*, X, 471.
- Metin, E. (2009), “Kimyasal çöktürme çamurlarının organik madde adsorpsiyonunda kullanımı”, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul-Türkiye, 5–22.
- Mobarak, M. B., Pinky, N. S., Mustafi, S., Chowdhury, F., Nahar, A., Akhtar, U. S., Quddus, M. S., Yasmin, S., and Alam, M. A., 2024, Unveiling the reactor effect: a comprehensive characterization of biochar derived from rubber seed shell via pyrolysis and in-house reactor, *RSC advances*, 14(41), 29848-29859.

- Murtaza, G., Ahmed, Z., Dai, D.-Q., Iqbal, R., Bawazeer, S., Usman, M., Rizwan, M., Iqbal, J., Akram, M. I., Althubiani, A. S., Tariq, A., and Ali, I., 2022, Mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for the removal of water pollutants from contaminated water, *Frontiers in Environmental Science*, 10,
- Namal, O. Ö., 2017, Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6.
- Norouzi, M., Karami, B., Mohammadi, A., Ghorbani, F., and Hosseini, S., 2023, Aluminium based ionic liquid grafted on biochar as a heterogeneous catalyst: Insights from XRD and FT IR analysis, *RSC Advances*, 13, 345–358.
- Oladoye, O. P., Ajiboye, T. O., Wanyonyi, W. C., Omotola, E. O., and Oladipo, M. E., 2023, Insights into remediation technology for malachite green wastewater treatment, *Water Science and Engineering*, 16 (3), 261–270.
- Parlayıcı, Ş., and Baran, Y., 2025, A novel alginate/fruit waste/Fe₃O₄ hydrogel biobeads for highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution, *Polymer Bulletin*, 82, 6897–6945.
- Parlayıcı, Ş., and Pehlivan, E., 2019, Fast decolorization of cationic dyes by nano-scale zero valent iron immobilized in sycamore tree seed pod fibers: kinetics and modelling study, *International Journal of Phytoremediation*, 21, 1–15.
- Pathak, P., Singh, R., and Sharma, A., 2009, Metal adsorption characteristics of alginate-based biosorbents, *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 329–334.
- Patil, M., Singh, S., Kumari, D., Daverey, A., and Dutta, K., 2024, Adsorption of azithromycin antibiotic from water onto biochar derived from Terminalia chebula and sugarcane bagasse, *Water Practice and Technology*, 19 (8), 2973–2990.
- Peiris, C., Pish, J., Karunaratne, T. N., Nayanathara, R. M. O., Gunatilake, S. R., Zhang, J., Mohan, D., Pittman, C. U. Jr., Zhang, X., and Mlsna, T. E., 2025, Comparative Study of Biocarbon-Supported Iron Nanoparticle Composites (nZVI@BC) Synthesized by Carbothermal Versus Borohydride Reductions for Heavy Metal Removal, *ACS Sustainable Resource Management*, 2(8), 1540–1550.
- 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.

- Qiao, K., Li, X., Zhang, Y., and Chen, H., 2020, Synthesis of floatable magnetic iron/biochar beads for the removal of chromium from aqueous solutions, *Environmental Technology ve Innovation*, 19, 100907.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Su, H., and Zhang, W., 2009, A comparative study on the adsorption kinetics of heavy metals onto modified biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1079–1086.
- Rahim, H. U., Allevato, E. and Stazi, S. R., 2024, Sulfur-functionalized biochar: Synthesis, *characterization*, and utilization for contaminated soil and water remediation-a review, *Journal of Environmental Management*, 370, 122670.
- 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
- Ramachandran, S., Gupta, A., Mayilswamy, N., Nighojkar, A., and Kandasubramanian, B., 2025, Multifaceted applications of dye-saturated biochar: Agronomic amelioration, *thermochemical valorization*, and catalytic efficacy in advanced environmental remediation paradigms, *Cleaner Chemical Engineering*, 11, 100164.
- Reddy, Y. S., Kumari, N. N., and Prasad, K. C., 2025, Equilibrium, *kinetic*, and thermodynamic study of Direct Blue 199 dye adsorption onto modified biomass: Insights from FTIR and SEM-EDX, *Environmental Nanotechnology, Monitoring ve Management*, 19, 100859.
- 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(3), 247-255.
- Rodríguez Rasero, C., Montes Jimenez, V., Alexandre Franco, M. F., Fernández González, C., Píriz Tercero, J., and Cuerda Correa, E. M., 2024, Use of zero valent iron nanoparticles (nZVIs) from environmentally friendly synthesis for the removal of dyes from water-A review, *Water*, 16(11), 1607.
- Rojas-Valencia, O. G., Estrada Flores, M., and Reza, C., 2021, High removal of toxic crystal violet dye using a thermally treated activated carbon fiber felt, *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, 20, 1–10.
- Roy, H., Islam, M. S., Arifin, M. T., and Firoz, S. H., 2022, Synthesis, *characterization and sorption properties of biochar*, chitosan and ZnO-based binary composites towards a cationic dye, *Sustainability*, 14 (21), 14571.
- Ruthven, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, *John Wiley ve Sons*, NewYork, 1–433.
- 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.

- Samarghandi, M. R., Pourafshari Chenar, M., Zarrabi, M. and Ghasemi, N., 2017, Synthesis of iron-modified biochar for efficient removal of methylene blue and optimization using RSM, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4901–4910.
- Sargın, İ. (2011), Kaolin üzerine sulu ortamlardan metil violet 6B boyasının adsorpsiyon şartlarının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aksaray-Türkiye, 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.
- Sen, S., Gupta, R., and Pathak, P., 2010, Industrial applications of alginates: Textile, food and biomedical perspectives, *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 33–41.
- Senapati, S., Kumar, R., and Mishra, P., 2025, Interaction mechanisms between biochar surface functional groups and dye molecules: Hydrogen bonding, electrostatic and π - π interactions, *Journal of Hazardous Materials*, 436, 131321.
- Shaheen, S. M., Mosa, A., Natasha, Abdelrahman, H., El-Naggar, A., Hassan, N. E. E., Wang, J., Rinklebe, J., and Tsang, D. C. W., 2022, Nano zero-valent iron and iron oxide modified biochar for the removal of toxic elements from aqueous environments: A review, *Biochar*, 4, 24.
- Shelke, B. N., Jopale, M. K., and Kattegaonkar, 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.
- Siddaramaiah, P., Gowda, D.C., and Reddy, K.R., 2008, Alginates: Sources, properties, and applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 42(2), 125–131.
- Slokar, Y. M., and Le Marechal, A. M., 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37 (4), 335–356.
- Smith, B. C., 2011, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (2nd ed.), *CRC Press*, Boca Raton.
- Tang, K.H.D., 2024, Valorization of organic waste as biosorbents for wastewater treatment, *Water Emerging Contaminants ve Nanoplastics*, 3, 53.
- Tanmoy, D. S., and LeFevre, G. H., 2024, Development of composite alginate bead media with encapsulated sorptive materials and microorganisms to bioaugment green stormwater infrastructure, *Environmental Science: Water Research ve Technology*, 10(8), 1890–1907.
- Tasmakıran, A. F., (2010), “Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu”, Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya-Türkiye

- Taşdemir, T., ve Erdem, V., (2010), Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1).
- Varkolu, M., Kumar, R., Singh, A., Patel, S., and Zhao, Y., 2025, Recent advances in biochar production, characterization, and applications, *Catalysts*, 15(3), 243.
- Wang, Y., Chen, L., Zhu, Y., Fang, W., Tan, Y., He, Z., and Liao, H., 2024, Research status, trends, and mechanisms of biochar adsorption for wastewater treatment: a scientometric review, *Environmental Sciences Europe*, 36, Article number 25,
- Wang, R., Li, X., Zhang, Y., and Chen, H., 2021, Pectin/Activated Carbon-Based Porous Microsphere for Pb^{2+} Adsorption: Characterization and Adsorption Behaviour, *Polymers*, 13 (15), 2453.
- Wibowo, Y. G., Safitri, H., Kusumawati, Aini, W. D., Farantino, R., Ginting, S. B., Rinovian A., Kurniawan S. B., Khairurrijal K., Taher T., Kusumaningrum W.B., Sudibyo S., Yuliansyah, A.T., and Petrus, H. T. B. M., 2025, Biochar MMT ZnAl LDH composite materials derived from solid waste for heavy metal removal in artificial acid mine drainage, *Scientific reports*, 15(1), 14914.
- Yadav, S., Asthana, A., Chakraborty, R., Jain, B., Singh, A. K., Carabineiro, S. A. C., and Susan, M. A. B. H., 2020, Removal of cationic dye using a new magnetic/activated carbon/ β -cyclodextrin/alginate polymer nanocomposite, *Nanomaterials*, 10(1), 170,
- Yang, C., Liu, J., Ying, H., and Lu, S., 2022, Soil pore structure changes induced by biochar affect microbial diversity and community structure in an Ultisol, *Soil and Tillage Research*, 224, 105505.
- 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, 376.
- Yaşa, E., 2010, Ters ozmoz (TO) su arıtma tekniği ile muhtelif kullanım alanları, *II. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi*, 4–11.
- Yıldız, A., (2014), Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu, *Yüksek lisans tezi*, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat-Türkiye
- Zafar, S., Bukhari, D. A., and Rehman, A., 2022, Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 29 (12), 103437.
- Zhang, Y., Wan, Y., Zheng, Y., Yang, Y., Huang, J., Chen, H., Chen, J., Mosa, A., and Gao, B., 2024, Hydrochar loaded with nitrogen-containing functional groups for versatile removal of cationic and anionic dyes and aqueous heavy metals, *Water*, 16(23), 3387.

- Zhang, F., Lv, J., Pan, F., Fu, Q., Jia, H., Li, Y.-F., Hough, R., Zhang, Z., Cui, S., and Liu, G., 2025, Unveiling the role of nitrogen-related functional groups in Imidacloprid adsorption by chitosan-modified graphitic biochar: A mechanistic insight into N-containing pollutant removal, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 7, 1671–1683.
- Zhou, Y., Min, Y., Qiao, H., Huang, Q., Wang, E., and Ma, T., 2014, Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74,

