



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KİTOSAN KAPLI ZEYTİN KÜSPESİ
ATIKLARININ KATYONİK BOYA
GİDERİMİNDE KULLANIMI

Gizem DEMİR

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Gizem DEMİR tarafından hazırlanan “KİTOSAN KAPLI ZEYTİN KÜSPESİ ATIKLARININ KATYONİK BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMI” adlı tez çalışması 17/06/2025 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

Başkan

Doç. Dr. Ülkü SOYDAL
(Selçuk Üniversitesi)

Danışman

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
(Konya Teknik Üniversitesi)

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP koordinatörlüğü tarafından 241016010 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.

Gizem DEMİR

16.07.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KİTOSAN KAPLI ZEYTİN KÜSPESİ ATIKLARININ KATYONİK BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMI

Gizem DEMİR

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN

2025, 73

Jüri
Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
Doç. Dr. Ülkü SOYDAL
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Günümüzde artan nüfus, sanayileşme ve yapılaşma faaliyetleriyle birlikte çevre sorunları küresel ölçekte ciddi bir boyuta ulaşmıştır. Bu süreçte oluşan atıklar, doğal kaynakların korunmasını zorlaştırmakta ve çevresel baskıyı artırmaktadır. Bu nedenle, doğal kaynakların sürdürülebilirliği için atıkların geri kazanımı ve yeniden kullanımı kaçınılmaz bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında doğal bir atık olan zeytin küspesi (pirina) kullanılarak farklı geri kazanım yöntemleri araştırılmıştır. Pirina gibi tarımsal atıklar, uygun şekilde değerlendirilmedikleri takdirde çevreye zarar verebilecek potansiyele sahiptir.

Boyarmadde içeren atık sular, özellikle tekstil ve benzeri endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşmakta olup, yalnızca insan sağlığı üzerinde değil, aynı zamanda tüm ekosistem üzerinde de ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu tür atık sular, genellikle çeşitli ön arıtma ve ikincil arıtma işlemlerinden geçirilerek alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Ancak geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda, daha etkili, düşük maliyetli ve çevre dostu arıtma teknolojilerine duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu bağlamda, adsorpsiyon prosesi; yüksek giderim verimi, uygulama kolaylığı ve ekonomik oluşu nedeniyle alternatif bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında, kitosan ve glutaraldehit ile kaplanmış pirina (GA@Kt-Pr) ile pirina çarı (GA@Kt-PC), metilen mavisi (MM) adı verilen bazik bir boyarmaddenin gideriminde ilk kez biyoadsorban olarak kullanılmıştır. Her iki adsorbanın karakterizasyonu FT-IR, FE-SEM-EDX, BET ve partikül boyut analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecine etki eden çeşitli parametreler (pH, adsorban dozu, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık) incelenmiştir.

Elde edilen adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri doğrultusunda analiz edilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, her iki adsorban için de Langmuir izotermine en uygun modeli temsil ettiği belirlenmiştir. Langmuir modeline göre, 25 °C sıcaklıkta GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC adsorbanlarının teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) sırasıyla 104,16 mg/g ve 52,35 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik açıdan değerlendirildiğinde, elde edilen deneysel veriler sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve intrapartikül difüzyon modelleriyle karşılaştırılmış; bu doğrultuda, her iki adsorbanın adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci mertebeden kinetik modellerle en iyi uyum gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda yürütülen çalışmalarla elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler olan serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşen, ekzotermik özellikte ve termodinamik olarak uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, kitosan kaplama, metilen mavisi, pirina, pirina çarı, zeytin küspesi

ABSTRACT

MS THESIS

USE OF CHITOSACOATED OLIVE PASTE WASTES IN CATIONIC DYE REMOVAL

Gizem DEMİR

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Süheyla KOCAMAN

2025, 73

Jury

Assoc. Prof. Süheyla KOCAMAN
Assoc. Prof. Ülkü SOYDAL
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Today, environmental problems have reached a serious level on a global scale with the increasing population, industrialization, and construction activities. The waste generated in this process makes it challenging to protect natural resources and increases environmental pressure. Therefore, the recovery and reuse of waste stand out as an inevitable solution for the sustainability of natural resources. In this context, various recovery methods were investigated in this thesis using olive pulp (pomace), a natural waste product. Agricultural wastes, such as pomace, have the potential to harm the environment if not correctly utilized.

Wastewater containing dyes is formed especially as a result of textile and similar industrial activities and poses serious threats not only to human health but also to the entire ecosystem. Such wastewater is usually discharged into the receiving environment after undergoing various pre-treatment and secondary treatment processes. However, in cases where traditional methods are insufficient, the need for more effective, low-cost, and environmentally friendly treatment technologies is increasing daily. In this context, the adsorption process stands out as an alternative method due to its high removal efficiency, ease of application, and economic nature.

In this thesis, chitosan and glutaraldehyde-coated pomace (GA@Kt-Pr) and pomace char (GA@Kt-PC) were used as bioadsorbents for the first time in the removal of a basic dye called methylene blue (MM). Characterization of both adsorbents was performed using FT-IR, FE-SEM-EDX, BET, and particle size analysis. In addition, various parameters affecting the adsorption process (pH, adsorbent dose, initial dye concentration, contact time, and temperature) were investigated. The obtained adsorption data were analyzed according to the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm models. As a result of the evaluations, it was determined that the Langmuir isotherm represented the most suitable model for both adsorbents. According to the Langmuir model, the theoretical maximum adsorption capacity (q_{max}) of GA@Kt-Pr and GA@Kt-PC adsorbents at 25°C was calculated to be 104,16 mg/g and 52,35 mg/g, respectively. When evaluated in terms of kinetics, the experimental data obtained were compared with the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models; accordingly, it was concluded that the adsorption process of both adsorbents showed the best fit with the pseudo-second-order kinetic model. In addition, the changes in thermodynamic parameters, including free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°), were calculated using data obtained from studies conducted at different temperatures. As a result of these calculations, it was understood that the adsorption process was spontaneous, exothermic, and thermodynamically applicable.

Keywords: Adsorption, chitosan coating, methylene blue, olive pomace, olive pomace char, olive pulp

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde akademik bilgi birikimi, tecrübesi ve yönlendirmeleriyle önemli katkılarda bulunan, danışmanlığımı üstlenen Sayın Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN'a en içten şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, karşılaştığım tüm güçlüklerde manevi destekleriyle daima güç veren ve yüksek lisans eğitimim süresince de desteğini esirgemeyen kıymetli ailem, Sayın Pervin ve Mehmet Demir'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca desteğini eksik etmeyen canım arkadaşlarım Semra Avşar ve Zeynep Çetin'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 241016010 numaralı KTUN-BAP projesi kapsamında Konya Teknik Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı KTUN-BAP'a teşekkür ederim.

Gizem DEMİR
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Adsorpsiyon İşlemi	3
1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	4
1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	4
1.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	5
1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	5
1.2.1. Adsorban yüzey alanı.....	5
1.2.2. Çözünen ve çözücü özellikleri	6
1.2.3. Sıcaklık	6
1.2.4. pH.....	6
1.2.5. Adsorban miktarı	7
1.2.6. Temas süresi	7
1.3. Doğal Adsorbanlar	7
1.3.1. Kitosan	7
1.3.2. Zeytin küspesi (Pirina).....	9
1.4. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	11
1.4.1. Langmuir izoterm modeli	12
1.4.2. Freundlich izoterm modeli.....	13
1.4.3. Temkin izoterm modeli.....	14
1.4.4. Dubinin ve Radushkevich izoterm modeli.....	14
1.5. Adsorpsiyon kinetiği.....	15
1.5.1. Sözde birinci mertebeden kinetik modeli	16
1.5.2. Sözde ikinci mertebeden kinetik modeli.....	16
1.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli	17
1.6. Adsorpsiyon termodinamiği	17
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	20
2.1. Pirina ile yapılan çalışmalar.....	20
2.2. Kitosan ile yapılan çalışmalar.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Kullanılan kimyasallar	25
3.2. Çalışmalarda yararlanılan analitik ve deneysel donanımlar	26
3.3. Adsorbanların Hazırlanması	26

3.3.1. Piroliz işlemi ile çar eldesi.....	27
3.3.2. Pr ve PÇ'nin kitosanla kaplanma ve çapraz bağlanma işlemleri.....	28
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	29
3.4.1. MM çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyon eğrisi	29
3.5. Yeniden Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu	32
4.1.1. Partikül boyut analizi	32
4.1.2. FT-IR analizi	33
4.1.3. FE-SEM analizi.....	35
4.1.4. FE-SEM/ EDX analizi	36
4.1.5. BET	39
4.2. Adsorpsiyona Farklı Parametrelerin Etkisi.....	41
4.2.1. pH etkisi	41
4.2.2. Adsorban miktarı etkisi.....	43
4.2.3. Sıcaklık ve termodinamik çalışmalar.....	44
4.2.4. Süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi	46
4.3. Adsorpsiyon izotermi	49
4.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	52
4.5. Yeniden Kullanılabilirlik	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
5.1 Sonuçlar	57
5.2 Öneriler	59
KAYNAKLAR	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

kDa	: Kilo dalton
kg	: Kilogram
%	: Yüzde
V	: Çözelti hacmi
L	: Litre
Mol	: Madde miktarı birimi
mg	: Miligram
m	: Kütle
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesini belirten sabit
n	: Adsorpsiyon şiddetini belirten sabit
R	: Gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
K	: Kelvin
ϵ	: Polany sabiti
β	: Asorplanan maddeye bağlı sabit
J	: Joule
k_{ads}	: Hız sabiti
dk	: Dakika
t	: Süre
k_i	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
Å	: Ortalama gözenek çapı
°C	: Santigrat derece
M	: Molarite
kJ	: Kilojoule
NHCOCH ₃	: Asetamid
NH ₂	: Amin
Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
Cl	: Klor
P	: Fosfor

Kısaltmalar

Pr	: Pirina
PÇ	: Pirina çarı
GA	: Glutaraldehit
GA@Kt-Pr	: Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış-kitosan ile kaplı pirina
GA@Kt-PÇ	: Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış-kitosan ile kaplı pirina çarı
MM	: Metilen mavisi
OH	: Hidroksil
DD	: Deasetilasyon derecesi
C/N	: Karbon/Azot
q_e	: Adsorpsiyon kapasitesi
C_0	: Başlangıç derişimi
C_e	: Denge anındaki derişim
K_L	: Langmuir sabiti
R_L	: Boyutsuz sabit ayırma faktörü
K_T, B_T	: Temkin izoterm sabiti
C	: Adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı
ΔG°	: Standart Gibbs serbest enerji değışimi
ΔH°	: Standart entalpi değışimi
ΔS°	: Standart entropi değışimi
C_{ads}	: Dengeki adsorplanan boyar madde derişimi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraktometresi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller yüzey alan ölçüm cihazı
D-R	: Dubinin Radushkevich İzotermi
μm	: Mikrometre
%AV	: Adsorpsiyon verimi
R^2	: Regrasyon katsayıları
k_1	: Sözde birinci mertebede kinetik model

k_2	: Sözde ikinci mertebede kinetik model
k_p	: Parçacık içi difüzyon kinetik modeli
$q_{e(exp)}$	: Deneysel adsorpsiyon kapasitesi



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon (Yuana ve diğ., 2009).....	3
Şekil 1.2. Selüloz ile kitin ve kitosanın moleküler düzeydeki yapısal formülleri (Inoue ve diğ., 1999)	8
Şekil 1.3. Adsorpsiyon izotermi	11
Şekil 3.1. Pirina partiküllerinin elek altı görüntüsü.....	27
Şekil 3.2. Laboratuvar ölçeğindeki piroliz sistemine ait şematik gösterim.....	27
Şekil 3.3. Pirina çarının görüntüsü	28
Şekil 3.4. Kitosanın (Kts) glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanma reaksiyonu (Soydal ve diğ., 2024).....	29
Şekil 4.1. Saf Pr (a), Kts-Pr (b) ve GA@Kts-Pr (c) adsorbanlarının partikül boyut dağılım grafikleri	32
Şekil 4.2. Saf PÇ (a), Kts-PÇ (b) ve GA@Kts-PÇ (c) adsorbanlarının partikül boyut dağılım grafikleri	33
Şekil 4.3. Saf Pr, Kts-Pr ve GA@Kts-Pr adsorbanlarının FT-IR spektrumları.....	34
Şekil 4.4. Saf PÇ, Kts-PÇ ve GA@Kts-PÇ adsorbanlarının FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.5. Adsorbanların SEM görüntüleri: a) Prina bazlı (a1: saf prina; a2: GA@Kt-Pr adsorpsiyon öncesi; a3: adsorpsiyon sonrası GA@Kt-Pr/MM); b) Prina çarı bazlı bazlı (b1: saf prina çarı; b2: GA@Kt-PÇ adsorpsiyon öncesi; a3: adsorpsiyon sonrası GA@Kt-PÇ/MM)	36
Şekil 4.6. (a) Saf Pr, (b) GA@Kt-Pr, (c) MM adsorpsiyonu sonrası GA@Kt-Pr'nin EDX grafikleri ve FE-SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.7. (a) PÇ, (b) GA@Kt-PÇ, (c) MM adsorpsiyonu sonrası GA@Kt-PÇ'nin EDX grafikleri ve FE-SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.8. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ'nin BET izotermi.....	40
Şekil 4.9. a) MM adsorpsiyon kapasitesinin yüzdesinin çözelti başlangıç pH'ı ile, b) MM başlangıç pH'ının Δ pH ile değişim grafikleri (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL ve adsorban miktarı: 0,05 g)	42
Şekil 4.10. MM adsorpsiyon (a) giderim yüzdesinin, (b) kapasitesinin adsorban miktarı ile değişimi (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL ve pH: GA@Kt-Pr için 10; ve GA@Kt-PÇ için 5).....	44
Şekil 4.11. MM adsorpsiyon (a) giderim yüzdesinin, (b) kapasitesinin sıcaklık ile değişimi (MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL, adsorban dozu: 0,15 g ve pH: GA@Kt-Pr=10; ve GA@Kt-PÇ=5).....	45
Şekil 4.12. Süre ve başlangıç konsantrasyonun (a) GA@Kt-Pr, (b) GA@Kt-PÇ adsorbanları tarafından MM giderim verimliliği üzerindeki etkisi; (c) GA@Kt-Pr ve (d) GA@Kt-PÇ adsorbanları tarafından MM adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, adsorban dozu: 0,15 g ve pH: GA@Kt-Pr: pH10; ve GA@Kt-PÇ: pH5)	47
Şekil 4.13. MM adsorpsiyon kapasitesi üzerinden GA@K-Pr ve GA@K-PÇ bazlı adsorbanlar tarafından başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T: 25°C , adsorban dozu: 0.15 g ve pH: GA@Kt-Pr için 10; ve GA@Kt-PÇ için 5)	48
Şekil 4.14. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı adsorbanlar ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin ve d) Dubinin-Radushkevich	50

Şekil 4.15. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı adsorbanlar ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait kinetik modellemeler: a) sözde birinci mertebeden, b) sözde ikinci mertebeden ve c) parçacık içi difüzyon modeli	53
Şekil 4.16. Beş döngü için yeniden kullanılabilirlik çalışması.....	55



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	5
Tablo 1.2. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri	9
Tablo 1.3. Pirinanın yapısında bulunan bileşikler.....	10
Tablo 3.1. Deneyde kullanılan malzemeler.....	25
Tablo 3.2. Çalışmalarda yararlanılan analitik ve deneysel donanımlar	26
Tablo 4.1. BET analiz sonuçlarına göre belirlenen adsorbanlara ait özgül yüzey alanı değerleri	39
Tablo 4.2. GA@Kt-P ve GA@Kt-PÇ biyosorbentleri kullanılarak gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan termodinamik parametreler	46
Tablo 4.4. MM'nin, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ biyosorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ait sözde birinci mertebeden, sözde ikinci mertebeden ve parçacık içi difüzyon modellerine göre hesaplanan kinetik parametreler	54

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, özellikle sanayi ve kimya sektörlerinde kullanılan çeşitli kimyasalların su kaynaklarına karışmasıyla ciddi boyutlara ulaşmıştır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar maddeler, ağır metaller ve organik kirleticiler gibi bileşenler, suların kirlenmesine neden olmakta ve etkili şekilde uzaklaştırılmaları önemli bir çevresel sorun oluşturmaktadır. Boyalar, azo, antrakinin, metin, karbonil, nitro ve aril metan gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapılardır (Hassaan ve El Nemr, 2017). Günümüzde yaygın olarak kullanılan boyar maddeler genellikle petrol türevi sentetik organik bileşiklerdir ve biyolojik olarak kolayca parçalanamadıkları için çevreye karşı dirençlidirler. 19. yüzyıldan itibaren bu boyaların toksik ve kanserojen etkileri fark edilerek, atık sulardan uzaklaştırılmalarına yönelik çalışmalara hız kazandırılmıştır (Singh ve Singh, 2014). Tüm olumsuz etkilerine rağmen sentetik boyalar, geniş renk yelpazesi, sürekli üretim imkânı ve uygulama kolaylığı nedeniyle hâlâ yaygın olarak kullanılmaktadır.

Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon, koagülasyon, ileri oksidasyon ve membran ayırma gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyon, özellikle organik ve inorganik tehlikeli maddelerin gideriminde en etkili ve ekonomik yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır (Kocaman, 2020a). Bu amaçla doğal kaynaklı, sürdürülebilir ve düşük maliyetli adsorbanlara olan ilgi artmaktadır. Bitkisel ve lignoselülozik atıklar, killeri, biyopolimerler, biyokompozitler ve biyokütle kaynaklı aktif karbonlar bu bağlamda sıklıkla araştırılmaktadır (Nghah ve diğ., 2008; Kocaman, 2020a). Son yıllarda, doğal kabuklar ve meyve çekirdeklerinden elde edilen karbonlar da boya giderimi çalışmalarında kullanılmıştır (Papadaki ve diğ., 2021; An ve diğ., 2022). Ancak aktif karbon üretimi maliyetli olup, geri kazanımı ve bertarafı zorluklar içermektedir (Senthil Kumar ve diğ., 2010). Bu nedenle, yerel olarak temin edilebilen, düşük maliyetli hatta sıfır maliyetli doğal atıkların doğrudan adsorban olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Ayrıca bu malzemelerin güvenli ve çevre dostu olması, sentetik adsorbanlara kıyasla daha avantajlı bir seçenek olmalarını sağlamaktadır (Uddin ve Nasar., 2020). Terminalia chebula (Malleswari ve diğ., 2022), badem, ceviz, kayısı (Kocaman, 2020a), kaju fıstığı (Senthil Kumar ve diğ., 2010), kiraz çekirdeği (Ewansiha ve Ekebafe, 2013), yer fıstığı (Gohoho ve diğ., 2022), antep fıstığı (Şentürk ve Alzein, 2020) ve Hindistan cevizi (Saritha ve

Chockalingam, 2017) gibi birçok tarımsal atık, boya içeren atık suların arıtımında başarılı adsorbanlar olarak rapor edilmiştir.

Zeytin, Türkiye için (özellikle Akdeniz havzası) ekonomik ve kültürel açıdan önemli bir tarım ürünüdür. Zeytin işleme süreci sonucunda ortaya çıkan zeytin küspesi (pirina) ve karasu, ciddi miktarda atık oluşturmaktadır. Zeytin küspesi; hayvan yemi, yakıt, gübre ve toprak düzenleyici gibi farklı alanlarda değerlendirilmektedir (Hatipoğlu, 2017; Karaca ve diğ., 2015; Alkhamis ve Kablan, 1999). Ayrıca pirinadan aktif karbon üretimi de literatürde yaygın olarak bildirilen uygulamalardan biridir (Zanzi ve diğ., 2002).

Kitosan (Kt), kitinden deasetilasyon yoluyla elde edilen bir amino polisakkarittir ve doğada bazı mantar türlerinde de bulunur (Sadiq ve diğ., 2021). Moleküler yapısındaki amin ($-NH_2$), hidroksil ($-OH$) ve N-asetil grupları sayesinde şelatlama yeteneği yüksektir ve bu özellikleri onu etkili bir adsorban haline getirir (Mokhtar ve diğ., 2020). Kitosan; biyoyumluluk, biyobozunurluk ve antibakteriyel özellikleri sayesinde birçok çevresel uygulamada tercih edilmektedir. Literatürde kitosanın saf halde (Dotto ve Pinto, 2011), selülozla modifiye edilerek (Qiao ve diğ., 2021) veya kompozit formda (Eltaweil ve diğ., 2022; 2024) kullanımıyla boya ve ağır metal giderimi üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak modifiye kitosan bazlı adsorbanların etkinliği; modifikasyon yöntemi, kullanılan kimyasallar ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağlıdır. Yaygın olarak tercih edilen bir yöntem çapraz bağlamadır (Saheed ve diğ., 2021).

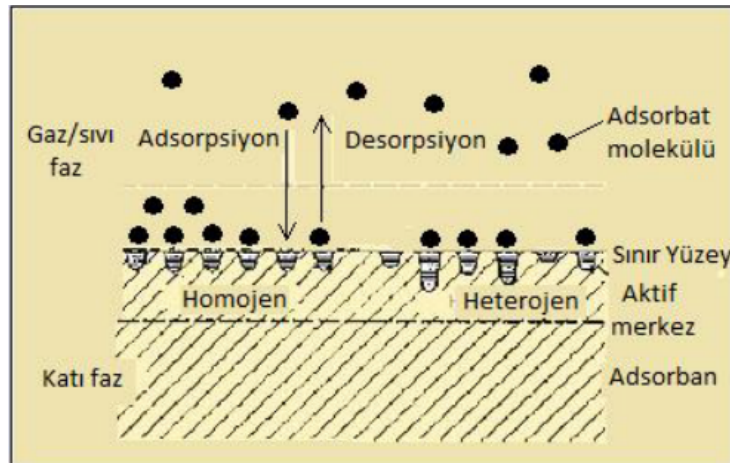
Bu tez çalışmasında, tarımsal bir atık olan pirina (Pr) ve pirina çarı (PÇ), çevre dostu ve düşük maliyetli biyosorban materyaller olarak değerlendirilmiştir. Ham lignoselülozik yapıya sahip bu malzemeler, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kitosan-glutaraldehit kaplama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Kitosan, yüksek afiniteye sahip amin ve hidroksil grupları sayesinde boyar maddelere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunarken; glutaraldehit, kitosan moleküllerini pirina yüzeyine sabitleyerek yapısal dayanımı ve kimyasal kararlılığı artıran etkili bir çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Bu modifikasyon sayesinde, Pr ve PÇ'nin aktif yüzey alanı ve fonksiyonel grup içeriği artırılmış, böylece adsorpsiyon etkinliği geliştirilmiştir. Elde edilen modifiye biyoadsorbanlar (GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ), yaygın olarak kullanılan bazik bir boyar madde olan metilen mavisinin (MM) sulu çözeltilerden gideriminde değerlendirilmiş; böylece hem atık biyokütlelerin katma değerli bir ürüne dönüştürülmesi hem de su kirliliğinin azaltılmasına yönelik sürdürülebilir bir çözüm önerilmiştir.

1.1. Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyon, bir maddenin gaz-katı veya sıvı-katı arayüzlerinde birikmesiyle gerçekleşen yüzey odaklı bir fiziksel süreçtir. Bu işlem, sıvı ya da gaz fazındaki kirleticilerin katı bir yüzey üzerinde tutulmasıyla tanımlanır ve özellikle su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Yagub ve diğ., 2014; Premkumar ve diğ., 2018).

Adsorpsiyon, katı yüzeylerdeki atom, molekül veya iyonların yüzey enerjileri ile ilişkili olarak, çözelti fazındaki moleküllerin yüzeye çekilmesiyle meydana gelir. Genel olarak, bir maddenin konsantrasyonunun katı yüzey üzerinde, çözeltideki konsantrasyonuna kıyasla artması şeklinde tanımlanır (Yang, 2003). Bu süreçte, yüzeye tutunan maddeye adsorbat, bu tutunmanın gerçekleştiği katı yüzeye ise adsorban adı verilir. Adsorbatın yüzeyden ayrılarak tekrar çözelti fazına geçmesi ise desorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorbanlar, genellikle yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip malzemeler olup, yüzeylerinde bulunan aktif merkezler aracılığıyla adsorbatları moleküller arası kuvvetlerle bağlar. Böylece, özellikle su ve hava kirliliğine neden olan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir rol oynarlar.



Şekil 1.1. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon (Yuana ve diğ., 2009)

Şekil 1.1’de sunulan diyagrama göre, iyonların veya moleküllerin katı fazdaki bir adsorbanın yüzeyinde yer alan aktif bölgelere tutunması “adsorpsiyon” olarak

tanımlanırken, bu tür tutunan bileşenlerin yüzeyden ayrılması işlemi “desorpsiyon” şeklinde ifade edilmektedir (Bozkaya, 2010).

Adsorpsiyon teknolojisi, endüstriyel süreçlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulamalar arasında; atıksu arıtımı, hava ve çeşitli gaz akımlarından nemin uzaklaştırılması, istenmeyen tat, koku ve renklerin elimine edilmesi ile organik kirleticilerin ve ağır metallerin ortamdan giderilmesi öne çıkmaktadır. Ayrıca, su buharının hava veya gaz karışımlarından ayrıştırılması, endüstriyel gaz karışımları içerisindeki CO₂ ve SO₂ gibi kirleticilerin tutulması, sıvı ortamlardaki istenmeyen kokuların ve renk veren bileşiklerin uzaklaştırılması ile organik çözücülerde çözünen suyun uzaklaştırılması da adsorpsiyonun uygulama alanlarına örnek olarak verilebilir.

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekildedir.

1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı bir adsorban yüzeyi ile adsorplanan türler arasında Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerin etkili olduğu bir yüzey tutunma sürecidir. Bu mekanizma kapsamında adsorpsiyon, tek katmanlı (monolayer) olabileceği gibi çok katmanlı (multilayer) bir yapıda da meydana gelebilir. Yüzeye bağlanan moleküllerin geri salınımı ise desorpsiyon olarak tanımlanır (Dinçer, 2007). Fiziksel adsorpsiyon, yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve kolayca tersinir olabilmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir (Onyancha ve diğ., 2008; Yuana ve diğ., 2009; Bozkaya, 2010).

1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan türler arasında kimyasal etkileşimlerin söz konusu olduğu bu süreçte, çoğunlukla iyonik ya da kovalent bağ oluşumu gözlemlenir. Bu bağlamda, yüzeye tutunma kalıcı nitelik gösterir ve genellikle tek katmanlı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1984). Bu tür adsorpsiyon süreçleri genellikle tek katmanlı ve geri dönüşsüz nitelikte gerçekleşir. Ayrıca, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşme hızı, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasına kıyasla daha yavaştır (Üstün, 2005). Kemisorpsiyonda tek katmanlı adsorpsiyon gözlenir ve yüksek

sıcaklıklar ve 80-240 kJ/mol arasında yüksek entalpi değeri gerektirmektedir (Soliman ve Moustafa, 2020).

Adsorpsiyon, adsorbatın yüzeyde tutunma kuvvetlerine göre kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri Tablo 1.1’de verilmektedir.

Tablo 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf bağlar ve çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir.	Adsorban ve adsorbat arasında kimyasal reaksiyon ve elektron alışverişi olur.
Etkileşim esas olarak moleküller arası Van der Waals kuvvetlerine dayanır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.
Tersinirdir. Rejenere edilip yeniden kullanılabilir.	Rejenere edilip tekrar kullanılabilirliği adsorbata göre değişir.
Etkileşim hızlıdır.	Etkileşim sıcaklığa bağlıdır.
Adsorpsiyon enerjisi düşüktür. Tek ve çift tabakalı olabilir.	Adsorpsiyon enerjisi yüksektir ve tek tabakalıdır.

1.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki iyonik yüklerle adsorptif taneciklerin zıt işaretli iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla etkileşime girmesi sonucu gerçekleşen bir mekanizmadır (Özüsoy, 2022).

1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bunlar arasında adsorbanın yüzey alanı, çözücü ve çözünenin kimyasal özellikleri, sıcaklık, pH değeri, adsorban dozu, temas süresi ve adsorpsiyon izotermi yer almaktadır.

1.2.1. Adsorban yüzey alanı

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın sahip olduğu yüzey alanının büyüklüğüyle paralel olarak artış gösterir. Çünkü geniş yüzey alanı, adsorbent ile temas eden yüzey miktarını artırarak adsorpsiyon etkinliğini yükseltir (Kayacan, 2007).

1.2.2. Çözünen ve çözücü özellikleri

Adsorpsiyonun etkinliği, çözünen ve çözücü maddeler arasındaki etkileşimlere bağlı olarak değişkenlik gösteren temel unsurlardan biridir. Genel olarak, bir bileşiğin çözücü içinde çözünürlüğü arttıkça, o bileşiğin adsorban yüzeyine tutunması zorlaşmaktadır. Bu durum, iyi çözünen bileşiklerin çözeltide daha kararlı kalması ve yüzeyle etkileşime girme eğilimlerinin azalmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, adsorban ve adsorbat arasındaki polarite uyumu da adsorpsiyon kapasitesini belirleyen temel etmenlerden biridir. Örneğin, polar karaktere sahip bir adsorban, benzer şekilde polar yapılı adsorbatları daha etkin şekilde adsorbe ederken; apolar maddelerin bu tür yüzeylere bağlanma eğilimi düşüktür (Şeker, 2002).

1.2.3. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon için önemli bir faktördür. Adsorpsiyonun termodinamik doğasına bağlı olarak ekzotermik veya endotermik olarak adsorpsiyon kapasitesi üzerinde artımlı veya azalıcı bir etkiye sahiptir. Ekzotermik adsorpsiyonlar için, sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesini azaltacaktır çünkü adsorbe ve adsorban arasındaki kuvvetler zayıflamaktadır. Aksine, endotermik adsorpsiyonlar için, adsorban üzerindeki aktif bölgeler ve büyük adsorbat moleküllerinin hareketliliği sıcaklıkla artar ve bu da daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin elde edilmesine yol açmaktadır (Rápó ve Tonk, 2021).

1.2.4. pH

İyonlaşma derecesi, yüzey yük yoğunluğu ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan çözeltinin pH'ı, adsorpsiyon işlemi için çok önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi, ortam pH değişimine göre değişir ve ayrıca adsorban ve adsorbatın özelliklerine de bağlıdır (Salleh ve diğ., 2011).

1.2.5. Adsorban miktarı

Adsorban miktarının artışı, adsorpsiyon kapasitesinde doğrudan bir artışa yol açar. Daha küçük partikül boyutlarına sahip adsorban kullanıldığında, yüzey alanı genişler ve gözenek sayısı yükselir; bu durum adsorpsiyon performansını olumlu yönde etkiler (Kılıç, 2009).

1.2.6. Temas süresi

Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi olarak tanımlanan bu parametre, karıştırma veya çalkalama işlemiyle adsorban ve adsorbat moleküllerinin karşılaşma sıklığının artırılması sonucu hızlanmaktadır. Bu sayede adsorpsiyon kinetiği olumlu yönde etkilenir (Bütün, 2006).

1.3. Doğal Adsorbanlar

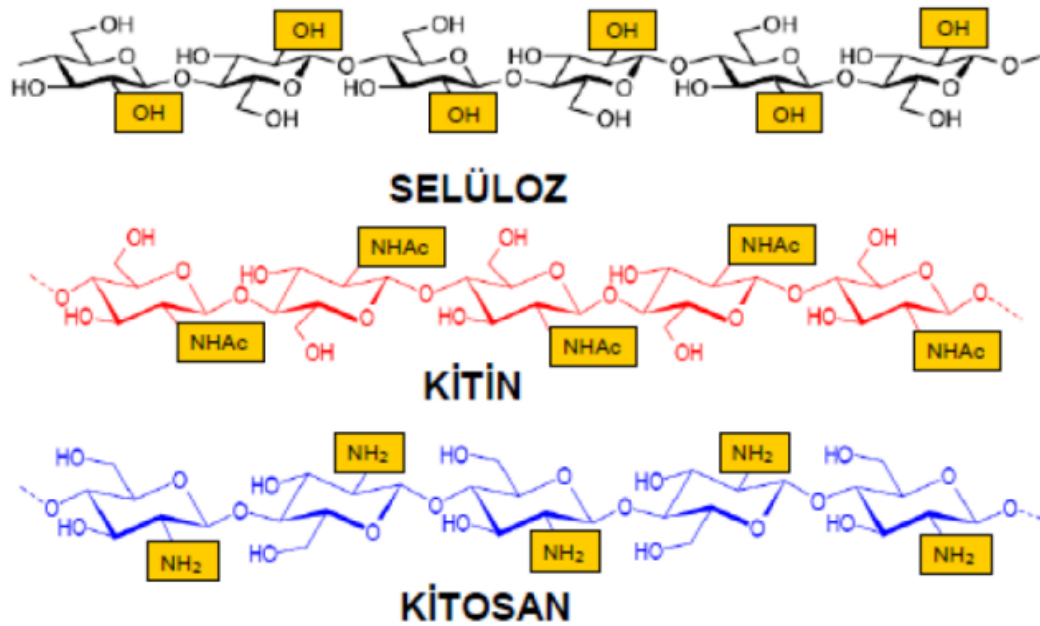
1.3.1. Kitosan

Kitosan, doğada en bol bulunan biyopolimerlerden biri olan kitinin alkali ortamda N-deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir (Özbelge, 1992). Kitin; ıstakoz, karides ve yengeç gibi kabuklu deniz canlılarının dış iskeletlerinden, çeşitli omurgasızlardan ve mantar türlerinden izole edilmektedir (Shahidi ve Arachchi Jeon, 1999). Kitosan üretimi, yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren bazik çözeltilerde kitin molekülünün deasetilasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Biyobozunur, biyoyumlu ve toksik olmayan yapısıyla ekonomik ve yaygın olarak üretilen kitosan, çevre dostu malzemeler arasında önemli bir yere sahiptir (Volesky ve Holan, 1995). Bu avantajları sayesinde özellikle ağır metal iyonlarını etkin şekilde bağlama kapasitesi, kitosanın atıksu arıtımında kullanılmasını mümkün kılmış ve çevre mühendisliği alanında araştırma yoğunluğunu artırmıştır.

Kitin ve kitosan, çözeltideki katyonların uzaklaştırılmasında doğal adsorbanlar olarak önemli işlev görmektedir. Özellikle kitosan, yapısındaki primer amin grupları sayesinde kitine kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve üstün çözünürlük özelliklerine sahiptir. Kitosanın güçlü hidrofilik karakteri, içerdiği çok sayıda hidroksil

grubuyla bağlantılıdır. Buna ek olarak, birincil amin gruplarının fazlalığı, metal iyonlarıyla şelat kompleksleri oluşturmaya olanak sağlar. Polimer zincirinin esnek yapısı, bu kompleksleşme esnasında uygun konformasyonları mümkün kılarak metal iyonlarının yüzeyde etkili bir şekilde tutulmasını destekler. Ancak, düşük pH değerine sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması sebebiyle kitosanın metal iyonu tutma kapasitesi azalır. Ayrıca, asidik ortamlarda kitosanın çözünürlüğü nedeniyle yapısal stabilite problemi ortaya çıkabilir; bu da doğrudan adsorban olarak kullanımını sınırlar. Bu dezavantajları gidermek için kitosan, genellikle kimyasal çapraz bağlama yöntemleri ile stabilize edilir. Bu yöntem, malzemenin çözünürlüğünü azaltırken kimyasal dayanıklılığını artırır. Çapraz bağlı kitosan bazlı adsorbanlar, metal iyonlarıyla kompleks oluşturmak üzere tasarlanmış özel reçinelere dönüştürülebilmektedir. Ayrıca, kitosan yapısına belirli ligandların kimyasal olarak bağlanması, spesifik metal iyonlarına karşı seçiciliği artırarak adsorpsiyon performansını iyileştirebilir. Kitosanın bazı özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Literatürde, modifiye edilmiş kitosan kullanılarak çeşitli ağır metal iyonlarının (örneğin Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+}) giderimi üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Elmas, 2014). Bu çalışmalar, kitosanın kimyasal yapısının uygun modifikasyonlarla geliştirilerek, atıksu arıtımında güçlü ve seçici bir adsorban haline getirilebileceğini ortaya koymaktadır. Şekil 1.2’de selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapılarına ilişkin gösterimlere yer verilmiştir.



Şekil 1.2. Selüloz ile kitin ve kitosanın moleküler düzeydeki yapısal formülleri (Inoue ve diğ., 1999)

Tablo 1.2. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri

Özellikler	Değer
Moleküler kütle	50 ila 2000 kilodalton aralığında
Deasetilasyon derecesi (DD)	%40 ile %100
Viskozite değeri	2000 mPa·s'nin altındadır
Su tutma kapasitesi	%450 ila %1150 aralığında
Yağ absorpsiyon kapasitesi	%314 ile %535 aralığında
Topak yoğunluğu (yığın yoğunluğu)	0,06–0,39 g/cm ³ aralığında
Görünüm (renk)	Mat sarı tonlarında
Suda çözünürlük	pH 6.5'in altındaki ortamlarda

1.3.2. Zeytin küspesi (Pirina)

Barışın simgesi olarak kabul edilen zeytin, hem ülkemizde hem de Akdeniz bölgesi ülkelerinde ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Zeytin, doğrudan tüketilebildiği gibi, işlenerek zeytinyağı üretiminde de kullanılmaktadır. Bu üretim süreci sonucunda ise zeytin küspesi (pirina) ve karasu gibi atık materyaller oluşmaktadır.

Dünya genelinde zeytin üretiminde Akdeniz ülkeleri büyük bir paya sahiptir. İspanya, Portekiz, İtalya, Tunus, Türkiye, Yunanistan ve Suriye gibi ülkeler, zeytinyağı üretiminde önemli konumda bulunmaktadır. Türkiye’de ise zeytin yetiştiriciliği özellikle Ege, Akdeniz, Marmara ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Zeytinyağı üretimi ise genellikle zeytinlerin yetiştirildiği bu bölgelerde yapılmaktadır (Evcil, 2022).

Türkiye’de biyokütle kaynağı olarak değerlendirilen zeytin küspesi, yüksek yağ içeriği nedeniyle önemli bir potansiyele sahiptir. Ortalama olarak, 100 kg zeytinden 20-25 kg zeytinyağı üretilirken, 40-45 kg yaş pirina ortaya çıkmakta ve yaklaşık 25-30 kg karasu atık olarak açığa çıkmaktadır (Hatipoğlu, 2017).

Zeytinyağı üretim sürecinde ortaya çıkan zeytin küspesi (pirina) bileşiminde, yağ oranı genellikle %2 ila %12 arasında değişmektedir. Tablo 1.3’te pirinanın bileşimi gösterilmektedir.

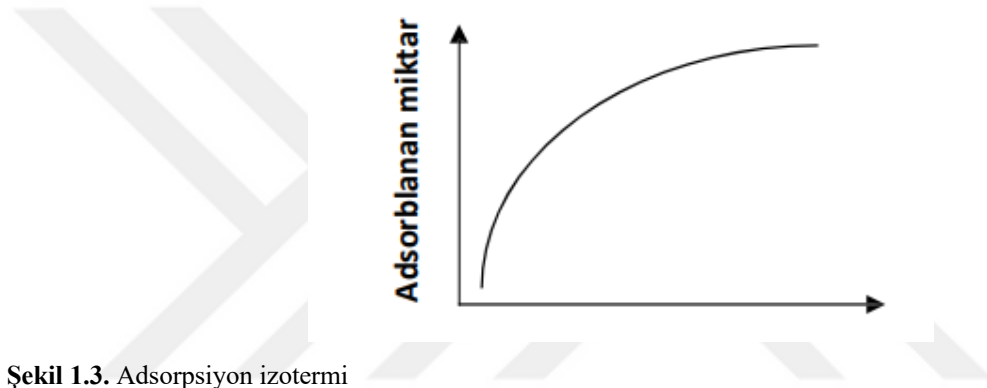
Tablo 1.3. Pirinanın yapısında bulunan bileşikler

Parametreler	Miktar Aralığı
Nem içeriği (%)	55,6-74,5
Suda ölçülen pH değeri (suda)	4,86-6,64
Elektriksel iletkenlik değeri (dSm ⁻¹)	0,88-4,76
Organik madde miktarı (gKg ⁻¹)	848,9-976
Lignin içeriği (gKg ⁻¹)	323-556,5
Selüloz miktarı (gKg ⁻¹)	140,2-249
Hemiselüloz içeriği (gKg ⁻¹)	273-415,8
Toplam organik karbon (gKg ⁻¹)	495-539,2
Toplam azot değeri (gKg ⁻¹)	7-18,4
C/N oranı	28,2-72,9
Toplam yağ miktarı (gKg ⁻¹)	77,5-194,6
Suda çözünebilir karbonhidratlar (gKg ⁻¹)	12,9-164
Suda çözünebilir fenoller (gKg ⁻¹)	6,2-23,9
Fosfor içeriği (gKg ⁻¹)	0,7-2,2
Potasyum miktarı (gKg ⁻¹)	7,7-29,7
Kalsiyum içeriği (gKg ⁻¹)	1,7-9,2
Magnezyum miktarı (gKg ⁻¹)	0,7-3,8
Sodyum değeri (gKg ⁻¹)	0,5-1,6
Demir içeriği (gKg ⁻¹)	78-1462
Bakır miktarı (gKg ⁻¹)	12-29
Mangan içeriği (gKg ⁻¹)	5-39
Çinko miktarı (gKg ⁻¹)	10-37

Zeytin küspesinin kullanım alanı oldukça fazladır. İçerdiği yüksek besin değerinden dolayı hayvan yemi, enerji üretimi için yakıt, toprağın güçlendirilmesi ve bahçe bitkilerin gelişimi için gübre olarak kullanılmaktadır (Hatipoğlu, 2017; Karaca ve diğ., 2015; Alkhamis ve Kablan, 1999). Pirinadan aktif karbon elde edilmesi çok yaygın bir yöntemdir (Zanzi ve diğ., 2002). Son yıllarda mangal kömürü olarak kullanımı da söz konusudur.

1.4. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Bir katı yüzey tarafından tutulan akışkan madde miktarı; hem adsorbanın hem de adsorbatın kimyasal ve fiziksel özelliklerine, adsorbanın yüzey morfolojisine, adsorbatın başlangıç derişimine, ayrıca işlem sıcaklığı ve basıncı gibi çevresel parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu adsorpsiyon süreçlerinin nicel değerlendirilmesi genellikle adsorpsiyon izotermi aracılığıyla yapılır. Sabit bir sıcaklık altında, belirli miktardaki adsorbanın yüzeyine tutunan maddenin denge çözeltisi konsantrasyonu (veya gaz sistemlerinde denge basıncı) ile gösterdiği ilişkiye "adsorpsiyon izotermi" denir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon süreci dengeye ulaştığında, adsorbanın birim kütlesi tarafından tutulan madde miktarı, sıcaklık, konsantrasyon, basınç veya denge basıncına bağlı olarak değişir. Sıcaklığın sabit olduğu durumlarda bu ilişki aşağıdaki (1.1) numaralı denklemle ifade edilir;

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

q_e = Adsorbanın birim gramı başına tutulan madde miktarı (mg/g veya mol/g cinsinden).

C_o = Başlangıçta çözeltide bulunan adsorplanacak maddenin konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

C_e = Adsorpsiyon tamamlandığında çözeltide kalan madde derişimi, yani denge konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

V = Kullanılan çözeltinin toplam hacmi (litre).

m = Adsorbanın toplam kütlesi (gram olarak)

Adsorpsiyon izotermelerini açıklamak için çeşitli matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bunların arasında Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin ve BET izotermi yer almaktadır.

1.4.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından tanımlanmış olup, adsorpsiyonun sadece yüzeyde tek bir moleküler tabaka oluşturması temelinde gerçekleştiğini varsayar. Bu model, adsorban yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin eşit enerjiye sahip olduğunu ve adsorpsiyonun yalnızca belirli, sınırlı sayıda bu bölgelere gerçekleştiğini kabul eder. Ayrıca, yüzeyde adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadığı varsayılmaktadır.

Langmuir izoterminde, düşük derişimlerde adsorpsiyon miktarı adsorbatın başlangıç derişimiyle doğru orantılı olarak artar. Ancak yüzeydeki tüm aktif bölgeler dolduğunda, yani doygunluğa ulaşıldığında, adsorpsiyon kapasitesi sabitlenir ve adsorban yüzeyinde tek tabakalı bir yapı oluşur (Özüsoy, 2022). Bu modele göre adsorpsiyon davranışı, aşağıdaki Langmuir izoterm denklemi ile matematiksel olarak ifade edilir (Denklem 1.2):

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

q_e = Denge durumunda, bir gram adsorbanın yüzeyinde tutulan adsorbat miktarı (mg/g)

q_m = Adsorbanın taşıyabileceği maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e = Denge anındaki çözelti içindeki adsorbat derişimi (mg/L)

K_L = Langmuir denge sabiti (L/mg ya da L/mol), adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin kuvvetini belirtir (Langmuir, 1916).

Langmuir izoterminin karakteristiklerini değerlendirmek amacıyla boyutsuz bir ayırma faktörü olan R_L kullanılır. Bu parametre, adsorpsiyon sürecinin uygunluğunu analiz etmekte kullanılır. Eğer R_L değeri 0 ile 1 arasında bir aralıkta yer alıyorsa, bu durum

Langmuir modelinin ilgili sistem için geçerli olduğunu ve adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir (Denklem 1.3).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \quad (1.3)$$

R_L = Boyutsuz ayırma faktörü

K_L =Langmuir denge sabiti (L/mg ya da L/mol cinsinden)

C_o = Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

Denklem uygun biçimde düzenlenip doğrusal forma dönüştürüldüğünde grafiksel analizle değerlendirilebilir; elde edilen doğrunun eğimi üzerinden q_m , kesişim noktasından ise K_L sabiti belirlenebilir.

1.4.2. Freundlich izoterm modeli

Alman bilim insanı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiş bir izotermdir. Temiz ve homojen olmayan adsorpsiyonlar için türetilmiş bir denklemdir.

Freundlich izoterm denklemleri (Denklem 1.4);

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n \log C_e} \quad (1.4)$$

q_e = Denge durumunda adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge çözeltisindeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

K_f = AdFreundlich sabiti; adsorpsiyon kapasitesi

n = Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsü olup, yüzey heterojenliğini gösterir (Freundlich, 1906).

Bu denklem logaritmik forma dönüştürülüp grafik üzerinde incelendiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini, y-kesişim noktası ise K_f sabitini belirlemede kullanılabilir.

1.4.3. Temkin izoterm modeli

Temkin modeli, adsorplanan moleküllerin yüzeye tutunmaları sırasında gerçekleşen enerji değişimlerini dikkate alarak geliştirilmiş olup, adsorpsiyon enerjisinin yüzey kaplamasıyla birlikte doğrusal biçimde azaldığını varsayar. Bu modele ait matematiksel ifade aşağıda sunulmuştur (Denklem 1.5):

$$q_e = \frac{(RT)}{B_T \ln(K_T C_e)} \quad (1.5)$$

K_T, B_T = Temkin izoterm modeline ait sabitlerdir (birimi genellikle L/mmol)

R = Evrensel gaz sabiti (birimi J/mol·K)

T = Mutlak sıcaklık, Kelvin (K) cinsinden ifade edilir.

C_e = Denge anında çözeltide kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mg/L) (Aharoni ve Sparks, 1991).

1.4.4. Dubinin ve Radushkevich izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli, adsorbanın mikrogözenekli yapısının adsorpsiyon üzerindeki etkilerini analiz etmekte kullanılan ve aynı zamanda sürecin mekanizması hakkında fikir veren bir yaklaşımdır (Sampranpiboon ve diğ., 2014). Bu model, adsorpsiyonun türünün –fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu– ve adsorpsiyon enerjisinin büyüklüğünün belirlenmesinde yararlıdır. D–R izotermi, Langmuir modelinin aksine adsorban yüzeyinin homojen olduğunu varsaymaz; yani adsorpsiyonun yüzey üzerindeki aktif bölgelerde eşit enerjiyle gerçekleştiğini kabul etmez (Edet ve Ifelebuegu, 2020).

Modelin doğrusal formu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\ln q_e = \ln QD - BD + [RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)]^2 \quad (1.6)$$

Burada:

q_e (mol/g): Denge anındaki birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı

QD (mol/g): Maksimum teorik adsorpsiyon kapasitesi

BD (mol²/kJ²): D–R izoterm sabiti, adsorpsiyon enerjisi ile ilişkilidir

ε : Polanyi potansiyelidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

C_e : Denge çözeltisi konsantrasyonu (mol/L)

R: Evrensel gaz sabiti (kJ/mol·K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Adsorpsiyon sürecinde bir mol adsorbatın çözeltilen adsorban yüzeyine aktarımı için gerekli ortalama serbest enerji E, aşağıdaki denklemle hesaplanır (Denklem 1.7):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2BD}} \quad (1.7)$$

Burada E (kJ/mol), adsorpsiyonun karakterini belirlemede kullanılır:

- Fiziksel adsorpsiyon, 8 kJ/mol'den düşük enerji değerlerinde gerçekleşir
- Enerji 8 ile 16 kJ/mol arasında olduğunda, iyon değişimi mekanizması söz konusudur
- 16 kJ/mol'ün üzerindeki enerji değerleri ise kimyasal adsorpsiyon yani kemisorpsiyon olarak yorumlanmaktadır.

Bu izoterm, özellikle adsorbanın gözenekli yapısına sahip olduğu ve heterojen yüzey etkileşimlerinin gözlemlendiği durumlarda faydalı bilgiler sunar.

1.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun kinetik analizinde, kimyasal reaksiyonların yanı sıra difüzyon ve kütle transfer katsayısı gibi faktörler de ayrıntılı olarak ele alınmakta ve sürecin kontrol mekanizmaları bu doğrultuda incelenmektedir. Boyar maddelerin farklı adsorban malzemeler üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, sistemin en uygun çalışma koşullarının seçilebilmesi açısından temel bir adımdır. Kinetik incelemeler, çözünen maddenin adsorban tarafından ne hızda alındığını ve bu hızın, adsorbanın çözelti arayüzünde kalma süresini nasıl etkilediğini ortaya koyar. Adsorpsiyon hızı, sistem tasarımında kritik bir faktör olup, bu hız kinetik modeller aracılığıyla hesaplanabilir. Bu bağlamda, çalışmada katyonik yapıdaki boyar maddenin iki farklı adsorban yüzeylerindeki adsorpsiyon kinetiği; farklı kinetik modeller temel alınarak analiz edilmiştir.

1.5.1. Sözde birinci mertebeden kinetik modeli

Sözde birinci mertebeden kinetik model; adsorplama kapasitesindeki zamana bağlı oluşan değişimi incelemektedir (Lagergren, 1898). Sözde birinci mertebeden kinetik modeli integrasyonun doğrusal hale getirilmiş denklemi aşağıda verilmiştir (Denklem 1.8):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ads} t \quad (1.8)$$

Bu eşitliklerde;

q_e = Denge anında birim adsorban başına toplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

q_t = Adsorpsiyonun herhangi bir anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

k_{ads} = Hız sabiti (dk^{-1})

t = Temas süresi (dk)

$\ln(q_e - q_t)$ ve t arasında çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti k_{ads} , grafiğin kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanmaktadır.

1.5.2. Sözde ikinci mertebeden kinetik modeli

Ho ve McKay (1999) tarafından oluşturulan bu model, adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimini tanımlamaktadır. Sözde ikinci mertebeden kinetik modele ait matematiksel formülasyon aşağıda sunulmuştur. (Denklem 1.9):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads2}(q_e - q_t)^2 \quad (1.9)$$

Denklem 1.10'da, $t=0$ anında $q_t=0$ ve $t=t$ anında $q_t=q_t$ koşullarıyla entegrasyon sonucu elde edilen matematiksel ifade aşağıda verilmiştir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads2}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.10)$$

İkinci mertebeden hız sabitleri, aşağıdaki denklemle verilen ilk asorpsiyon hızını hesaplamak için kullanılmıştır (Denklem 1.11):

$$h = k_{ads2} q_e^2 \quad (1.11)$$

$$k_{ads2} = \text{Hız sabiti (dk}^{-1}\text{)}$$

k_{ads2} ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t ve t değişkenlerinin grafik üzerinde çizimi sonucunda, kesişim noktası ve eğim kullanılarak belirlenir.

1.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Weber ve Morris (1963) tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli Denklem 1.12 ile ifade edilmektedir.

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + c \quad (1.12)$$

k_i = Tanecik içi difüzyon hız sabiti olup, birim olarak $\text{mg/g} \cdot \text{dakika}^{1/2}$ birimiyle ölçülür ve adsorpsiyon hızının iç difüzyon sürecindeki rolünü belirtir

C = Adsorban ile adsorbat arasındaki sınır tabakasının kalınlığını temsil eder ve bu parametre, difüzyon sürecinin başlangıcındaki dış direnç faktörünü belirtir

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı oluşturduğu grafiğin eğimi hız sabitini, kesim noktası ise C değerini göstermektedir.

1.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işlemleri, yalnızca kinetik olarak değil, aynı zamanda termodinamik açıdan da değerlendirilerek süreç hakkında daha kapsamlı bilgi elde edilmesini sağlar. Termodinamik analizler, adsorpsiyonun kendiliğindenliği, ısı değişimi karakteri (ekzotermik veya endotermik) ve sistem düzeni üzerindeki etkisini ortaya koyar. Bu analizler, özellikle adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin türünü ve enerjisini anlamada kritik rol oynar. Sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar, elde edilen denge verileriyle birlikte üç temel termodinamik parametrenin hesaplanmasına olanak tanır: Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon termodinamiğinin temel parametreleridir. ΔG° negatif değer aldığında

adsorpsiyonun spontan gerçekleştiği anlaşılırken, ΔH° adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) veya endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) doğasını ortaya koyar. Entropi değişimi (ΔS°) ise sistemin mikroskobik düzensizliğinde meydana gelen değişiklikleri yansıtarak, adsorban-adsorbat arayüzündeki moleküler düzenin artış veya azalışını gösterir.

Genel olarak, negatif ΔG° değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu, negatif ΔH° değerleri ise ısı açığa çıkaran (ekzotermik) bir adsorpsiyon mekanizmasını işaret eder. Eğer ΔS° değeri negatifse, bu durum sistemin daha düzenli hale geldiğini ve adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunmasıyla sistem entropisinin azaldığını gösterir. Bu tür termodinamik veriler, yalnızca adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini değil, aynı zamanda hangi mekanizma ile gerçekleştiğini anlamaya da olanak tanır. Bu nedenle, adsorpsiyon proseslerinin termodinamik analizi, yeni geliştirilen adsorbanların performanslarının değerlendirilmesinde ve uygun işletme koşullarının belirlenmesinde önemli bir bilimsel temeldir (Acemioğlu, 2004). Gibbs serbest enerji değişimi Denklem 1.13 ile açıklanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.13)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol·K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti (q_e/C_e oranı genellikle)

Standart entalpi ve entropi değişimleri, Van't Hoff denklemi aracılığıyla tanımlanmaktadır. (Denklem 1.14)

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.14)$$

ΔH° = Standart entalpi değişimi

ΔS° = Adsorpsiyonun standart entropi değişimi

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol·K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

$\ln K_c$ ile $1/T$ arasındaki grafik çizildiğinde, eğimden ΔH° , ve y-kesişiminden ΔS° değerleri elde edilmektedir.

Adsorpsiyonun denge sabiti (K), Denklem 1.15 yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (1.15)$$

C_{ads} = Denge durumunda adsorban yüzeyinde tutulan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge sağlandığında çözelti içindeki boyar madde derişimi (mg/L)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pirina ile yapılan çalışmalar

Günümüzde endüstriyel kaynaklı su kirliliği, hem insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmakta hem de doğal ekosistemlerin bütünlüğünü bozmaktadır. Küresel ölçekte artan tüketim talebi, boyar maddelerin kullanımında da önemli bir artışa neden olmuş ve bu maddeler çevresel kirleticiler arasında ön sıralarda yer almaya başlamıştır. Bu problemi gidermek amacıyla, fizikokimyasal tekniklerden biri olan adsorpsiyon, atık suyun temizlenmesinde etkili ve çevreye duyarlı bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Zeytin posası (pirina) ve türevlerinin çevre dostu, düşük maliyetli ve etkili adsorbanlar olarak atık su arıtımında kullanımı üzerine yapılan araştırmalar, son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmalar, zeytin endüstrisinden kaynaklanan tarımsal atıkların değerlendirilerek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ve su kirliliğinin azaltılması açısından önemli katkılar sağlamaktadır.

Bu bağlamda Hassani ve diğ. (2024), zeytinyağı üretimi sonrası ortaya çıkan zeytin posası (OOP) kaynaklı biyobazlı bir adsorban kullanarak, tekstil endüstrisinde yaygın olarak bulunan katyonik bir boya olan metilen mavisinin (MM) giderimi üzerine kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. MM'nin uzaklaştırılmasında pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi farklı fizikokimyasal faktörlerin etkileri kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Kinetik değerlendirme sonucunda adsorpsiyon dengesine yaklaşık 200 dakika içerisinde ulaşıldığı ve sürecin sözde ikinci mertebeye kinetik model ile en iyi şekilde temsil edildiği belirlenmiştir. Optimum koşullarda, 450 mg/L'lik OOP konsantrasyonu ile %93'e varan (yaklaşık 428 mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin boyar madde ile adsorban arasında baskın elektrostatik etkileşimlere dayalı olarak gerçekleştiğini ve tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir. Termodinamik analiz ise sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik nitelikte olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, yalnızca metilen mavisi gibi zararlı boyar maddelerin gideriminde etkili bir yöntem sunmakla kalmayıp, aynı zamanda çevresel riske sahip bir tarımsal atık olan zeytin posasının katma

değerli bir adsorbana dönüştürülerek sürdürülebilir çevre teknolojilerine entegre edilmesi açısından da önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu yaklaşım, sentetik adsorbanlara yönelik ekolojik bir alternatif geliştirilmesi yönünde umut verici bir adımdır.

Akar ve diğ. (2009), reaktif tekstil boyası RR198'in hem sentetik hem de gerçek atık sulardan temizlenmesinde zeytin posasını biyosorbent olarak değerlendirmiştir. Çalışmada pH, biyosorbent dozu, temas süresi, sıcaklık ve iyonik güç gibi operasyonel faktörlerin etkileri detaylı şekilde araştırılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, pH 2, 3,0 g/L biyosorbent miktarı ve 40 dakika temas süresinde gözlenmiştir. Kinetik analizler, verilerin sözde ikinci mertebeden kinetik modele iyi uyduğunu göstermiştir. İzoterm çalışmaları, biyosorpsiyonun homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini belirten Langmuir modeline uyum sağlamıştır. Termodinamik incelemeler ise adsorpsiyonun spontane ve endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir.

Pengthamkeerati ve diğ. (2008) tarafından, zeytin posasının yanması sonucu oluşan zeytin posası kazan külü (OPBA) atık su arıtımında potansiyel adsorban olarak değerlendirilmiştir. Marracki ve diğ. (2017) ise, kimyasal olarak aktive edilmiş mezogözenekli OPBA (A-OPBA) üretmiş ve bu malzemenin Asit Mavisi 29 (AB 29) ve Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonundaki etkinliğini incelemiştir. 800 °C'de K₂CO₃ ile aktive edilen A-OPBA'nın 149,11 mg/g'a kadar MM adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, Langmuir izotermine uyum sağladığı ve sürecin sözde ikinci mertebe kinetik modele göre ilerlediği belirtilmiştir.

Baccar ve diğ. (2010), Tunus'ta zeytin atığı keklerinden elde edilen aktif karbon ile Lanaset Grey G boyasının giderimi üzerine çalışmış ve 108,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile ticari aktif karbonlara kıyasla yüksek performans gösterdiğini bildirmiştir. Sürecin yalancı birinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu, parçacık içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olmadığı ancak sürece katkı sağladığı belirlenmiştir.

Rizzi ve diğ. (2019), zeytin posası ve kitosan karışımıyla hazırlanan filmlerin tetrasiklinin giderimi için kullanılabilirliğini araştırmıştır. Adsorpsiyon verimliliğinin pH 8'de maksimuma ulaştığı ve MgCl₂ çözeltisiyle başarılı desorpsiyon sağlandığı belirtilmiştir. Süreç, pozitif ΔH° ve ΔS° ile endotermik ve kendiliğinden olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon/desorpsiyon döngülerinin tekrar kullanılabilirliği desteklediği vurgulanmıştır.

Alouiz ve diğ. (2024), zeytin posasından elde edilen aktif karbonun MM giderimindeki performansını incelemiş ve Langmuir izotermi ile sözde ikinci mertebe kinetik modele yüksek uyum sağlandığını göstermiştir. Adsorpsiyon süreci endotermik ve kendiliğinden olarak tanımlanmıştır.

Rizzi ve diğ. (2017), Disperse Blue 73 boyasının zeytin posası ile giderimi üzerine yaptıkları çalışmada %100'e varan adsorpsiyon ve %80'e varan desorpsiyon verimliliği elde etmişlerdir. Süreç sözde ikinci mertebe kinetik modele uyum göstermiş ve desorpsiyonun asetik asitle etkili şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir.

Malkoç ve arkadaşları (2006), zeytinyağı fabrikası atık posasını (WPOOF) Cr(VI) giderimi için sabit yatak kolon sisteminde kullanmıştır. En iyi sonuçlar pH 2,0'de alınmış ve sürecin Adams-Bohart modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Termodinamik analizler ise adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik bir reaksiyon olduğunu ortaya koymuştur.

Khalid ve diğ. (2021), zeytin posasını kullanarak Kongo Kırmızısı (CR) ve Metil Turuncusu (MO) boyalarının giderimini incelemiş, %100 adsorpsiyon verimliliği ve Freundlich izoterm uyumu gözlemlenmiştir. Sürecin fiziko-kimyasal karakterde olduğu ve düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında daha yüksek verim elde edildiği belirlenmiştir.

Abdoul-Latif ve diğ. (2023), zeytin değirmeni atık suyundaki toplam fenollerin giderimi amacıyla zeytin posasından elde edilen OPR ve OPB malzemelerini değerlendirmiştir. OPB için 66,67 mg/g maksimum kapasite elde edilirken, %70 etanol ile kısmi rejenerasyon sağlanmış ve çevre dostu, sürdürülebilir bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Kalıpçı (2016), ham zeytin posası (ROP) ve modifiye zeytin posası (MOP) ile MM giderimini araştırmış ve her iki adsorbanın da Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu, MOP'un daha yüksek kapasiteye sahip olduğunu bildirmiştir.

Al Ghouti ve arkadaşları (2020), siyah ve yeşil zeytin çekirdeklerinin MM giderimindeki etkinliğini karşılaştırmış; yeşil çekirdeklerin %80,2 ile daha yüksek verim sağladığını ve sürecin endotermik, kendiliğinden ve tekrar kullanılabilir nitelikte olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmalar, zeytin posası ve türevlerinin, tekstil boyaları ve diğer organik kirleticilerin giderimi için sürdürülebilir, ekonomik ve çevre dostu adsorbanlar olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

2.2. Kitosan ile yapılan çalışmalar

Zeytin posası ve türevlerinin çevre dostu, düşük maliyetli ve etkili adsorbanlar olarak atık su arıtımında kullanımı üzerine yapılan araştırmalar, son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmalar, zeytin endüstrisinden kaynaklanan tarımsal atıkların değerlendirilerek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ve su kirliliğinin azaltılması açısından önemli katkılar sağlamaktadır.

Bununla birlikte, kitosan gibi doğada bol bulunan biyopolimerlerin de atık su arıtımında kullanımı oldukça yaygındır. Kitosan, düşük maliyetli, biyobozunur ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle çeşitli boya ların gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılmaktadır. Dotto ve Pinto (2011), karides atıklarından elde edilen kitosan tozunun Asit Mavisi 9 ve Gıda Sarısı 3 boya larının sulu çözeltiden adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, pH ve karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir. Piccin ve arkadaşları (2009) ise kitosan kaplı karides atıklarının FD&C Red No. 40 boyasının gideriminde başarılı olduğunu ve adsorpsiyonun pH, partikül boyutu ve deasetilasyon derecesine bağlı olduğunu raporlamışlardır

Saha ve diğ. (2010), metil turuncu boyasının kitosan pulları ile giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, en yüksek kapasitenin pH 4'te elde edildiğini ve adsorpsiyonun pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklıktan etkilendiğini belirtmişlerdir. Mahmoodi ve arkadaşları (2011), ham kitosan kullanarak Doğrudan Kırmızı 23 ve Asit Yeşil 25 boya larının gideriminde sırasıyla 155 mg/g ve 178 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Dotto ve Pinto (2011), karıştırma hızının artmasının film ve partikül içi yayılımı kolaylaştırarak adsorpsiyon verimini %50-%60 oranında artırdığını raporlamışlardır.

Li ve Ding (2011), farklı deasetilasyon derecelerine sahip kitosan pullarının Reaktif Siyah M-2R gideriminde etkili olduğunu ve %66 DD'li kitosanın 25°C'de 146 mg/g kapasiteye ulaştığını bildirmiştir. İkb al ve diğ. (2011), Reaktif Kırmızı 3 ve Doğrudan Kahverengi 95 boya larının gideriminde, sıcaklığın artmasının adsorpsiyon kapasitesini azalttığını gözlemlemişlerdir. Hadi (2013), balık kabuklarından elde edilen kitosan ile metil portakal boyasının %80,6 oranında giderilebildiğini ve en yüksek verimin pH 2'de elde edildiğini açıklamıştır.

Kitosanın kimyasal olarak modifiye edilmesiyle adsorpsiyon kapasitesi daha da artırılabilir. ECH (epiklorohidrin), amin gruplarını koruyarak kitosanla daha

kararlı yapılar oluşturan bir çapraz bağlayıcıdır (Kyaw ve diğ., 2011). Li ve diğ. (2013), ECH ile çapraz bağlanmış kitosanın Kongo Kırmızısı gideriminde modifiye edilmemiş kitosandan daha etkili olduğunu göstermiştir. Singha ve diğ. (2009), polimetilmetakrilat ile modifiye kitosanın geniş bir pH aralığında suda çözünmeden çalışabildiğini ve Procion Yellow MX, Remazol Brilliant Violet ile Reactive Blue H5G gibi azo boyaların gideriminde yüksek performans sergilediğini bildirmiştir.

Soydal ve diğ. (2024) tarafından yapılan çalışmada, şeftali çekirdeği kabuklarının (PKSh), kitosan ile kaplanarak ve ardından sitrik asit (CA) veya glutaraldehit (GA) kullanılarak çapraz bağlanmasıyla elde edilen biyoadsorbanların, metilen mavisi (MM) boya giderimi üzerine etkileri kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Modifiye edilen adsorbanların karakterizasyonu FTIR, SEM, BET ve partikül boyutu analizleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R), kinetik ve termodinamik parametreler kullanılarak değerlendirilmiş; CA ile çapraz bağlanmış kitosan-PKSh (CA@CTS-PKSh), 227,27 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile en etkili adsorban olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreci fiziksel, ekzotermik ve kendiliğinden olarak tanımlanmış; ayrıca adsorbanın 7 döngüye kadar yeniden kullanılabilir olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma, meyve suyu endüstrisi atıklarının çevre dostu bir şekilde değerlendirilerek etkili boyar madde giderimi sağlanabileceğini ortaya koymaktadır.

Bu bulgular, kitosanın hem doğal haliyle hem de modifiye edilerek çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyonunda etkili, çevre dostu bir adsorban olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasında, zeytin endüstrisinin bir yan ürünü olan pirina ve pirina çar atıkları, çevre dostu ve düşük maliyetli biyosorbentler olarak değerlendirilmiş; bu lignoselülozik malzemeler kitosan ve glutaraldehit ile modifiye edilerek metilen mavisi boya giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Literatürde kayısı çekirdeği kabuğu gibi çeşitli tarımsal atıkların modifiye edilerek boyar madde gideriminde kullanıldığı bilinmekle birlikte, pirina ve türevlerinin bu tür modifikasyonlarla değerlendirilmesine dair çalışmalar sınırlıdır. Bu bağlamda, bu çalışmanın özgünlüğü; yaygın ve atıl durumdaki bir tarımsal atık olan zeytin posasının glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan kaplamasıyla modifiye edilerek, MM gideriminde kullanılmasına yönelik detaylı kinetik, izoterm, termodinamik ve geri kazanım analizlerini içermesidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, pirina (Pr) ve pirina çarının (PÇ) kitosan ile modifikasyonu, glutaraldehit ile çapraz bağlama işlemleri, adsorpsiyon işlemleri, karakterizasyon için yapılan analiz ve testler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmada kullanılan zeytin küspesi atığı (pirina) ege bölgesinden temin edilmiştir. Pirina önce öğütülmüş, ardından da elenerek ($\leq 53 \mu\text{m}$) modifikasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Pirinadan piroliz yöntemi kullanılarak pirina çarı elde edilmiştir. Pr ve PÇ'nin yüzeyleri kitosan ile kaplanıp glutaraldehit ile çapraz bağlandıktan sonra katyonik boya gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bazik bir boyar madde olan metilen maviside (MM) adsorbat olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneyde kullanılan malzemeler

Kullanılan bileşen	Kimyasal yapısı	Fiziksel özelliği	Temin edildiği firma
Etanoik asit	CH_3COOH	Likit	Sigma
Metilen mavisi	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SCl}$	Toz Halde	Sigma
Kitosan	$\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{N}_9\text{O}_{39}$	Katı	Sigma
Hidroklorik asit	HCl	Sıvı	Sigma
Sodyum hidroksit	NaOH	Katı	Sigma
Glutaraldehit	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Sıvı	Sigma
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Sıvı	Sigma

Metilen mavisi (MM), çeşitli boyama süreçlerinde yaygın olarak kullanılan heterosiklik aromatik bir organik bileşiktir. Bu tür bileşiklerin çevrede birikimi, hem ekosistem hem de insan sağlığı açısından ciddi riskler teşkil etmektedir. Bu çalışma, kitosan kaplı Pr ve PÇ materyallerinin metilen mavisine karşı adsorpsiyon performansını incelemeyi amaçlamaktadır.

3.2. Çalışmalarda yararlanılan analitik ve deneysel donanımlar

Çalışmalarda yararlanılan analitik, deneysel donanımlar ve işlevleri Tablo 3.2’te verilmiştir.

Tablo 3.2. Çalışmalarda yararlanılan analitik ve deneysel donanımlar

Kullanılan Ekipmanlar	Cihazların Fonksiyonları
pH Metre	Sulu ortamlarda asitlik veya bazlık derecesinin ölçülmesi
Parçalayıcı / Öğütücü	Katı malzemelerin ince taneli hâle getirilmesi
Mikro hassasiyetli terazi	Maddelerin 0,0001 g hassasiyetle tartılması
Manyetik karıştırıcı	Karıştırma
Çalkalamalı sıcak su banyosu	Kontrollü sıcaklıkta numunelerin çalkalanması
UV-Görünür bölge spektrofotometresi	Renkli bileşiklerin derişimlerinin belirlenmesi
FTIR (Kızılötesi Spektroskopisi)	Moleküler yapıların ve fonksiyonel grupların tanımlanması
FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)	Numune yüzey özelliklerinin mikroskobik düzeyde incelenmesi
EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)	Yüzeydeki elementlerin tür ve miktar analizinin yapılması
BET Cihazı	Katı malzemelerin özgül yüzey alanlarının hesaplanması
Kurutma fırını (Etüv)	Numunelerin nemden arındırılması
Ultrasonik temizleyici banyo	Çözeltilerin tam olarak karışmasını sağlamak için ultrasonik dalgalarla karıştırılması

3.3. Adsorbanların Hazırlanması

Pirina atığı (Pr) önce öğütülmüş, ardından da elenerek ($\leq 53 \mu\text{m}$) adsorban hazırlama işlemlerinde kullanılmıştır (Şekil 3.1.).

Pirina atığı MM’nin adsorpsiyon işleminde 2 farklı şekilde kullanılmıştır:

Çalışmamızda piroliz işlemi 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (hizmet alımı ile). İşlem sonucunda elde edilen pirolitik çar (PÇ)'nin fiziksel görünümü Şekil 3.3'te sunulmuştur.

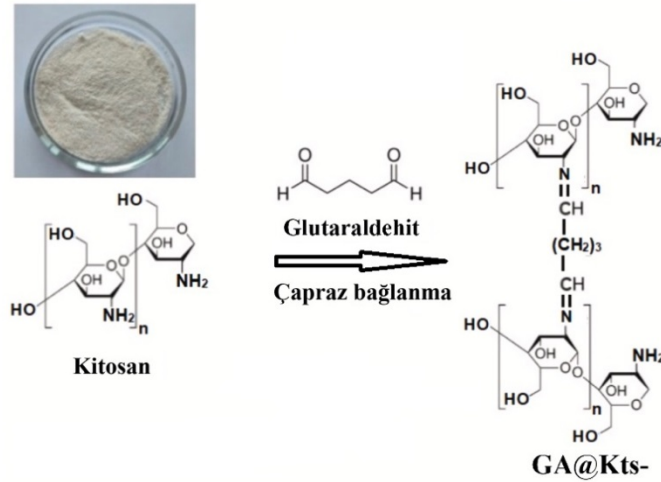


Şekil 3.3. Pirina çarının görüntüsü

3.3.2. Pr ve PÇ'nin kitosanla kaplanma ve çapraz bağlanma işlemleri

5 g kitosan (Kts), 500 mL %2 asetik asit çözeltisine eklendi, 100 rpm ve 30 °C'de 12 saat boyunca kitosan tamamen eriyene kadar çalkalandı. Daha sonra, 25 g Pr/PÇ tozu ($\leq 53 \mu\text{m}$) eklendikten sonra, çözelti 100 rpm ve 30 °C'de 24 saat boyunca sürekli olarak çalkalandı. Sürenin sonunda, kitosan kaplı atıklar (Kts-Pr/Kts-PÇ) süzüldü ve fazla kitosan uzaklaştırılana kadar etil alkol ile yıkandı, ardından birkaç kez damıtılmış suyla durulandı ve 60 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu (Soydal ve diğ., 2024).

Kitosan asidik bir ortamda doğrudan adsorban olarak kullanılamaz çünkü $\text{pH} < 4$ olan bir çözeltideki çözünürlüğü Kts'nin en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle, kitosan düşük pH ortamları için çapraz bağlanır. Kitosanın Pr ve PÇ'nin yüzeyinde çapraz bağlanması glutaraldehit (GA) ile gerçekleştirildi. Yaklaşık 20 g Kts-Pr/Kts-PÇ, 400 mL %2,5 glutaraldehit içeren çözeltiye eklenir ve 70 °C'de 5 saat karıştırılır. Elde edilen toz (GA@Kts-Pr/ GA@Kts-PÇ) daha sonra filtrelendir, reaksiyona girmeyen glutaraldehiti gidermek için damıtılmış suyla yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur (Sargın ve diğ., 2015). Kts ve GA arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu Şekil 3.4'te verilmiştir.



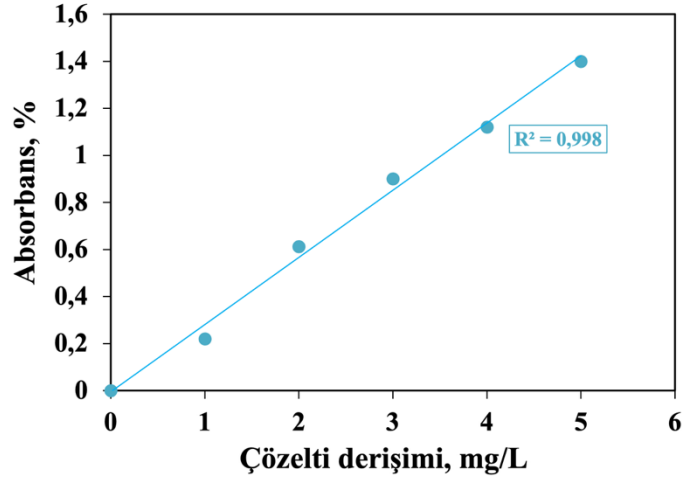
Şekil 3.4. Kitosanın (Kts) glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanma reaksiyonu (Soydal ve diğ., 2024)

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1. MM çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyon eğrisi

Çalışmanın başlangıcında, boyar madde miktarının absorbans ile ilişkisini ortaya koymak amacıyla kalibrasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, katyonik özellik taşıyan metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) yüksek saflık derecesine sahip formuyla kullanılmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanan metilen mavisi çözeltilerinin absorbans değerleri, UV-Vis spektrofotometre aracılığıyla ölçülerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Analiz öncesinde, 1–5 mg/L konsantrasyon aralığında metilen mavisine (MM) ait stok standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüş ve bu verilere dayanarak konsantrasyon-absorbans ilişkisini gösteren kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 3.5). Hazırlanan bu grafik yardımıyla, deneylerden elde edilen MM numunelerinin absorbansları cihazda okunmuş ve karşılık gelen derişim değerleri hesaplanmıştır. Metilen Mavisi'nin en yüksek absorbansı gösterdiği 661 nm dalga boyundaki ölçümler esas alınmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, boyar madde derişimindeki düşüş değerlendirilerek adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.



Şekil 3.5. MM'nin kalibrasyon eğrisi

Bu çalışmada, sulu ortamdan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon işlemi kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atıksuların arıtımında, işlem parametrelerinin optimize edilmesi; istenmeyen kirleticilerin uzaklaştırılma etkinliğini artırmanın yanı sıra, ekonomik açıdan da avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle, deneysel çalışmalarda boyanın giderimi için en uygun şartlar belirlendikten sonra adsorpsiyon izotermlerine yönelik testler uygulanmıştır. Denemeler sırasında iki farklı adsorban materyal (GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ) için optimum pH değeri ve adsorban miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen en iyi renk giderimi sonuçları baz alınarak çalışmalara devam edilmiş ve kompozit yapıların MM'yi adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır.

Zamanın adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, farklı konsantrasyonlardaki (50, 100, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 ve 700 mg/L) 25 mL'lik MM çözeltileri, 50 mL hacmindeki erlenlerde hazırlanmış ve belirlenen optimum pH ile adsorban miktarı altında 30 ila 540 dakika arasında karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar — sıcaklık etkisinin incelendiği durumlar hariç — 298 K sabit sıcaklıkta ve 150 rpm hızda bir çalkalayıcıda yürütülmüştür. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini belirlemek için işlemler, sabit başlangıç MM derişimi (100 mg/L), optimum pH ve adsorban dozu kullanılarak 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi amacıyla, adsorbanın birim kütlesinin tuttuğu MM miktarı Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

q_e : Denge durumunda adsorbanın bir gramı başına tutulan adsorbat miktarı (mg/g)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

C_e : Dengeye ulaşıldığında çözeltide kalan adsorbat miktarı (mg/L)

V : Kullanılan çözeltinin hacmi (L)

M : Kullanılan adsorban miktarı (g)

Sistemin adsorpsiyon etkinliği ise, Denklem 3.2 ile ifade edilmiştir:

$$\%G = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$\%G$: Adsorpsiyon giderim yüzdesi

3.5. Yeniden Kullanılabilirlik Çalışmaları

Yeniden kullanılabilirlik testleri, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarının adsorbanların birden fazla kez kullanılarak performanslarının izlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu kapsamda aşağıdaki adımlar izlenmiştir (Kocaman, 2023):

1. İlk Adsorpsiyon: Her iki adsorban ayrı ayrı MM çözeltisiyle temas ettirilerek başlangıç adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.
2. Desorpsiyon (Rejenerasyon): Adsorpsiyon işleminden sonra, adsorbanlar 0,1 M HCl desorban çözeltisi ile yıkanarak kirleticilerden arındırılmıştır.
3. Durulama ve Kurutma: Desorpsiyon sonrası adsorbanlar saf su ile durulanmış ve sabit sıcaklıkta kurutulmuştur.
4. Yeniden Kullanım: Kurutulan adsorbanlar tekrar MM çözeltisine maruz bırakılarak yeni bir döngü başlatılmıştır.
5. Verim Ölçümü: Her döngü sonunda adsorpsiyon verimi UV-vis spektrofotometre ile ölçülmüştür.

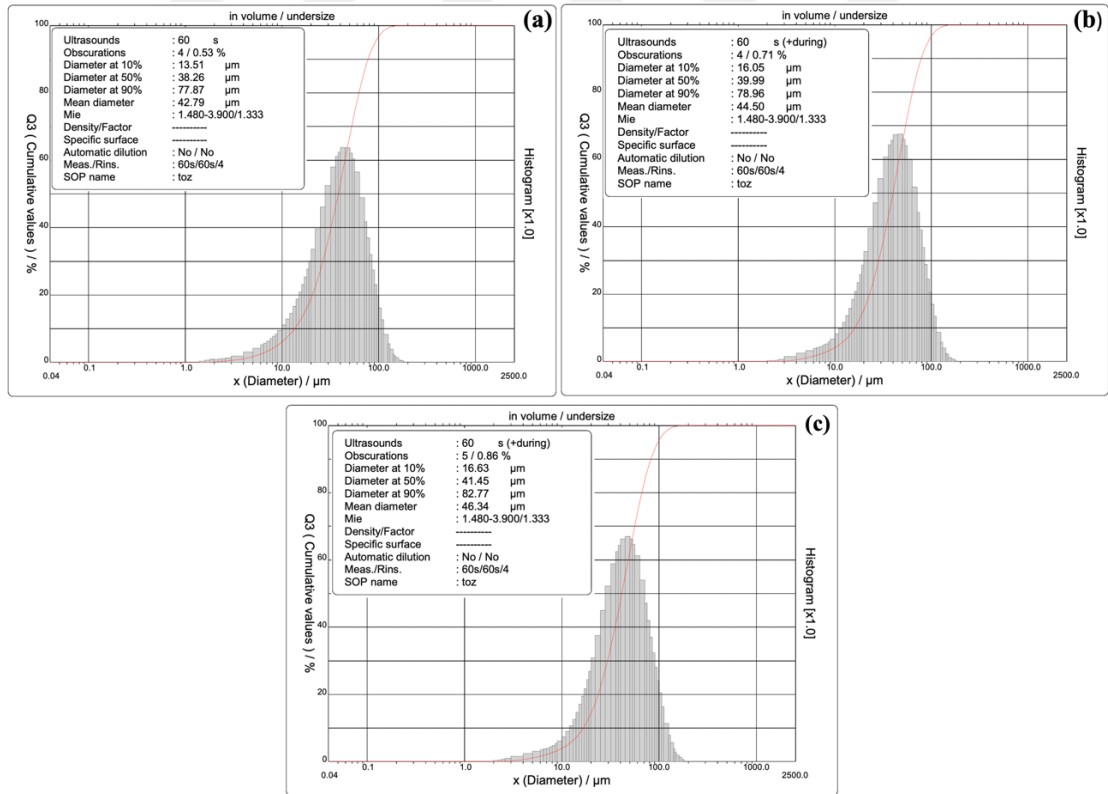
Bu döngü 5 kez tekrarlanarak, her döngüdeki adsorpsiyon verimliliği belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

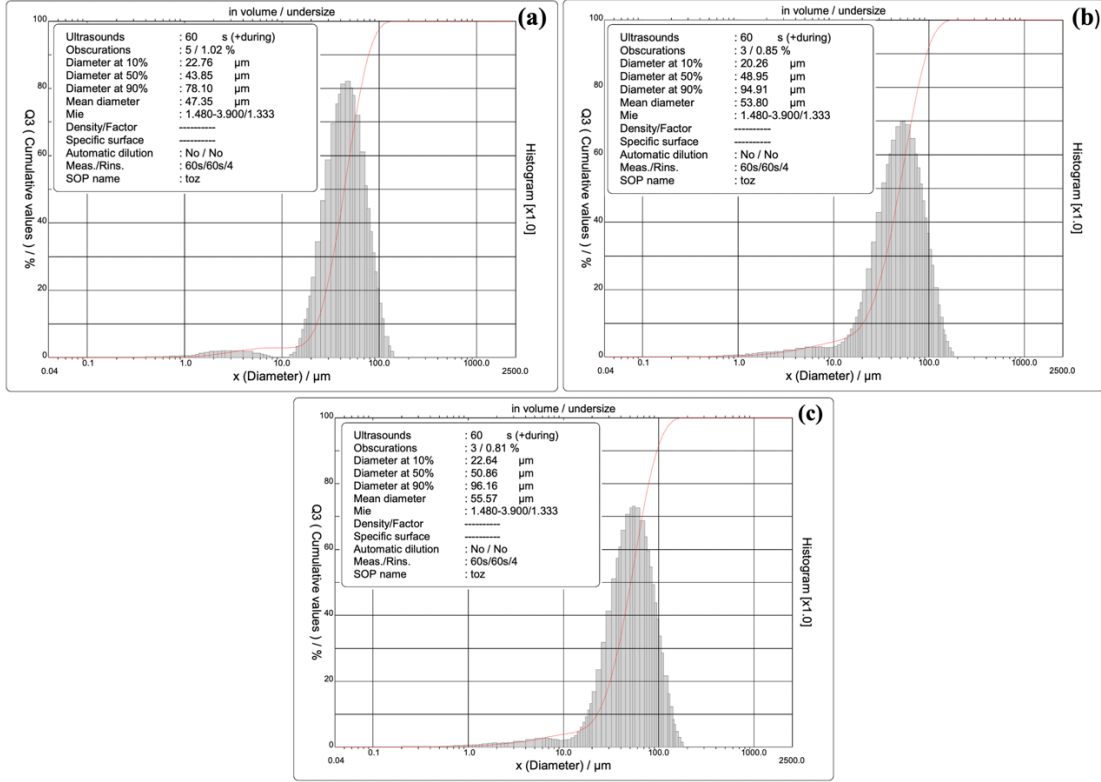
4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

4.1.1. Partikül boyut analizi

Saf Pr ve PÇ bazlı adsorbanların parçacık boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Saf Pr ve PÇ'lerin ortalama parçacık boyutları sırası ile 42,79 μm ve 47,35 μm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.1a ve Şekil 4.2a). Pr ve PÇ parçacıklarının Kts ile kaplanması parçacık boyutlarını 44.50 ve 53.80 μm 'ye çıkarmıştır (Şekil 4.1b ve Şekil 4.2b). Kts makromolekül yapısında olduğu için yüzeye kaplama işlemi ile Pr ve PÇ'nin partikül boyutlarının büyümesi açıklanabilir (Ahmetli ve diğ., 2024). Parçacık boyutundaki büyüme, Kts'nin GA ile çapraz bağlanma reaksiyonu nedeniyle hafifçe artmaya devam etmiştir. GA@Kts-Pr ve GA@Kts-PÇ'nin ortalama parçacık boyutları 46.34 ve 55.57 μm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1c ve Şekil 4.2c).



Şekil 4.1. Saf Pr (a), Kts-Pr (b) ve GA@Kts-Pr (c) adsorbanlarının partikül boyut dağılım grafikleri



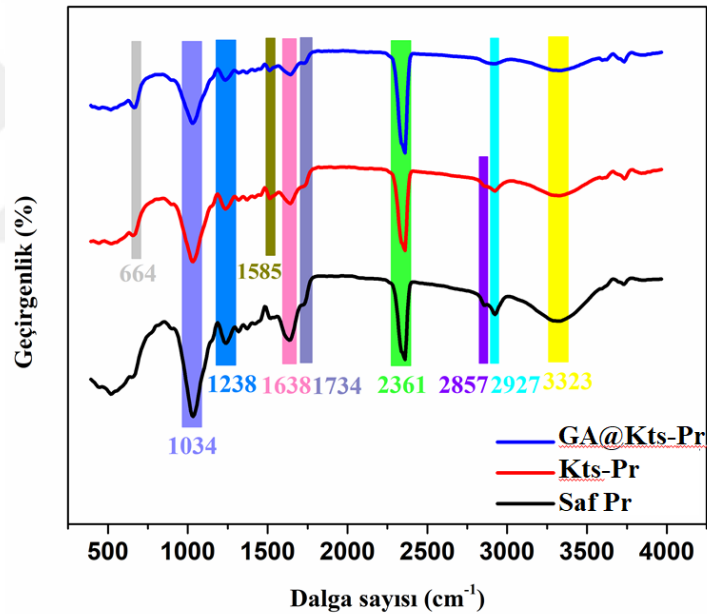
Şekil 4.2. Saf PÇ (a), Kts-PÇ (b) ve GA@Kts-PÇ (c) adsorbanlarının partikül boyut dağılım grafikleri

4.1.2. FT-IR analizi

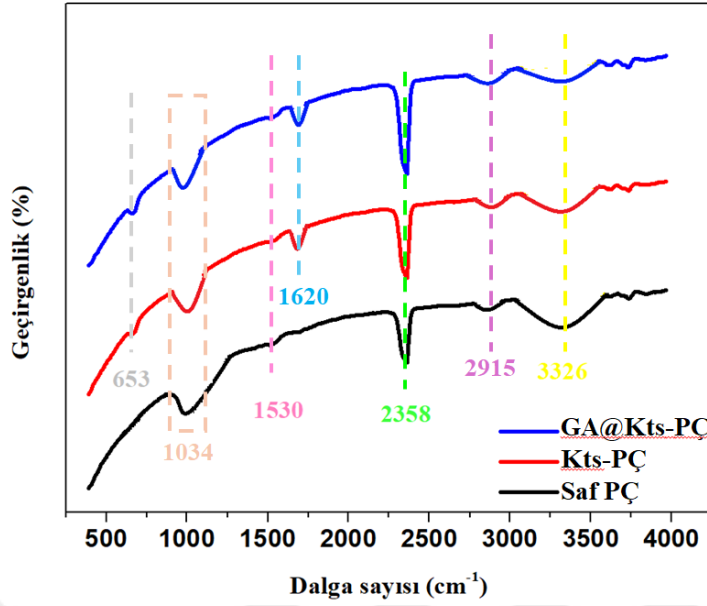
FT-IR analizleri, 450–4000 cm^{-1} aralığındaki dalga sayılarında yapılmıştır. Pr ve PÇ adsorbanlarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sunulmuştur. Pr ve PÇ atığının FT-IR spektrumu (Şekil 4.3-siyah eğri, Şekil 4.4-siyah eğri), 3325 ve 3326 cm^{-1} 'deki tepe noktaları, -OH gerilme titreşimine atfedilebilir. 2927 ve 2917 cm^{-1} 'deki tepe noktası, alifatik CH, CH₂ ve CH₃'teki C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1638 ve 1734 cm^{-1} 'deki tepe noktaları sırasıyla CH₂ ve C=O gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Şekil 4.3-siyah eğri) (Haydari ve diğ., 2022).

Kts-Pr ve Kts-PÇ'nin FT-IR spektrumunda, P'ye ait bantlara ek olarak, kitosana ait bantlar da tespit edilmiştir (Şekil 4.3-kırmızı eğri, Şekil 4.4-kırmızı eğri). Ancak, bazı grupların bantları birbirleriyle örtüştüğünden hem Kts hem de Pr/PÇ'nin bantları her iki FT-IR spektrumunda da aynı veya yakın dalga boylarında gözlenmiştir (Şekil 4.3-kırmızı eğri, Şekil 4.4-kırmızı eğri)). Aminlerin N-H gerilimleri 3300–3000 cm^{-1} aralığındadır ve aynı bölgede alkol O-H gerilimleri de görülebilir (Ahmetli ve diğ., 2024). Kts-Pr ve Kts-PÇ için, -OH ve -NH₂ gerilim titreşimine karşılık gelen, 3300 cm^{-1} civarında geniş

bir tepe gözlenmiştir. 2927 ve 2857 cm^{-1} 'deki tepe de alifatik CH_2 grubuyla ilişkilidir. Kts için, 1034 cm^{-1} 'deki bant -C-O grubu tarafından oluşturulur. Dahası, saf Pr ve PÇ'nin spektrumundan farklı olarak, 1585 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} 'de NH_2 grubunun yeni oluşan tepesini gösterir (Bat-Amgalan ve diğ., 2022; Li ve diğ., 2023). Birincil aminlerin n-H bükülme titreşimi genellikle 1650–1580 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bu bant GA@Kts-Pr ve GA@Kts-PÇ'nin FT-IR spektrumlarında da gözlenmiştir (Şekil 4.3-mavi eğri ve Şekil 4.4-mavi eğri). C=N (imin) grubu için bant 1600–1690 cm^{-1} (Jóźwiak ve diğ., 2017) aralığında görülebilir ve NH_2 grubu tepe noktasıyla örtüşür. Aminlere atfedilen bir diğer bant 910–665 cm^{-1} bölgesindedir ve yalnızca birincil ve ikincil aminler için gözlenir. Ek olarak, tüm spektrumlarda 2361 cm^{-1} (Şekil 4.3) ve 2358 cm^{-1} (Şekil 4.4) civarında görülen güçlü bir bant CO_2 'ye atfedilebilir, bu bant atmosferde CO_2 bulunduğundan örneklerde de fark edilebilir.



Şekil 4.3. Saf Pr, Kts-Pr ve GA@Kts-Pr adsorbanlarının FT-IR spektrumları

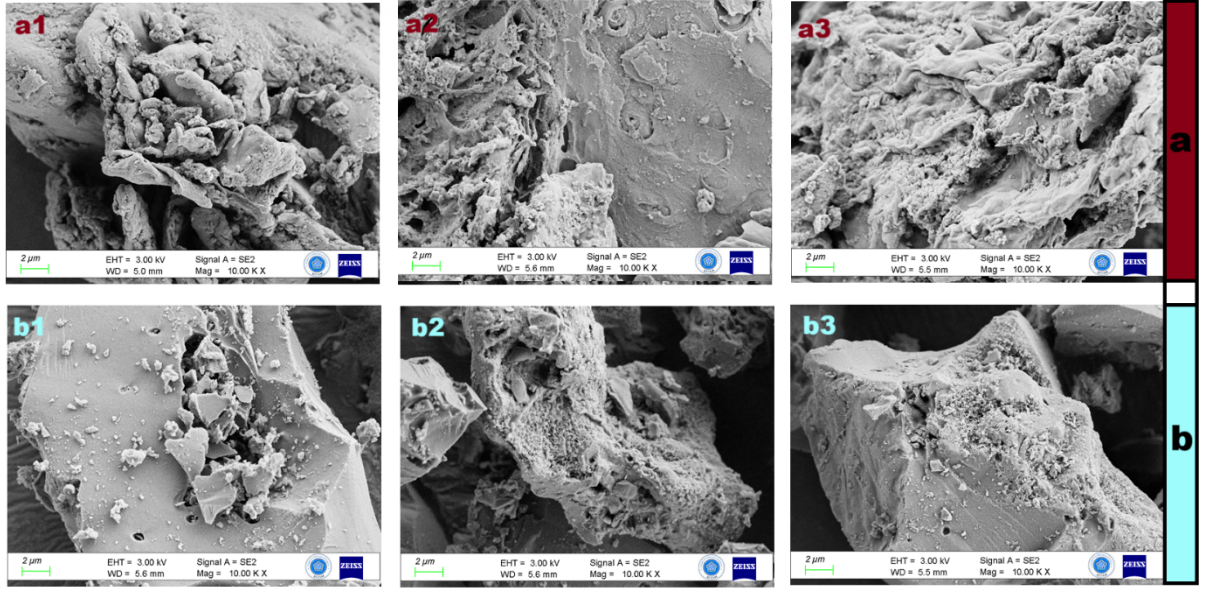


Şekil 4.4. Saf PÇ, Kts-PÇ ve GA@Kts-PÇ adsorbanlarının FT-IR spektrumları

4.1.3. FE-SEM analizi

Şekil 4.5a'da prina bazlı adsorbanların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5a1, saf prinanın yüzey morfolojisini göstermektedir. Saf prina, zeytin yağı üretim atığı olup zeytinin yağının alınması sonrası posa ve zeytin çekirdeğini içeren bir atık olarak çıkar (Kocaman ve Akyay, 2024).

Bu nedenle yağlı bir atık olması yüzey morfolojisinden, yani büyük toplanmış partiküllerden belli olmaktadır. Bununla birlikte, yüzeyi kaba şekilde pürüzlü ve yapısı büyük boşluklar içermektedir. Prina yüzeyinin doğal polimer olan kitosanla kaplanmış olması, modifiye prina adsorbanın (GA@Kt-Pr) yüzey morfolojisinde önemli değişikliğe neden olmuştur (Şekil 4.5a2). Boşlukların büyük oranda azalması ve küçülmesi, polimerle kaplandığının göstergesidir, fakat yüzey pürüzlülüğü devam etse de kitosandan dolayı daha ince ve sıkı bir görünüm kazanmıştır. Bunun da GA@Kt-Pr yüzey hacmini arttırdığı, dolayısıyla adsorban özelliğini arttırdığı düşünülmektedir (Soydal ve diğ., 2024). MM ile yapılan adsorpsiyon çalışması sonrasında adsorban yüzeyinde bu pürüzlülüğünde ve boşluk sayısında azalma gözlemlenmesi, MM'nin Kitosan-Prina yüzeyine tutunması ile açıklanabilir (Şekil 4.5a3).



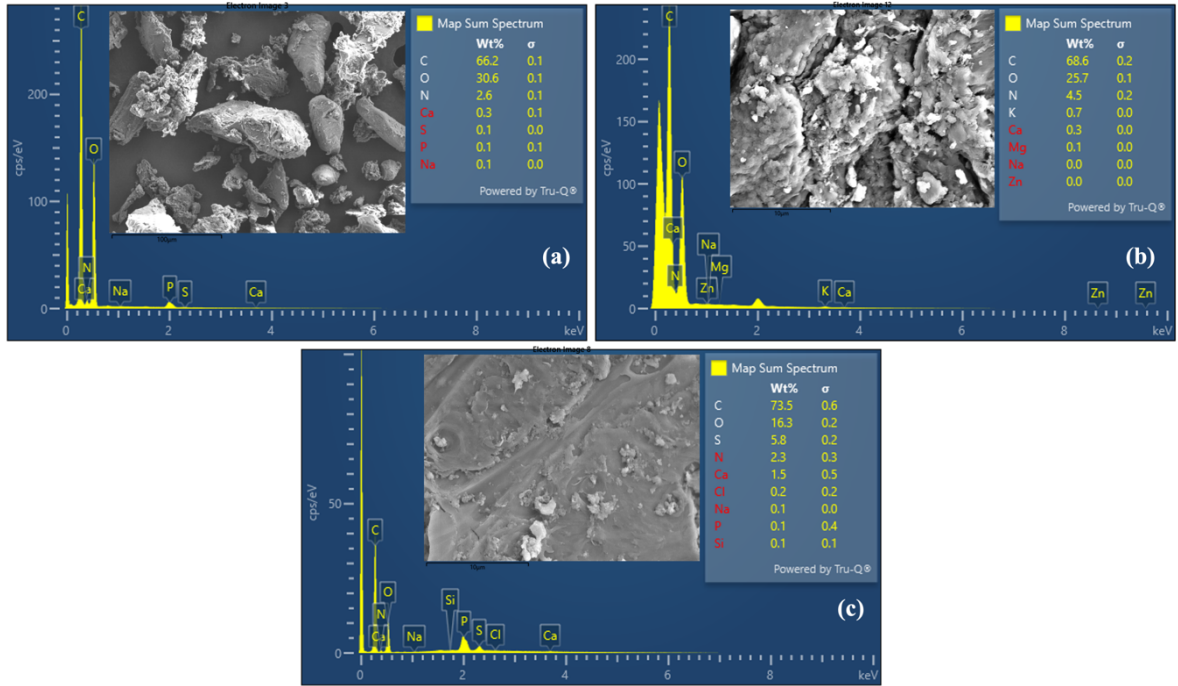
Şekil 4.5. Adsorbanların SEM görüntüleri: a) Prina bazlı (a1: saf prina; a2: GA@Kt-Pr adsorpsiyon öncesi; a3: adsorpsiyon sonrası GA@Kt-Pr/MM); b) Prina çarı bazlı (b1: saf prina çarı; b2: GA@Kt-PÇ adsorpsiyon öncesi; a3: adsorpsiyon sonrası GA@Kt-PÇ/MM)

Şekil 4.5b’de ise Prina çarı (PÇ) bazlı adsorbanların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5b1, b2 ve b3, sırasıyla saf, kitosan ile kaplanmış ve adsorpsiyon öncesi (GA@Kt-PÇ), kitosan ile kaplanmış ve adsorpsiyon sonrası (GA@Kt-PÇ /MM) adsorbanlarının yüzey morfolojilerine aittir. Literatürde çar yapısının yüksek aromatik yapıya sahip olduğu bildirilmektedir. Bu yüzden, çar yüzeyinin oldukça düzgün olduğu ve parçacıkların birbirine daha sıkı bir şekilde tutunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.5b1). Fakat yüzeyin kitosanla kaplanması yüzeyi çok daha ince pürüzlü ve çok sayıda küçük gözenekli bir hale getirmiştir (Şekil 4.5b2). Bunun da yüzey alanını arttırdığı, dolayısıyla Kitosan-Prina çarı bileşiğinin adsorban olarak kullanım yeteneğini arttırdığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon sonrası GA@Kt-PÇ/MM adsorbanının yüzeyindeki bu boşlukların büyük oranda kaybolması ve yüzeyin daha az pürüzlü hale gelmesi, MM’nin yüzeye adsorbe edildiğini kanıtlar (Şekil 4.5b3).

4.1.4. FE-SEM/ EDX analizi

Saf Pr, PÇ ile GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ’nin adsorbanlarının MM adsorpsiyonundan önce ve sonrası FE-SEM görüntüleri ve EDX analizi sonuçları Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

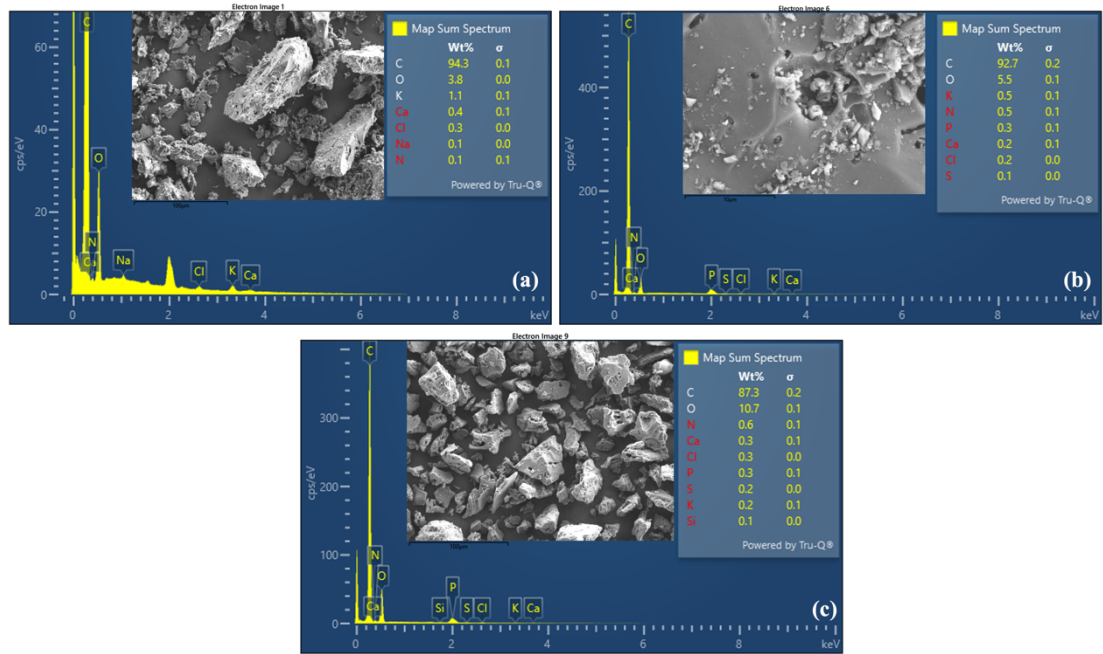
Pirinanın ana bileşenleri karbon (%66,2) ve oksijen (%30,6) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6a). Bu oranlar, biyokütle bazlı organik materyallerde yaygın olarak görülen değerlerle uyumludur (Bajpai ve diğ., 2020; Jang ve diğ., 2018). Azot (%2,6), pirinanın azot içeren protein veya diğer organik bileşikler içerdiğini göstermektedir (Demirbaş, 2004). Düşük seviyelerde kalsiyum (Ca), fosfor (P) ve sodyum (Na) bulunması, pirinanın doğal yapısında bu tür elementlerin eser miktarda bulunduğuna işaret eder (Tang ve diğ., 2016). Saf pirinanın FE-SEM görüntülerinde, yüzeyin gözenekli ve pürüzlü yapısı dikkat çekmektedir. Bu, adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olan doğal adsorbanların tipik bir özelliğidir (Foo ve Hameed, 2010). GA@Kt-Pr adsorbanı için, karbon (%68,6) ve oksijen (%25,7) oranları, kitosan-glutaraldehit kaplamasının başarılı bir şekilde yüzeye uygulandığını göstermektedir (Şekil 4.6b). Kitosanın kaplamaların azot içeriğini %4,5'e artırdığı da görülmektedir (Dutta ve diğ., 2004; Zargar ve diğ., 2015). Çinko (Zn) ve magnezyum (Mg) gibi iz elementlerin tespit edilmesi, muhtemelen kaplamada kullanılan reaktiflerden veya başlangıç malzemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ahmad ve diğ., 2018). FE-SEM görüntüsünde ise yüzeyin daha homojen ve pürüzsüz bir yapıya kavuştuğu görülmektedir. Bu durum, kitosan-glutaraldehit kaplamasının pirinanın yüzeyindeki boşlukları doldurduğunu ve morfolojiyi değiştirdiğini göstermektedir (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008). MM adsorpsiyonu sonrası GA@Kt-Pr adsorbanında karbon oranının %73,5'e artışı, metilen mavisinin organik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu durum, boyanın yüzeye etkin bir şekilde bağlandığını doğrulamaktadır (Karthik ve diğ., 2016). Ayrıca oksijen oranında %16,3'e düşüş, kitosanın yüzeyine MM'nin bağlanmasıyla yüzeydeki oksijenli grupların bağ yapmasının bir sonucu olabilir (Elwakeel, 2010). Azot oranının %5,8'e artışı, metilen mavisinin azot içeren yapısından kaynaklanmaktadır (Salleh ve diğ., 2011). Kükürt (S) oranı %1,5'e doğrudan MM molekülünün yüzeyde mevcut olduğunu göstermektedir. Metilen mavisinin yapısında bulunan kükürt atomunun bu artıştan sorumlu olduğu düşünülmektedir (Bharathi ve Ramesh, 2013). FE-SEM görüntüsünden (Şekil 4.6c), yüzeydeki dolgunluk ve yeni oluşan yapıların gözlenmesi, MM'nin pirinanın yüzeyine etkin şekilde bağlandığını doğrular (Kumar ve diğ., 2019).



Şekil 4.6. (a) Saf Pr, (b) GA@Kt-Pr, (c) MM adsorpsiyonu sonrası GA@Kt-Pr'nin EDX grafikleri ve FE-SEM görüntüleri

PÇ'nin EDX grafiğinde, %94,3 karbon içerdiği gözlemlenmiştir. Bu, PÇ'nin büyük ölçüde karbon esaslı organik bir yapıya sahip olduğunu doğrular (Bajpai ve diğ., 2020; Demirbaş, 2004). Oksijen oranı %3,8 olup, pirinanın organik yapısında bulunan oksijenli grupları ifade eder. Doğal PÇ'nin düşük oksijen içeriği, genellikle karbonizasyon sonrası yapısal değişimlerin bir göstergesidir (Jang ve diğ., 2018). İz elementler arasında sodyum (Na), kalsiyum (Ca), ve klor (Cl) düşük seviyelerde (%0,1–%0,3) tespit edilmiştir. Bu, doğal pirina çarının eser miktarda inorganik tuzlar içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.7a). GA@Kt-PÇ'nin EDX grafiğinden kaplamadan sonra karbon oranı %92,7'ye düşerken oksijen oranı %5,5'e yükselmiştir. Bu değişim, kitosan-glutaraldehit kaplamasının oksijen içeriğine sahip yapısı ile uyumludur (Dutta ve diğ., 2004). Azot içeriği (%0,5), kitosanın amino gruplarından kaynaklanmaktadır ve kaplamanın yüzeye başarılı bir şekilde bağlandığını gösterir (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008). Düşük seviyelerde fosfor (P) ve potasyum (K) tespit edilmiştir. Bunlar kitosan kaplama sürecinde kullanılan kimyasal reaktiflerden veya doğal pirina çarının yapısından kaynaklanıyor olabilir. GA@Kt-PÇ'nin FE-SEM görüntüsünden yüzey daha pürüzsüz ve kaplanmış bir görünüme sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.7b). Bu durum, kitosan-glutaraldehit kaplamasının PÇ'nin gözenekli yapısını kısmen kapattığını ve yüzey morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir (Zargar ve diğ., 2015). MM adsorpsiyonu

sonrası GA@Kt-PÇ'nin karbon oranı %87,3'e düşerken, oksijende %10,7'ye, azotta ise %1,2'ye artış gözlemlenmiştir. Bu, MM moleküllerinin oksijen ve azot içeren yapısının yüzeye bağlandığını kanıtlamaktadır (Salleh ve diğ., 2011). Kükürt (S) elementi %0,1 oranında tespit edilmiştir. Bu, metilen mavisinin yapısındaki kükürt atomundan kaynaklanmaktadır (Bharathi ve Ramesh, 2013). Ayrıca fosfor (P) ve silisyum (Si) gibi eser elementlerin tespiti, metilen mavisinin adsorpsiyonu sırasında oluşan yan reaksiyonlara ya da boya içindeki iz miktardaki bileşenlere bağlı olabilir. FE-SEM görüntüsünden yüzeyde dolgunluk ve kaplanmış bir yapı gözlemlenmektedir (Şekil 4.7c). Bu, MM'nin yüzeye etkin bir şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir (Karthik ve diğ., 2016).



Şekil 4.7. (a) PÇ, (b) GA@Kt-PÇ, (c) MM adsorpsiyonu sonrası GA@Kt-PÇ'nin EDX grafikleri ve FE-SEM görüntüleri

4.1.5. BET

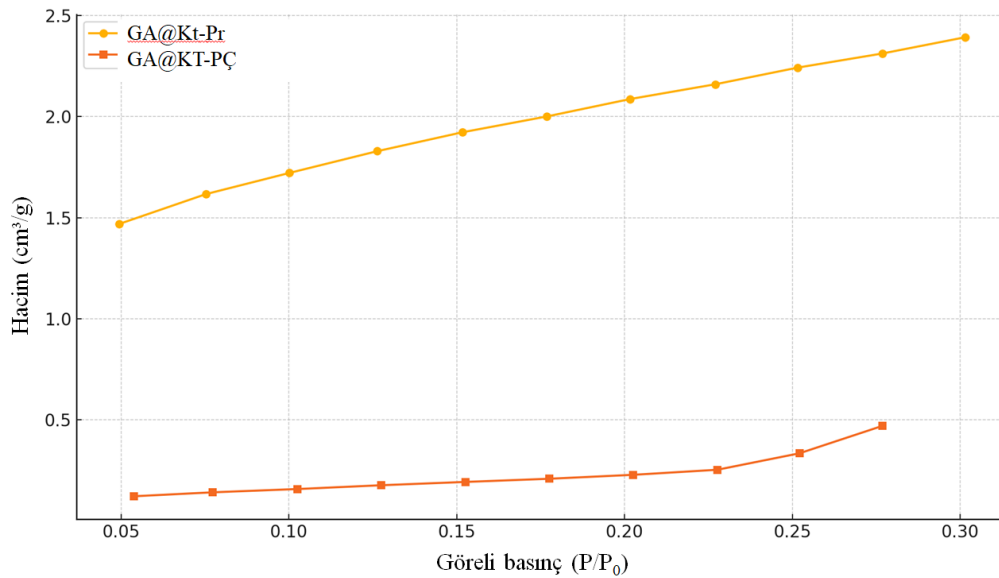
BET analizinde göre elde edilen verilere göre, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ'nin yüzey alanları Tablo 4.1'de, izoterm grafikleri ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.1. BET analiz sonuçlarına göre belirlenen adsorbanlara ait özgül yüzey alanı değerleri

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
GA@Kt-Pr	5,576
GA@Kt-PÇ	2,905

GA@Kt-Pr'nin yüzey alanı, GA@Kt-PÇ'ye göre yaklaşık %192 daha yüksektir. Bu, pirininin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. GA@Kt-PÇ'nin daha düşük yüzey alanı göstermesi ise muhtemelen karbonizasyon veya yüksek sıcaklıkta pişirme nedeniyle gözenek çökmesi ya da yüzey kapanması ile ilgilidir (Thommes ve diğ., 2015). Literatürde de benzer bulgular mevcuttur. (Liu ve diğ., 2010), kitosan kaplamasının lignoselülozik yapıların yüzey alanını artırabileceğini bildirmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde, GA@Kt-Pr daha yüksek adsorpsiyon hacmine ulaşmakta, bu da daha fazla azot molekülü adsorbe ettiğini göstermektedir. Her iki izoterm de Tip II veya IV izoterm davranışı sergilemekte olup bu durum mezoporöz yapı ile uyumludur (Rouquerol ve diğ., 1999). GA@Kt-PÇ'nin eğrisi daha yatay olup düşük hacim değerlerine sahiptir.



Şekil 4.8. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ'nin BET izotermi

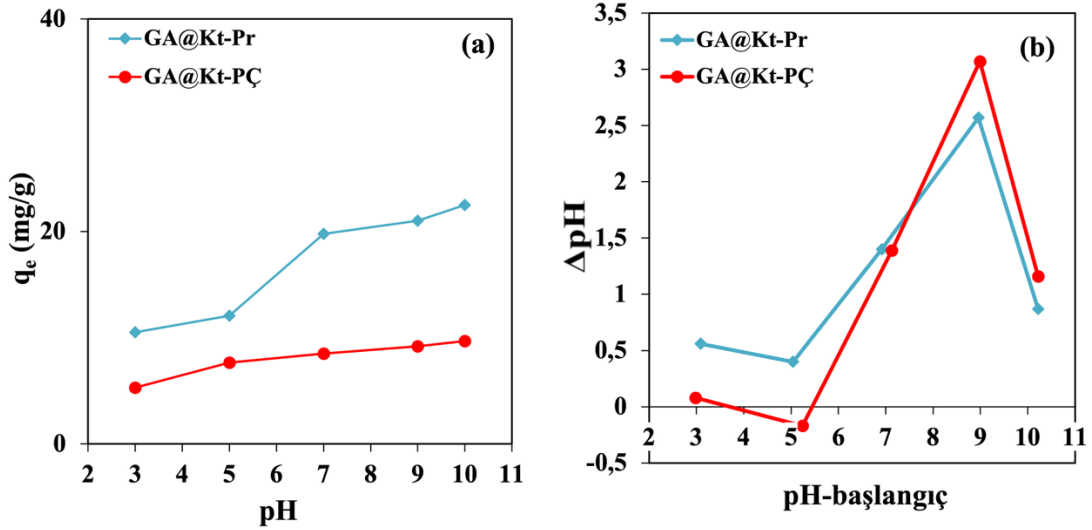
Her iki adsorban da kitosan-glutaraldehit kaplı olmasına rağmen, GA@Kt-Pr örneğinde doğal fonksiyonel grupların daha fazla korunmuş olması, yüzeyin daha hidrofilik karakterde kalması ve kitosan kaplamasıyla daha uyumlu bir bağ yapısı oluşturması, MM adsorpsiyon kapasitesini artırıcı etki göstermiştir. Buna karşın, karbonizasyon sonrası elde edilen pirina çarında fonksiyonel grup zenginliği azalmış, yüzey daha hidrofobik hale gelmiş ve kaplamanın etkileşimi zayıflamış olabileceği düşünülmüştür.

4.2. Adsorpsiyona Farklı Parametrelerin Etkisi

Adsorpsiyonun etkinliği, hem kullanılan adsorban ve adsorbatın kimyasal ve fiziksel niteliklerine hem de süreç boyunca kontrol edilen deneysel değişkenlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu çalışmada; pH, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametreler sistematik olarak optimize edilmiş ve bu faktörlerin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri ayrıntılı şekilde analiz edilmiştir. Her bir etkenin tek tek incelenmesi, en uygun çalışma koşullarının belirlenmesine ve adsorpsiyonun altında yatan mekanizmaların daha iyi kavranmasına katkı sağlamıştır. Bu doğrultuda elde edilen deneysel veriler grafiklerle sunulmuş ve ilgili literatür bulgularıyla karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

4.2.1. pH etkisi

Sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorpsiyon verimliliği, çözelti pH'ının önemli bir etken olmasıyla dikkat çeker; çünkü pH, hem adsorban yüzeyinin yük durumunu hem de adsorbatın iyonlaşma derecesini doğrudan etkileyebilir. Bu bağlamda, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan kaplı pirina ve pirina çarı (GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC) kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, metilen mavisinin (MM) giderimi üzerine başlangıç pH değerlerinin etkisi incelenmiştir. Denemeler; sabit 25 °C sıcaklık, 50 mg/L MM başlangıç derişimi, 25 mL çözelti hacmi ve 0,05 g adsorban miktarı koşullarında yürütülmüş, başlangıç pH değerleri 3, yaklaşık 5 (doğal), 7, 9 ve 10 olarak belirlenmiştir. Deneyler sıcaklık kontrollü çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. pH seviyesi yükseldikçe katyonik boya moleküllerinin adsorpsiyon eğiliminin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, düşük pH ortamlarında boya iyonları ile çözeltideki H⁺ iyonlarının adsorban yüzeyinde rekabet etmesidir (Ferrero, 2007). Kt polimeri, asidik ortamda kitosan yapısındaki amino gruplarının protonlanmasının bir sonucu olarak pozitif yüklü hale gelir. pH 6'nın üzerindeyse, aminler deprotonlandığı için Kt çözünmez (Sharmin ve diğ., 2022). Ancak, Kt çapraz bağlandığında, düşük pH'ta çözünmez. Bu yorum dikkate alınarak, MM içeren ilk çözeltinin pH'ının etkisini incelemek için 3-10 pH aralığı seçilmiştir. Şekil 4.9'da sıfır yük noktası (zeta potansiyel) ve MM adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.9. a) MM adsorpsiyon kapasitesinin yüzdesinin çözelti başlangıç pH'ı ile, b) MM başlangıç pH'ının ΔpH ile değişim grafikleri (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL ve adsorban miktarı: 0,05 g)

Literatürdeki önceki çalışmalarda elde edilen deneysel veriler, kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin hem boya türünden hem de pH değerinden etkilendiğini göstermektedir. Yaklaşık 6,5 pKa değerine sahip olan kitosan, asidik pH koşullarında protonlanarak yüzeyinde pozitif yük taşımaya başlar. Bu yüklenme, kitosanla kaplanmış adsorbanların yüzeyini pozitif hale getirir. Pozitif yüklü yüzey ile aynı şekilde pozitif yüke sahip metilen mavisi molekülleri arasında elektrostatik itme kuvvetleri oluşur. Bu elektrostatik etkileşim, boyar maddenin adsorban yüzeyine tutunmasını zorlaştırarak adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olur. Bununla birlikte, pH değeri arttıkça (alkalik ortamda), kitosan üzerindeki amino grupları deprotonlanarak yüzeyin negatif yüklü olmasına neden olur. Bu durumda, pozitif yüklü metilen mavisi molekülleriyle elektrostatik çekim artar ve adsorpsiyon kapasitesi yükselir (Soydal ve diğ., 2024). Örneğin, Zhong ve diğ., kitosan/silika nanokompozitinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin pH 5'te yaklaşık 93,6% olduğu, pH arttıkça bu kapasitenin daha da yükseldiğini bildirmiştir (Zhong ve diğ., 2022). Benzer şekilde, pektin–kitosan kompozitlerinin adsorpsiyon kapasitesinin pH 4,7'de en yüksek seviyeye ulaştığı ve daha düşük pH değerlerinde azaldığı gözlemlenmiştir (Kong ve Wilson, 2020). Bu nedenle, kitosan kaplı meyve çekirdeği kabuklarının metilen mavisi adsorpsiyonunda en yüksek verimlilik, genellikle pH 6,5 ve üzerindeki alkali koşullarda elde edilir. Bu pH aralığında, adsorban yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve metilen mavisi molekülleriyle elektrostatik çekim artar, böylece adsorpsiyon kapasitesi maksimize edilir. GA@Kt-Pr

adsorbanı için, q_e değerleri pH 5'de 12 iken, pH 10'da 22,4 olarak bulunmuştur (Şekil 4.9a). Bundan dolayı GA@Kt-Pr adsorbanı için pH 10 ile çalışmaya devam etmenin uygun olduğu bulunmuştur. GA@Kt-PÇ adsorbanı için ise, q_e değerleri pH 5'de 7,6 iken, pH 10'da 9,6 olarak bulunmuştur (Şekil 4.9a). Józwiak ve diğ., artan pH ile GA-çapraz bağlı CTS'ye anyonik boya adsorpsiyonunun azaldığını, katyonik boya adsorpsiyonunun ise arttığını bildirmiştir (Józwiak ve diğ., 2017). GA@Kt-PÇ adsorbanı da benzer davranış göstermiş olsada pH artışı ile kapasite değeri az miktarda artış gösterdiği için ekonomik, çevresel vb. koşullar da dikkate alınarak çözeltinin kendi pH değerine yakın olan pH 5 değeri ile çalışılmaya karar verilmiştir. Ayrıca, GA@Kt-PÇ adsorbanında da benzer bir artış eğilimi görülmekle birlikte, kapasite değerleri GA@Kt-Pr adsorbanına kıyasla daha düşüktür ve değişim daha sınırlıdır. Bu, pirina çarının daha az aktif yüzey gruplarına sahip olması veya daha az gözenekli yapıda olmasıyla ilişkili olabilir.

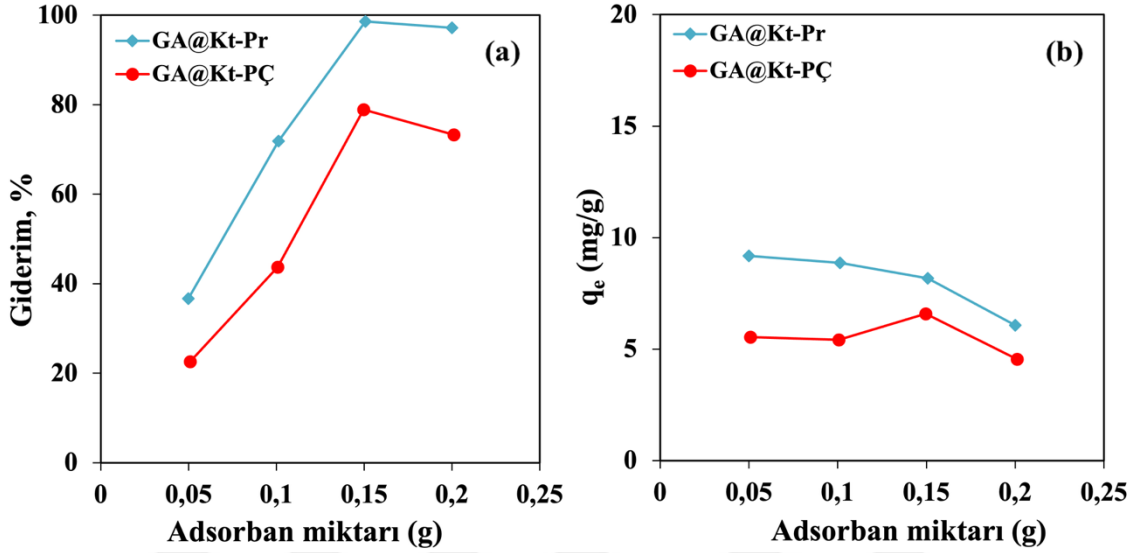
Şekil 4.9b'de verilen ΔpH ile başlangıç pH ilişkisi grafiği, sıfır yük noktası (pH_{pzc}) tayininde kullanılır. GA@Kt-Pr için ΔpH değerinin sıfıra yaklaştığı pH yaklaşık 5,5 civarındayken, GA@Kt-PÇ için bu değer yaklaşık 5,0 civarındadır. Bu pH değerlerinin altında adsorban yüzeyi net pozitif yük taşıırken, bu değerlerin üstünde yüzey yükü negatife dönüşmektedir. Bu değişim, şekil 4.9a'daki adsorpsiyon kapasitesi artışıyla doğrudan ilişkilidir. pH_{pzc} 'nin üzerinde yüzey negatif yüklü olduğundan MM gibi katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu kolaylaşır. Bu durum, hem GA@Kt-Pr hem de GA@Kt-PÇ için pH 6'dan sonra q_e değerlerinin belirgin şekilde artmasını açıklamaktadır.

Sonuç olarak, her iki grafik birlikte değerlendirildiğinde, yüzey yükünün pH'a bağlı değişimi adsorpsiyon verimliliğini doğrudan etkilemektedir. GA@Kt-Pr adsorbanı hem daha yüksek pH_{pzc} değerine hem de daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, MM gideriminde daha etkin bir materyal olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, kitosan-glutaraldehit kaplamasının pirina yüzeyinde daha işlevsel adsorpsiyon bölgeleri oluşturduğu göstermektedir.

4.2.2. Adsorban miktarı etkisi

Farklı Kt bazlı biyoadsorbanların 0,05–0,2 g (0,2–8 g/L doz) miktarı deneyleri pH 5 ve 10 ve 25 °C'de araştırılmıştır (Şekil 4.10). GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ için 0,05 g/lık (0,2 g/L) bir başlangıç miktarında MM'nin yüzde olarak uzaklaştırılması sırasıyla %36,6 ve %22,5 olarak bulunmuştur. Biyoadsorban miktarı 0,05 g'dan (0,2 g/L) 0,15 g'a (0,6

g/L) çıktıkça, MM'nin uzaklaştırılma yüzdesi arttı ve sırasıyla %97,5 ve %77,8 değerlerine ulaşmıştır. Bu bulgu, sabit hacim ve boya konsantrasyonunda artan adsorbanla daha büyük bir yüzey alanı oluşturulmasıyla açıklanabilir (Kocaman, 2020b). Her iki adsorban içinde adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesi değerleri 0,15 g'a kadar artmış sonrasında bir miktar azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.10b). Sonuç olarak, her iki biyoadsorban için 0,15 g dozunun uygun olduğu belirlenmiştir.

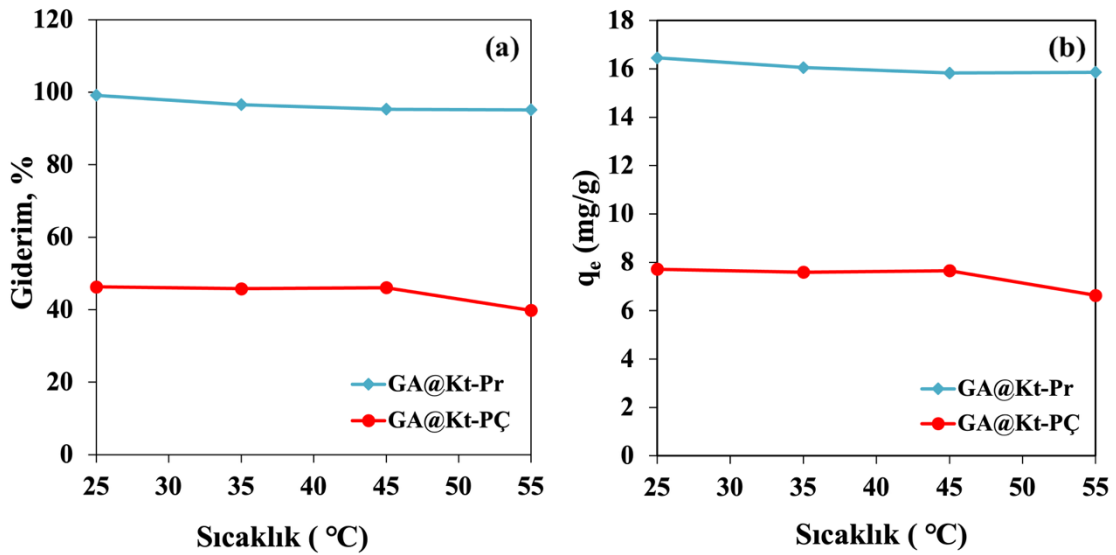


Şekil 4.10. MM adsorpsiyon (a) giderim yüzdesinin, (b) kapasitesinin adsorban miktarı ile değişimi (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL ve pH: GA@Kt-Pr için 10; ve GA@Kt-PC için 5)

4.2.3. Sıcaklık ve termodinamik çalışmalar

Adsorpsiyon işleminde, adsorbanın kullanım sıcaklığının hem kirletici giderme verimliliği hem de maliyet üzerindeki etkisi önemli bir faktördür. MM boya adsorpsiyon işleminin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirlemek için sıcaklığın adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil (4.11), 25 ile 55 °C arasındaki sıcaklıkların MM adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisini göstermektedir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC adsorbanları için en yüksek boya gideriminin (sırasıyla %99,1-46,2) 25°C'de olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklığın MM giderimi için GA ile çapraz bağlanmış kitosan/aspartik asit hidrojenleri için optimum olduğunu bildirmiştir (Mustafa ve diğ., 2023). Bu verilere dayanarak, MM boya moleküllerinin kitosan kaplı adsorbanlar tarafından adsorpsiyonu 25 °C'lik bir sıcaklığın uygun olduğu bulunmuştur. Bu, adsorbanın uygulama maliyeti açısından da olumlu bir durumdur (Ighalo ve diğ.,

2022). Ayrıca bu sonuç, kitasan kaplı adsorbanların pratik uygulaması açısından da önemlidir. MM'nin denge adsorpsiyonun artan sıcaklıkla azalması, adsorpsiyon işleminin ekzotermik süreç olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.11. MM adsorpsiyon (a) giderim yüzdesinin, (b) kapasitesinin sıcaklık ile değişimi (MM derişimi: 50 mg/L, çözelti hacmi: 25 mL, adsorban miktarı: 0,15 g ve pH: GA@Kt-Pr=10; ve GA@Kt-PÇ=5)

Termodinamik parametreleri belirlemek için dört farklı sıcaklıkta (298, 308, 318 ve 328 K) deneyler gerçekleştirilmiştir. Termodinamik analiz sonucunda elde edilen ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri ile ilgili hesaplamalar ve kullanılan denklemler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Adsorpsiyon süreçlerinde oluşan fiziksel ve kimyasal denge durumu, termodinamiğin temel prensipleriyle açıklanabilir. Bu bağlamda, entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve serbest enerji değişimi (ΔG°) gibi termodinamik parametreler kullanılarak sistemin enerji dönüşümleri incelenebilir. Bu parametreler sayesinde adsorpsiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğu değerlendirilebilir (Ammendola, 2017).

Pozitif entalpi değişimi adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, negatif entalpi değişimi ise adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu gösterir (Ammendola, 2017). GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanları için entalpi değişim değerleri (ΔH°) sırasıyla -46,897 ve -7,630 kJ/mol. Bu sonuçlar adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi (ΔS°) değeri adsorbatın katı/gaz arayüzeyindeki rastgele dağılımının ve adsorpsiyon işlemi sırasında sistemin düzensizliğinin azaldığını ($\Delta S^\circ < 0$) gösterir. MM'nin GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı

adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için ΔS^0 değerleri sırasıyla -0,135 ve -0,021 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

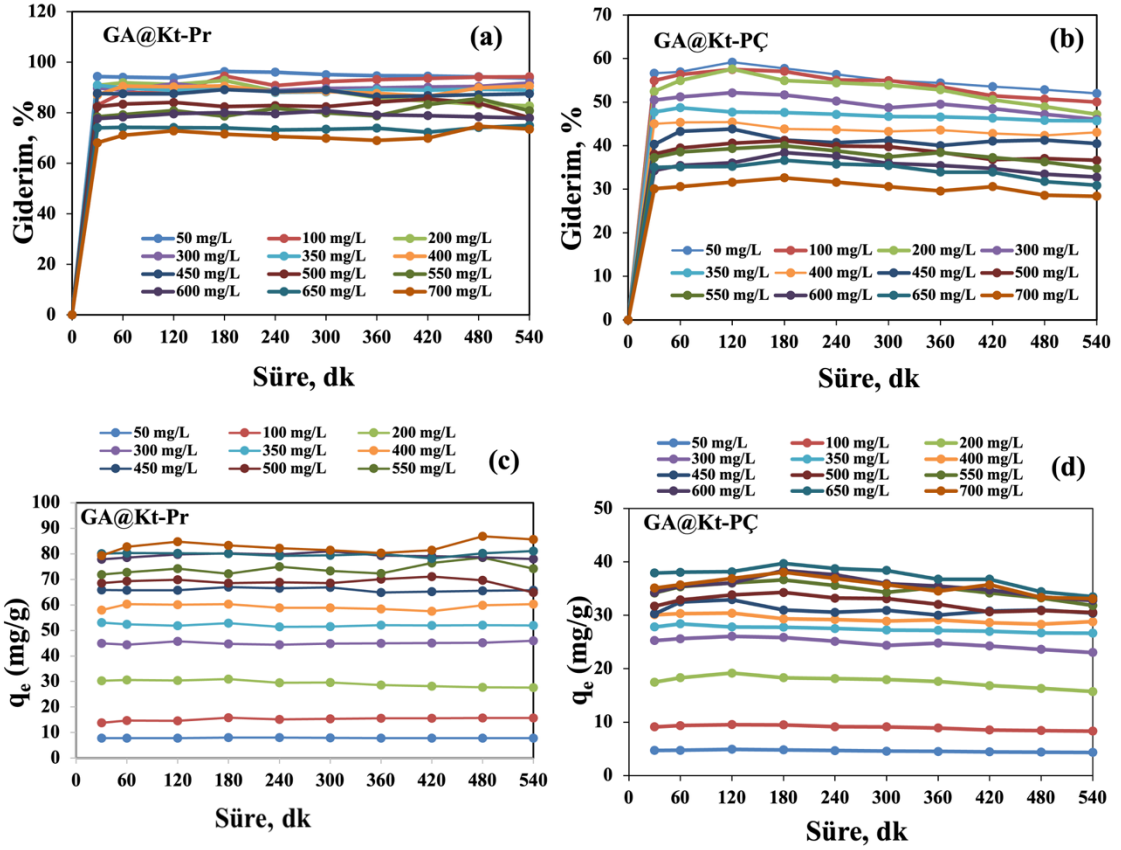
ΔG^0 değeri GA@Kt-Pr adsorbanı için dört farklı sıcaklıkta negatif, GA@Kt-PÇ adsorbanı için dört farklı sıcaklıkta da pozitif olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). Tan ve arkadaşları negatif ΔG^0 değerlerinin kendiliğinden gerçekleştiği anlamına geldiğini, Sinan ve arkadaşları ise -20 ve 0 kJ/mol arasındaki ΔG^0 değerlerinin fiziksel adsorpsiyonu gösterdiğini belirtmiştir (Tan ve diğ., 2007; Kutluay ve diğ., 2019). GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı adsorbanlar ile MM adsorpsiyonunda fiziksel adsorpsiyonunun baskın mekanizma olduğu söylenebilir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. GA@Kt-P ve GA@Kt-PÇ biyosorbentleri kullanılarak gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan termodinamik parametreler

Denklem	Adsorbanlar	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
$\ln K_e = -$ $(\Delta S^0/R) -$ $(\Delta H^0/RT)$	GA@Kt-Pr	-46,897	-0,135	298	-6,443
				308	-5,106
				318	-3,750
				328	-2,393
$\Delta G^0 = -$ $RT \ln K_e$ $\Delta G^0 = \Delta H^0$ $- T \Delta S^0$ R (8,314 J/mol K) T (K)	GA@Kt-PÇ	-7,630	-0,021	298	-1,098
				308	-0,878
				318	-0,659
				328	-0,440

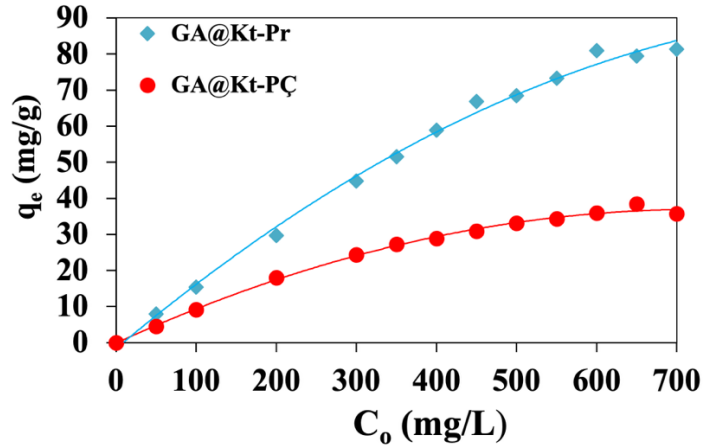
4.2.4. Süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç konsantrasyonlarının MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için başlangıç konsantrasyonları 50, 100, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 mg/L olarak seçilmiştir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanları için MM giderim yüzdesinin zamanla değişimini (giderim, %) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değişimini veren şekiller Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Süre ve başlangıç konsantrasyonun (a) GA@Kt-Pr, (b) GA@Kt-PÇ adsorbanları tarafından MM giderim verimliliği üzerindeki etkisi; (c) GA@Kt-Pr ve (d) GA@Kt-PÇ adsorbanları tarafından MM adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (T: 25 °C, MM derişimi: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0,15 g ve pH: GA@Kt-Pr: pH10; ve GA@Kt-PÇ: pH5)

GA@Kt-Pr adsorbanı için Şekil 4.12a,c incelendiğinde, başlangıçta (özellikle ilk 60 dakikada) hızlı bir giderim gerçekleşmiştir; bu durum adsorban yüzeyindeki boş aktif bölge miktarının fazla olmasından kaynaklanır. % giderim yüksek başlangıç konsantrasyonlarında da oldukça yüksektir (%85–100) ve zamanla stabil kalır (Şekil 4.12a). Bu durum, adsorbanın hem yüksek yüzey alanına hem de yüksek afiniteye sahip olduğunu gösterir. q_e (mg/g)-süre grafiği (Şekil 4.12c) incelendiğinde, yüksek derişimlerde bile adsorbanın kapasitesi sabit kalmaktadır; bu, doyma durumuna geçmeden geniş yüzey kapasitesi bulunduğunu düşündürür.



Şekil 4.13. MM adsorpsiyon kapasitesi üzerinden GA@K-Pr ve GA@K-PÇ bazlı adsorbanlar tarafından başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T: 25°C, adsorban miktarı: 0,15 g ve pH: GA@Kt-Pr için 10; ve GA@Kt-PÇ için 5)

GA@Kt-PÇ adsorbanı için Şekil 4.12b, d incelendiğinde, başlangıçta yine hızlı bir giderim olsa da GA@Kt-Pr'ye kıyasla daha düşüktür (%30–60 aralığı). Zaman ilerledikçe, özellikle 180 dakikadan sonra, % giderim azalmaya başlaması, adsorbanın kararsız veya daha zayıf etkileşimli bir yapıya sahip olduğunu gösterebilir. q_e değerleri de zamanla azalmaktadır, özellikle yüksek konsantrasyonlarda (Şekil 4.12d). Bu da adsorbe edilen boyanın desorpsiyon veya dengesiz yüzey tutunması ile açıklanabilir.

Şekil 4.13 incelendiğinde, GA@Kt-Pr için başlangıç konsantrasyonu arttıkça q_e değeri sürekli artmakta, 700 mg/L'de yaklaşık 85 mg/g'ye ulaşmaktadır. Bu doğrusal artış, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin yeterli olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Luna ve diğ., 2013; Shrestha ve diğ., 2013). GA@Kt-PÇ adsorbanı için ise q_e artışı daha sınırlıdır. C_0 değeri arttıkça q_e artışı giderek azalmaktadır ve 700 mg/L'de yalnızca 40 mg/g seviyesine ulaşmaktadır. Bu durum da GA@Kt-PÇ yüzeyinde hem daha az aktif bölge olduğunu hem de bu bölgelerin daha çabuk doyuma ulaştığını gösterir.

180. dakikadaki veriler incelendiğinde, GA@Kt-Pr adsorbanı, başlangıç konsantrasyonu arttıkça artan ve yüksek kalan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ile dikkat çekmektedir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda q_e değeri 1,830 mg/g iken, 700 mg/L'de bu değer 199,226 mg/g'ye ulaşmıştır. Bu sonuç, adsorban yüzeyinde yeterli miktarda aktif bölge bulunduğunu ve bu bölgelerin yüksek konsantrasyonlardaki metilen mavisi (MM) moleküllerini etkili bir şekilde adsorplayabildiğini göstermektedir. Aynı zamanda giderim yüzdesi de 180. dakikada tüm konsantrasyonlarda %85–100 aralığında

olup oldukça yüksektir; bu durum, GA@Kt-Pr adsorbanının hem kinetik hem de kapasite açısından güçlü ve stabil bir performans sergilediğini göstermektedir.

Buna karşın, GA@Kt-PÇ adsorbanı için 180. dakikada elde edilen q_e değerleri daha düşüktür. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 21,119 mg/g olan q_e , 700 mg/L’de 471,665 mg/g’ye ulaşmıştır. Ancak bu artış, GA@Kt-Pr’ye kıyasla daha az istikrarlıdır. Ayrıca % giderim değerleri 180. dakikada %30–60 aralığında kalmıştır. Bu da, GA@Kt-PÇ adsorbanının yüksek konsantrasyonlarda ve uzun süreli uygulamalarda daha sınırlı bir performans sergilediğini ve yüzey özelliklerinin MM moleküllerini tutma kapasitesinin daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, sadece 180. dakikadaki verilere göre değerlendirildiğinde, GA@Kt-Pr adsorbanı, hem yüksek giderim yüzdesi hem de artan adsorpsiyon kapasitesi ile metilen mavisinin gideriminde daha etkili ve kararlı bir adsorban olarak öne çıkmaktadır.

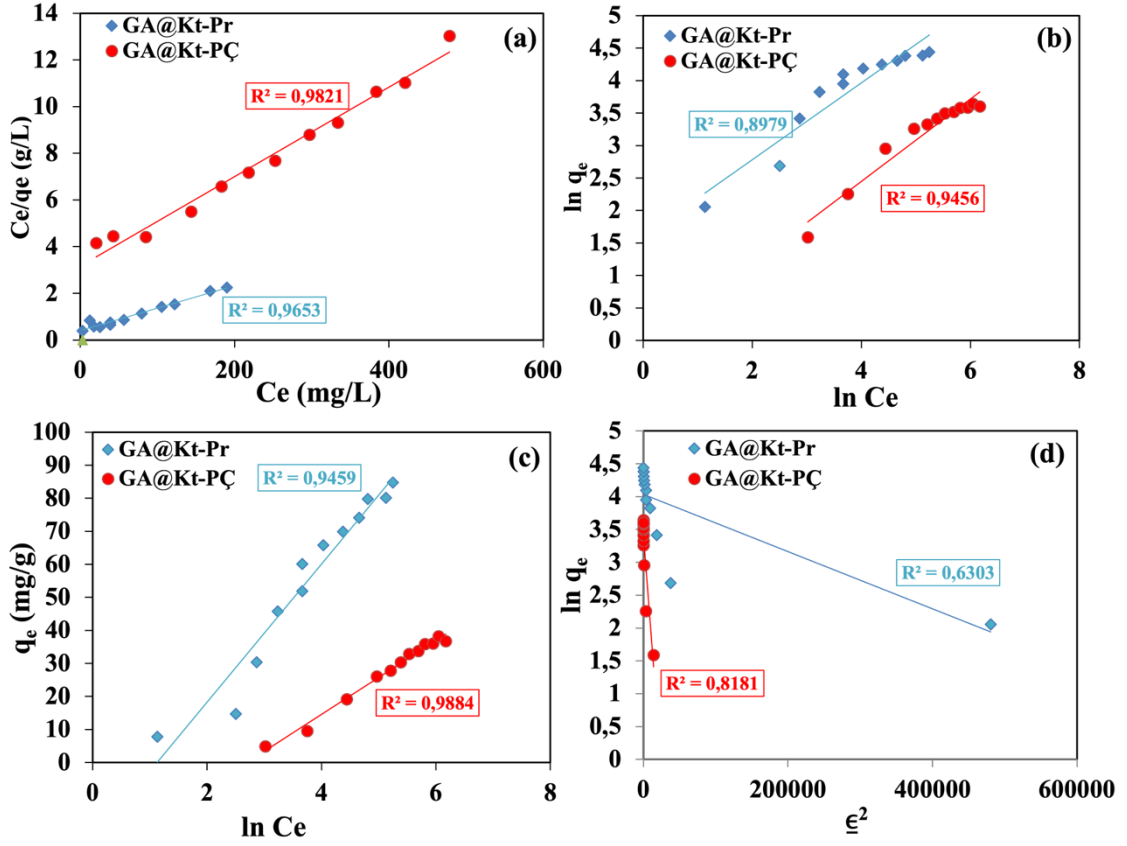
Bu sonuçlara göre, GA@Kt-Pr, hem kinetik hem de kapasite açısından daha başarılı bir adsorban olduğu kanaati hakim olmuştur. Yüksek derişimlerde bile stabil bir şekilde yüksek giderim sağlar ve q_e değeri zamanla düşmez. Bu, yapısal olarak daha gözenekli, kimyasal olarak ise boyayla daha uyumlu (muhtemelen daha fazla kitosan kaynaklı protonlanmış amin gruplarının bulunduğunu) olduğunu düşündürür (Crini ve Badot, 2008; Wan Ngah ve Hanafiah, 2008). GA@Kt-PÇ, daha sınırlı bir kapasiteye sahiptir ve özellikle uzun süreli temaslarda stabil olmayan bir performans sergiler. Yüzey modifikasyonunun pirina çarısında daha az etkili olduğu veya yapısal olarak difüzyon sınırlamaları yaşandığı sonucuna varılabilir. Her iki adsorbanın da adsorpsiyon eğrileri hızlı dengeye ulaşmaktadır; bu da kinetik modellemelerde sözde birinci dereceden kinetik modele uygun olabileceğini düşündürür.

4.3. Adsorpsiyon izotermi

Bu kısımda, adsorpsiyon mekanizmasına dair yüzey etkileşimleri ve özellikleri hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek amacıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak modelleme analizleri yapılmıştır.

GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitesi, farklı başlangıç metilen mavisi (MM) konsantrasyonlarında (50-700 mg/L) değerlendirilmiştir.

Deneyler sabit pH (5), hacim (25 mL) ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerine ait izoterm grafiklerine Şekil 4.14'te yer verilmiştir.



Şekil 4.14. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı adsorbanlar ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin ve d) Dubinin-Radushkevich

MM adsorpsiyon izotermi için regresyon katsayıları (R^2) ve sabitler Tablo 4.3'de verilmiştir. Regresyon katsayıları incelendiğinde her iki adsorban için adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanların regresyon katsayıları 0,96 ve 0,98'dir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermi ile uyumludur. R_L değerleri her iki adsorban için de 0-1 arasında olduğundan, adsorpsiyon fiziksel ve uygun karakterdedir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorban yüzeylerinin aynı aktif bölgelere sahip olduğunu ve homojen olduğunu göstermektedir. Bu izoterm aynı zamanda tek katmanlı adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve yüzey enerjisinin homojen olarak dağıldığını gösterir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) (tek tabaka) GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanları için sırasıyla 104,16 ve 52,35 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. MB'nin P-PÇ bazlı biyoadsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için izoterm parametreleri

Adsorban	Adsorpsiyon İzotermi	Parametre	Değer	R^2
GA@Kt-Pr	Lagmuir	K_L (L/mg)	0,024	0,96
		q_m (mg/g)	104,16	
		R_L (50 mg/L)	0,454	
		R_L (100 mg/L)	0,294	
		R_L (200 mg/L)	0,172	
		R_L (300 mg/L)	0,121	
		R_L (350 mg/L)	0,106	
		R_L (400 mg/L)	0,094	
		R_L (450 mg/L)	0,084	
		R_L (500 mg/L)	0,076	
		R_L (550 mg/L)	0,070	
		R_L (600 mg/L)	0,064	
		R_L (650 mg/L)	0,060	
		R_L (700 mg/L)	0,056	
	Freundlich	K_F (mg/g)	4,953	0,89
		$1/n$	0,590	
	Temkin	b_T (j/mol)	118,42	0,94
		A (L/g)	0,323	
		B	20,921	
	Dubinin-Radushkevich	q_e (mg/g)	56,42	0,63
		K_{ad} (mol ² /kj ²)	4×10^{-6}	
		E (kj/mol)	353,5	
GA@Kt-PÇ	Lagmuir	K_L (L/mg)	0,006	0,98
		q_m (mg/g)	52,35	
		R_L (50 mg/L)	0,768	
		R_L (100 mg/L)	0,624	
		R_L (200 mg/L)	0,453	
		R_L (300 mg/L)	0,356	
		R_L (350 mg/L)	0,321	
		R_L (400 mg/L)	0,293	
		R_L (450 mg/L)	0,269	
		R_L (500 mg/L)	0,249	
		R_L (550 mg/L)	0,231	
		R_L (600 mg/L)	0,216	
		R_L (650 mg/L)	0,203	
		R_L (700 mg/L)	0,191	
	Freundlich	K_F (mg/g)	0,916	0,94
		$1/n$	0,633	
	Temkin	b_T (j/mol)	221,58	0,98
		A (L/g)	0,067	
		B	11,181	
	Dubinin-Radushkevich	q_e (mg/g)	30,35	0,81
		K_{ad} (mol ² /kj ²)	0,0001	
		E (kj/mol)	70,71	

Genel olarak Freundlich izoterminde n değerinin birin üzerinde olması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu, birin altında olması ise diğer izotermilerle birlikte karar gerektiğini gösterir. Her iki adsorban sürecinin Langmuir izotermi ile tanımlanabileceğini göstermektedir. Ayrıca GA@Kt-Pr adsorbanının K_F değeri daha yüksek bulunması, daha fazla adsorban kapasitesine işaret etmektedir.

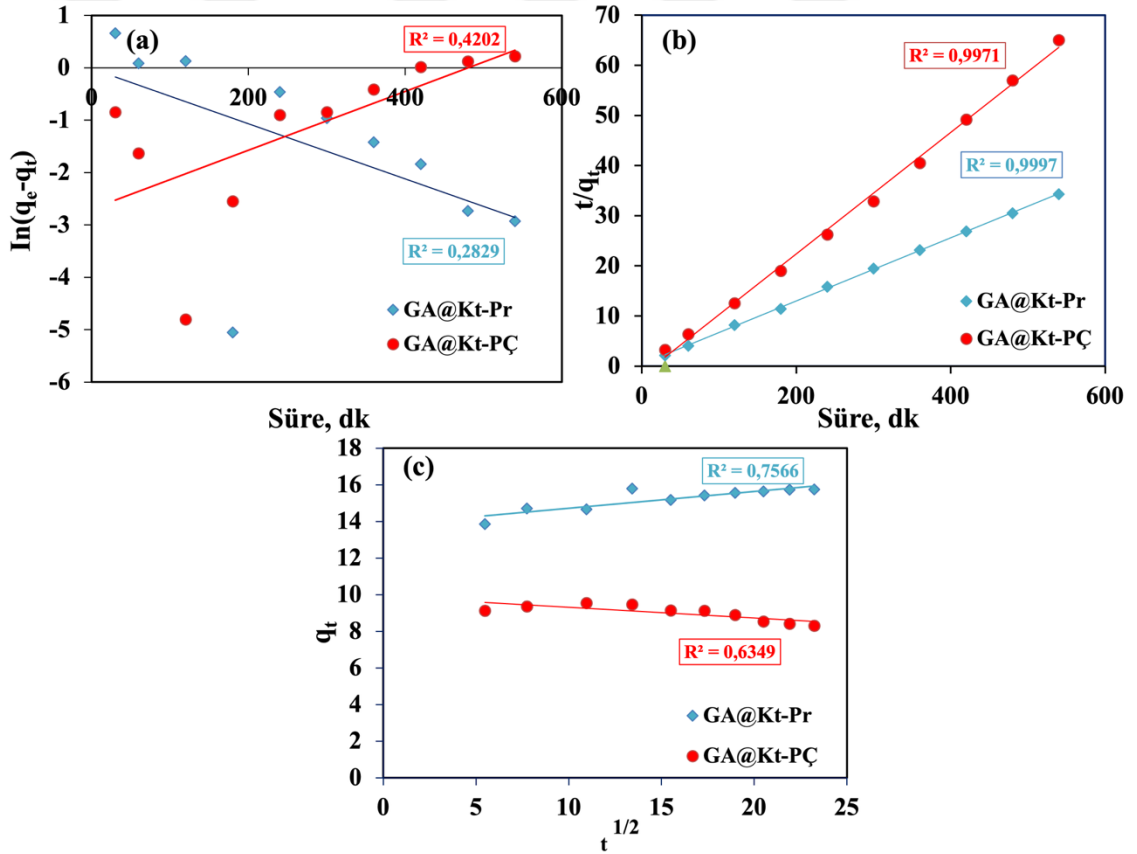
Temkin izotermi, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim enerjisinin adsorpsiyon yüzeyine bağlı olarak değiştiğini varsayarak bu etkileşimi tanımlamayı amaçlamaktadır. Bu model doğrultusunda gerçekleştirilen analizlerde, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC adsorbanları için hesaplanan regresyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 0,94 ve 0,98 olarak saptanmıştır (Tablo 4.3). GA@Kt-Pr adsorbanı Temkin modeline daha yüksek R^2 ile uymakta ve daha yüksek etkileşim enerjisi (b_T) sergilemektedir. Bu durum, pirina esaslı adsorbanın daha fazla adsorpsiyon enerjisi sunduğunu ve adsorbatla daha güçlü etkileştiğini gösterir.

Dubin-Radushkevich izotermi, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayırımında kullanılır. Özellikle ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) belirleyici faktördür. Her iki adsorbanın da E değeri 200 kJ/mol üzerindedir, bu değerler oldukça yüksek ve tipik D-R modelindeki beklentinin çok üzerindedir. Bu durum modelin fiziksel sistemler için daha uygun olduğuna işaret eder. Ayrıca GA@Kt-Pr adsorbanı D-R modeline daha iyi uyum göstermiştir.

4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreçtir. Adsorbanın değerlendirilmesi ve tasarımı için adsorpsiyon oranının bilinmesi önemlidir. İyonların boya çözeltisinde adsorbanın sınır tabakasına hareketinin yanı sıra, gözenekli adsorbanın adsorpsiyon sürecinde meydana gelen üç adım vardır. İlk adım çözünmüş iyonların sınır tabakasından adsorbanın dış yüzeyine taşınması (film difüzyonu), ikinci adım iyonlarının adsorbanın dış yüzeyinden gözenek difüzyonu veya yüzey difüzyonu yoluyla partiküller arası aktif bölgelere taşınması (partiküller arası difüzyon), üçüncü adım iyonların adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler tarafından alınmasıdır (Aksu ve diğ., 2008). Birinci ve ikinci aşamalar taşınma aşamalarıdır, üçüncü aşama ise reaksiyon aşamasıdır. Hepsi ayrı ayrı adsorpsiyona karşı belirli bir direnç gösterir. Toplam adsorpsiyon oranı, yukarıda bahsedilen bu 3 direncin toplamı tarafında belirlenir. Doğal olarak, üç dirençten herhangi

birindeki azalma adsorpsiyon hızındaki artışa neden olur. Üçüncü aşama, hızı nedeniyle diğer iki aşamaya kıyasla ihmal edilebilir bir direnç üretir. Tek hız kontrol aşaması, aşamalardan birinin diğer iki direnci azaltan bir noktaya katkıda bulunarak adsorptif alım oranını artırırmasıyla toplam dirence hakim olmasıdır. Yukarıda bahsedilen taşıma dirençleri adsorban ve adsorptif türleri özellikleri ve inceleme koşulları gibi birçok faktöre bağlıdır (Tan ve Hameed, 2017). Kinetik adsorpsiyon çalışmaları kapsamında, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanları kullanılarak 0-540 dakika arasındaki farklı temas sürelerinde deneysel veriler elde edilmiştir. Adsorpsiyonun kinetik davranışını analiz edebilmek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Bu modellere ait şekiller Şekil 4.15'te, model parametreleri ile uyum katsayıları ise Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.15. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ bazlı adsorbanlar ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait kinetik modeller: a) sözde birinci mertebeden, b) sözde ikinci mertebeden ve c) parçacık içi difüzyon modeli

Kinetik veriler Tablo 4.4'de listelenmiştir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarının yalancı birinci dereceden kinetik model için regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve ikinci dereceden kinetik model ile karşılaştırılmıştır. GA@Kt-Pr bazlı

adsorbanlar regresyon katsayıları sözde ikinci mertebeden kinetik modeller için sözde birinci mertebeden kinetik modelden daha yüksektir (Tablo 4.4). Bu bulgu GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanları ile MM adsorpsiyonunun sözde ikinci mertebeden kinetik model tarafından daha iyi tanımlandığı anlamına gelmektedir. GA@Kt-PÇ adsorbanı için sözde ikinci mertebeden kinetik sabitlerinin daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyonun direncindeki azalmaya bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki artışla açıklanabilir (Maghsoudi ve diğ., 2015).

Tablo 4.4. MM'nin, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ biyosorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ait sözde birinci mertebeden, sözde ikinci mertebeden ve parçacık içi difüzyon modellerine göre hesaplanan kinetik parametreler

	Adsorbanlar		
	Parametre	Kt-Pr	Kt-PÇ
Sözde	k_1 (1/dk)	0,005	-0,005
1.mertebeden	q_e (cal)(mg/g)	0,982	0,067
kinetik model	R^2	0,282	0,420
Sözde	k_2 (g/mg dk)	0,009	-0,008
2.mertebeden	q_e (cal)(mg/g)	15,873	8,264
kinetik model	R^2	0,999	0,997
Parçacık içi	k_p (mg/g dk)	0,091	-0,058
difüzyon kinetik	C (mg/g)	13,814	9,891
modeli	R^2	0,756	0,634
Deneysel	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	82,0	31,4

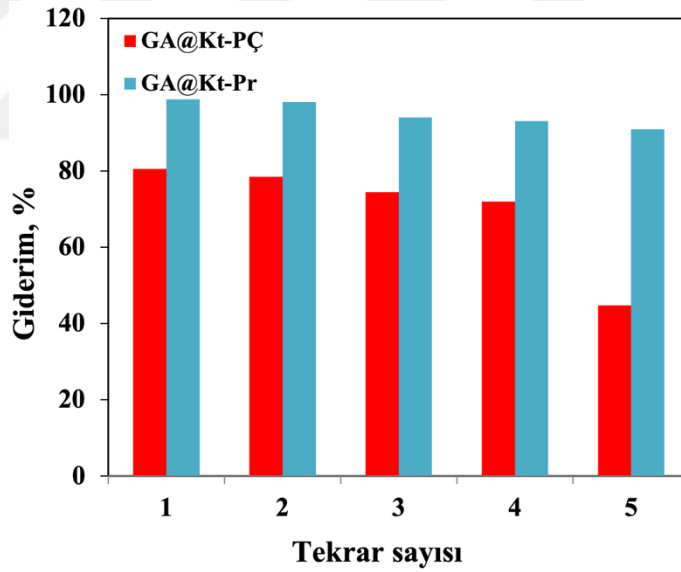
Parçacık içi difüzyon mekanizması, adsorpsiyon sürecinde hız sınırlayıcı basamağın difüzyon olabileceğini öne sürmektedir (Ge ve diğ., 2016). İntrapartikül difüzyon modeline göre çizilen grafik doğrudan orijinden geçiyor ise, bu durum difüzyonun süreçteki tek hız kontrol adımı olduğunu gösterir. Ancak çizgi orijinden sapma gösteriyorsa, bu durum adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca difüzyonla sınırlı olmadığını ve birden fazla kinetik basamağın etkili olduğunu işaret eder (Sarat Chandra ve diğ., 2015). Bu durumda, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarına ait grafiklerin orijinden başlamaması, parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon hızını tek başına kontrol etmediğine işaret etmektedir.

4.5. Yeniden Kullanılabilirlik

Düşük maliyeti, nispeten zahmetsiz uygulaması ve verimliliği nedeniyle adsorpsiyon işlemi iyi bir seçenek sunsa da, adsorbanların rejenerasyon ve yeniden

kullanım yeteneği de dikkate alınmalıdır. Kullanılmış adsorbanlar için ana bertaraf stratejileri yakma veya depolamadır (Mohan ve Pittman, 2007). Ancak, adsorbanlar tarafından uzaklaştırılan kirleticiler daha sonra yeniden salınabilir ve zamanla doymuş, toksik ve biyolojik olarak parçalanması çok zor hale gelebilir. Bu nedenle, kullanılmış adsorban atılmadan ve salınmadan önce tamamen geri kazanılmalıdır. Bu nedenle, bir adsorbanın rejenerasyon kapasitesi ve maliyeti, adsorpsiyon süreciyle ilgili temel gereksinimlerdir ve adsorpsiyon sürecinde ortaya çıkan ana sorulardan biri, adsorbanın kullanımdan sonra rejenerasyona tabi tutulup tutulamayacağıdır (Gkika ve diğ., 2022).

Şekil 4.16'da, her iki kitosan kaplı adsorban için yeniden kullanılabilirlik çalışma sonuçları verilmiştir. Rejenerasyon 5 döngüye kadar gerçekleştirilmiş ve her döngüde MM gideriminde bir azalma gözlemlenmiştir. MM giderimi, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ için sırasıyla 1-5 döngüler için %98,9-90,9 ve %44,7-80,4 arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, 5 döngüden sonra GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ için sırasıyla %8,08 ve %44,4'lük bir verimlilik kaybı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. MM gideriminde kullanılan, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarının beş döngü için yeniden kullanılabilirlik grafikleri (Çözelti hacmi: 25 mL, sıcaklık: 25 °C, adsorban miktarı: 1,5 g ve pH: GA@Kt-Pr için 10; ve GA@Kt-PÇ için 5)

Literatürde bildirilen çalışmalarda, adsorban verimliliğini belirlemek için farklı sayıda döngü uygulanmıştır. Bunların çoğunda döngü sayısı 5'e kadar çıkmaktadır, birkaç çalışmada bu sayı aşılmıştır. MM adsorpsiyonunda kullanılan farklı kitosan tabanlı adsorbanların 5 döngüden sonra kayıp verimlilik verilerine ilişkin bildirilen bazı değerler şu şekilde özetlenebilir: %21,37 (1023,9'dan 805,1 mg/g'a) (Yan ve diğ., 2019), %16

(89'dan 73'e) (Salama ve El-Sakhawy, 2023), %16,64 (90,84'ten 74,20'ye) (Sun ve diğ., 2023), %38,9 (61,3'ten 22,4'e) (Nayl ve diğ., 2022), vb. Bu sonuçlara göre, GA@Kt-PC için elde edilen kayıp verimliliği değerleri literatür değerlerine göre daha düşük veya çok yakındır. Sonuç olarak, yeniden kullanılabilirlik deneyleri, GA@Kt-Pr 'nin MM için daha iyi geri dönüştürülebilirliğe sahip olduğunu ve yüksek adsorpsiyon verimliliğinin elde edilebileceğini göstermiştir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, zeytin işleme sektöründen elde edilen pirina ve pirina çar atıkları, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir biyosorbent olarak incelenmiştir. Bu lignoselülozik materyaller, kitosan ve glutaraldehit ile modifikasyona tabi tutulmuş ve metilen mavisi (MM) boya giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde; temas süresi, başlangıç pH'sı, adsorban miktarı, sıcaklık ve çözelti başlangıç derişimi gibi temel faktörlerin etkileri detaylı şekilde analiz edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin sayısal modelleri oluşturularak, bu parametrelerin tek başına ve birlikte adsorpsiyon performansına olan etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Metilen mavisi (MM) adsorpsiyon çalışmalarında, başlangıç çözelti pH'sının etkisi 3 ile 10 arasında incelenmiştir. Her iki adsorban için de başlangıç pH değerindeki artışın, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) üzerinde olumlu yönde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle GA@Kt-Pr adsorbanı için pH10 ile çalışmaya devam etmenin uygun olduğu bulunmuştur. GA@Kt-PÇ adsorbanında da benzer bir davranış görülmekle birlikte, kapasite değerleri GA@Kt-Pr adsorbanına kıyasla daha düşüktür ve değişim daha sınırlıdır. Bu, pirina çarının daha az aktif yüzey gruplarına sahip olması veya daha az gözenekli yapıda olmasıyla ilişkili olabilir. Ayrıca GA@Kt-Pr adsorbanı hem daha yüksek pH_{pzc} değerine hem de daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, MM gideriminde daha etkin bir materyal olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, kitosan-glutaraldehit kaplamasının pirina yüzeyinde daha işlevsel adsorpsiyon bölgeleri oluşturduğu göstermektedir.

Kt ile çapraz bağlanmış biyoadsorbanların doz etkisini değerlendirmek amacıyla, 0,02-0,2 g (0,8–8 g/L) aralığında adsorban miktarları kullanılarak pH 5-10 ve 25 °C koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ miktarı 0,05 g'dan (0,2 g/L) 0,15 g'a (0,6 g/L) çıktıkça, MM'nin uzaklaştırılma yüzdesi artmış ve sırasıyla %97,5 ve %77,8 değerlerine ulaşmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, her iki adsorban için de optimum adsorban dozu 0,6 g/L olarak belirlenmiştir.

MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Artan sıcaklığın, her iki adsorban için de adsorpsiyon

kapasitesini düşürdüğü belirlenmiştir. Termodinamik analizler sonucunda tüm sistemlerde negatif ΔG° değeri elde edilmiş olup, bu durum adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, negatif ΔH° değeri sürecin ekzotermik karakterde olduğunu, hesaplanan ΔS° değerleri ise sistemin düzensizliğinin azaldığını, yani adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzündeki rastgeleliğin azaldığını ortaya koymuştur.

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla, her iki adsorban 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 25 mL çözelti hacminde ve 0-540 dakikalık temas sürelerinde değerlendirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler, sözde-birinci mertebe, sözde-ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Her iki adsorban için de adsorpsiyon sürecinin en iyi sözde-ikinci mertebeden kinetik model ile temsil edildiği belirlenmiştir. Bu modelin yüksek uyum katsayısı ($R^2 > 0,99$), sistemin kimyasal etkileşimlerin hâkim olduğu bir kinetik mekanizma ile ilerlediğini göstermektedir.

Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Regresyon katsayılarına göre, her iki adsorban için adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermi ile uyum sağladığı belirlenmiştir (GA@Kt-Pr: $R^2 = 0,96$; GA@Kt-PC: $R^2 = 0,98$). Bu durum, adsorban yüzeylerinin homojen yapıda olduğunu ve tüm aktif bölgelerin eş enerjili olduğunu göstermektedir. Langmuir modeli uyarınca GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC adsorbanlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e_{max}}$) sırasıyla 104,16 mg/g ve 52,35 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Her iki kitosan kaplı adsorban için yeniden kullanılabilirlik deneyleri 5 döngüye kadar gerçekleştirilmiş ve her döngüde MM gideriminde bir azalma gözlemlenmiştir. MM giderimi, GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PC için sırasıyla 1-5 döngüler için %98,9-90,9 ve %44,7-80,4 arasında değişmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri, GA@Kt-Pr'nin MM için daha iyi geri dönüştürülebilirliğe sahip olduğunu ve yüksek adsorpsiyon verimliliğinin elde edilebileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, her iki adsorban da metilen mavisi gideriminde etkili bir performans sergilemiş; özellikle GA@Kt-Pr adsorbanı, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kinetik uyum parametreleriyle öne çıkarak boyar madde giderimi açısından daha verimli bir seçenek olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, bu malzemelerin sadece metilen mavisi değil, farklı boyar maddelerin uzaklaştırılmasında da potansiyel biyosorbentler olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

5.2 Öneriler

Bu tezde elde edilen sonuçlar ışığında, aşağıda belirtilen öneriler gelecekte yapılacak araştırmalar için rehber niteliğinde sunulmuştur:

- **Farklı Boyar Maddelerin İncelenmesi:** GA@Kt-Pr ve GA@Kt-PÇ adsorbanlarının metilen mavisi dışındaki anyonik ve katyonik boyar maddelere karşı adsorpsiyon etkinlikleri araştırılarak, bu biyosorbentlerin seçiciliği ve geniş uygulama potansiyeli değerlendirilebilir.
- **Gerçek Atıksu Uygulamaları:** Bu çalışmada kullanılan model çözeltiler yerine tekstil endüstrisi veya evsel atıksu gibi gerçek atık su örneklerinde adsorpsiyon verimliliği test edilerek malzemelerin pratik uygulanabilirliği değerlendirilebilir.
- **Modifikasyon Parametrelerinin Optimizasyonu:** Kitosan ve glutaraldehit ile yapılan modifikasyon işlemleri daha ileri düzey yüzey işlevselleştirmeleri (örneğin manyetik parçacıklar, nano katkılar) ile kombine edilerek adsorbanın yüzey alanı ve aktif bölge sayısı artırılabilir.
- **İzoterm ve Kinetik Modellerin Derinleştirilmesi:** Adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılmasını derinleştirmek adına, mevcut modellerin yanı sıra Elovich, Bangham, Boyd gibi ek kinetik modellerin veya Langmuir–Freundlich gibi hibrit izoterm modellerin uygulanabilir.
- **Rejenerasyon Verimliliği ve Döngü Sayısının Artırılması:** GA@Kt-Pr adsorbanının yeniden kullanılabilirliği umut verici olmakla birlikte, adsorbanın rejenerasyon koşulları (desorpsiyon ajanı türü, konsantrasyonu, işlem süresi) optimize edilerek döngü sayısı artırılabilir ve endüstriyel ölçek için daha sürdürülebilir hale getirilebilir.
- **Kolon Sistemlerinde Uygulama:** Laboratuvar ölçekli kesikli sistemlerden sürekli akışlı kolon sistemlerine geçilerek, bu adsorbanların gerçek arıtma sistemlerine entegrasyonu için ön çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdoul-Latif, F.M., Ainane, A., Hachi, T., Abbi, R., Achira, M., Abourriche, A., Brulé, M., Ainane, T., 2023, Materials derived from olive pomace as effective bioadsorbents for the process of removing total phenols from oil mill effluents. *Molecules*, 28, 4310. <https://doi.org/10.3390/molecules28114310>
- Acemioğlu, B., 2004b, Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes, *Bioresource Technology*, 93, 99–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.013>
- Aharoni, C. ve Sparks, D. L., 1991, Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment, In: Sparks, D. L. ve Suarez, D. L. (Eds.), Rates of Soil Chemical Processes, Soil Science Society of America Special Publication No. 27, pp. 1–18. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub27.c1>
- Ahmad, R., Mirza, A. ve Ansari, U., 2018, Removal of heavy metals using chitosan-based adsorbents — A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3930–3941. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.064>
- Ahmetli, G., Soydal, U., Kocaman, S., Ozmeral, N., Musayev, N., 2024, New biobased chitosan-modified peach kernel shell composites and examining their behavior in different environmental conditions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 280, 135832. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.135832>
- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Özkara, E., Yeni, O., Şahin, E.N., Akar, S.T., 2009, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1217–1225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.009>
- Aksu, Z., Tatlı, A.I., Tunç, Ö., 2008, A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, 142, 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.004>
- Al Ghouti, M.A., Al Absi, R.S., 2020, Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports*, 10, 15928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72958-6>
- Alkhamis, T.M., Kablan, M.M., 1999, A process for producing carbonaceous matter from tar sand, oil shale and olive cake. *Energy*, 24(10), 873–881. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(99\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(99)00035-3)

- Alouiz, I., Benhadj, M., Dahmane, E., Mouadili, A., Sennoune, M., Amarouch, M.Y. ve Mazouzi, D., 2024, Exploring the potential of olive pomace derived activated charcoal as an efficient adsorbent for methylene blue dye: A comprehensive investigation of isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Inclusive Publishing Trusted Science*, 11(5).
- Ammendola, P., Raganati, F., Chirone, R., 2017, CO₂ adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: Thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 322, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.050>
- An, I.A. ve diğ erleri, 2022, Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: a combined experimental and theoretical study, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 66236–66253. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22402-4>
- Baccar, R., Blázquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Sarra, M., 2010, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, 165(2–1), 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.024>
- Bajpai, S., Chaudhary, V., Bajpai, M., Kankane, C.R., 2020, Review on adsorptive removal of dyes from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101584. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101584>
- Bat-Amgalan, M., Miyamoto, N., Kano, N., Yunden, G., Kim, H.J., 2022, Preparation and characterization of low-cost ceramic membrane coated with chitosan: Application to the ultrafine filtration of Cr(VI). *Membranes*, 12, e835. <https://doi.org/10.3390/membranes12090835>
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1984, Fizikokimya–Adsorpsiyon. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul
- Bharathi, K.S., Ramesh, S.T., 2013, Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: A review. *Applied Water Science*, 3(4), 773–790. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0117-y>
- Bozkaya, O., 2010, Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aş ılanmış poli (etilen tereftalat) lifler ile seçimli adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 63s.

- Bütün, M., 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestanesi ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 149s.
- Crini, G., Badot, P.M., 2008, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
- Demirbaş, A., 2004, Adsorption of dyes from aqueous solutions onto activated carbon prepared from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.011>
- Dinçer, A., 2007, Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 89s.
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011, Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.029>
- Dutta, P.K., Tripathi, S., Mehrotra, G.K., Dutta, J., 2004, Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*, 114(4), 1173–1182. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.004>
- Edet, U.A., Ifelebuege, A.O., 2020, Kinetics, isotherms, and thermodynamic modelling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. *Processes*, 8, 665, 1–15. <https://doi.org/10.3390/pr8080665>
- Elmas, A., 2014, Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95s.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Montiel, A., 2008, The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel*, 87, 2582–2589. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.024>
- Eltaweil, A.S., Gaber, N.M., El-Subruiti, G.M., Omer, A.M., 2024, Dandelion-like Cu-Ni LDH-decorated biochar/aminated chitosan composite for boosting Fenton-like degradation of doxycycline: Insights into performance and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 394, e123716. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.123716>

- Eltaweil, A.S., Hashem, O.A., Abdel-Hamid, H., Abd El-Monaem, E.M., Ayoup, M.S., 2022, Synthesis of a new magnetic Sulfacetamide-Ethylacetoacetate hydrazone-chitosan Schiff-base for Cr(VI) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 222, 1465–1475. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.062>
- Elwakeel, K.Z., 2010, Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 673–679. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.090>
- Evcil, T., 2022, Atık zeytin küspesinin değerli ürünlere dönüştürülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.
- Ewansiha, C.J., Ekebafé, L.O., 2013, Utilization of cherry (*Chrysophyllum albidum*) seed shell powder for the treatment of wastewater, *International Journal of Research in Engineering and Social Sciences*, 3, 32–38.
- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.051>
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Ge, H., Wang, C., Liu, S., Huang, Z., 2016, Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, 221, 419–429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.067>
- Gkika, D.A., Mitropoulos, A.C., Kyzas, G.Z., 2022, Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations. *Science of The Total Environment*, 822, 153612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153612>
- Gohoho, H.D., Noby, H., Hayashi, J.I., El Shazly, A.H., 2022, Adsorption of methylene blue dye using raw and carbonized peanut shell. *Key Engineering Materials*, 932, 131–137. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.932.131>
- Hadi, A. G., 2013, Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan synthesized from fish shells, *British Journal of Science*, 5(2), 33–39.
- Hassaan, M.A., El Nemr, A., 2017, Health and environmental impacts of dyes: Mini review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64–67.

- Hassani, E.M.S., Duarte, H., Brás, J., Taleb, A., Taleb, M., Rais, Z., Eivazi, A., Norgren, M., Romano, A., Medronho, B., 2024, On the valorization of olive oil pomace: A sustainable approach for methylene blue removal from aqueous media. *Polymers*, 16. <https://doi.org/10.3390/polym16010123>
- Hatipoğlu, K., 2017, Hatay ilinde yakacak olarak kullanılan pirinanın kalite özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Haydari, I., Lissaneddine, A., Aziz, K., 2022, Optimization of preparation conditions of a novel low-cost natural bio-sorbent from olive pomace and column adsorption processes on the removal of phenolic compounds from olive oil mill wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 80044–80061. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22103-z>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ighalo, J.O., Omoarukhe, F.O., Ojukwu, V.E., Iwuozor, K.O., Igwegbe, C.A., 2022, Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review. *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100042. <https://doi.org/10.1016/j.cce.2022.100042>
- Inoue, K., Yoshizuka, K., Ohta, K., 1999, Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. *Analytica Chimica Acta*, 338, 209–218. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00489-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00489-1)
- İkbal, H. ve diğ., 2012, Adsorption of Reactive Red 3 and Direct Brown 95 dyes adsorption onto chitosan, *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(5–6), 357–367. <https://doi.org/10.4322/cct.2012.020>
- Jóźwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Rodziewicz, J., Mielcarek, A., 2017, Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of reactive black 5 dye. *Reactive and Functional Polymers*, 114, 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.02.007>
- Jang, J., Kim, H., Choi, H., 2018, Structural characteristics and adsorption mechanism of biochars derived from spent coffee grounds and pinewood for dye removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4523–4534. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0756-4>
- Kalıpçı, E., 2016, Removal of methylene blue from aqueous solutions with natural olive pomace modified with ultrasounds and acid, *Environmental Protection Engineering*, 42(3), 1-14. <https://doi.org/10.5277/EPE160309>

- Karaca, C., Bozoğlu, B., Polat, O., 2015, Hatay ili pirina atık miktarının ve enerji potansiyelinin haritalanması, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29(2).
- Karthik, R., Meenakshi, S., Shanthi, M., 2016, Fabrication of magnetically separable polymer hybrid for methylene blue dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2492–2504. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.009>
- Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 84s.
- Khalid, A., Hani, Z., Martı, M.E., 2021, Evaluation of olive pomace for the separation of anionic dyes from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*, 227, 412–424. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27057>
- Khalid, A., Zeidan, H., Martı, M.E., 2021. Evaluation of Olive Pomace for the Separation of Anionic Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Thermodynamic, and Isotherm Studies. *Environmental Research and Technology*, 3(1), 1–12. <https://doi.org/10.1002/ert2.12106>
- Kılıç, M., 2009, Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 98 s.
- Kocaman, S., 2020b, Synthesis and cationic dye biosorption properties of a novel low-cost adsorbent: coconut waste modified with acrylic and polyacrylic acids. *International Journal of Phytoremediation*, 22(5), 551–566. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1692366>
- Kocaman, S., 2020a, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption on levulinic acid-modified natural shells. *International Journal of Phytoremediation*, 22, 885–895. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1779215>
- Kocaman, S., 2023, Evaluation of adsorption characteristics of new-generation CNT-based adsorbents: characterization, modeling, mechanism, and equilibrium study, *Carbon Letters*, 33, 883-897. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00468-5>
- Kocaman, S., Akyay, İ., 2024, Itaconic acid based epoxy resin and application of olive pomace on the production of composite materials. *Industrial Crops and Products*, 222, 120022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120022>

- Kong, D., Wilson, L.D., 2020, Uptake of methylene blue from aqueous solution by pectin–chitosan binary composites. *Journal of Composites Science*, 4(3), 95. <https://doi.org/10.3390/jcs4030095>
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Dinesh Kirupha, S., 2019, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination and Water Treatment*, 167, 285–296. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24442>
- Kutluay, S., Demirtaş, İ. ve Yılmaz, M., 2019, Fiziksel adsorpsiyonun termodinamik parametreleri ve uygulamaları, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 132, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.010>
- Kyaw, A., Aziz, A.A., Adnan, R., & Ngadi, N., 2011. Modification of chitosan by epichlorohydrin for removal of reactive dye from aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(6), pp.3523–3530. <https://doi.org/10.1002/app.34477>
- Lagergren, S.Y., 1898, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Li, C., Wang, F., Peng, W. ve He, Y. H., 2013, Preparation of chitosan and epichlorohydrin cross-linked adsorbents and adsorption property of dyes, *Applied Mechanics and Materials*, 423–426, 584–587. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.584>
- Li, F. ve Ding, C., 2011, Adsorption of Reactive Black M-2R on chitosan with different degrees of deacetylation, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 6, 25–31. <https://doi.org/10.1177/155892501100600303>
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L., 2010, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.10.007>
- Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M.W., 2013, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.03.002>

- Maghsoudi, M., Ghaedi, M., Zinali, A., Ghaedi, A.M., Habibi, M.H., 2015, Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: kinetic and isotherm study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.068>
- Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., Tabrizi, N. S., 2011, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination*, 267 (1), 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.007>
- Malkoç, E., Nuhoğlu, Y., Dündar, M., 2006, Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.051>
- Malleswari, P.V.N., Swetha, S., Jegadeesan, G.B., Rangabhashiyam, S., 2022, Biosorption study of amaranth dye removal using *Terminalia chebula* shell, *Peltophorum pterocarpum* leaf and *Psidium guajava* bark. *International Journal of Phytoremediation*, 24, 1081–1099. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.2018801>
- Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B.H., 2017, Adsorption of acid blue 29 and methylene blue on mesoporous K₂CO₃-activated olive pomace boiler ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 535, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.004>
- Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B.H., 2017, Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue, *Chemical Engineering Research and Design*, 128, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.015>
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.009>
- Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., Sardi, A., Boukoussa, B., Sassi, M., Bengueddach, A., 2020, Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiitechitosan composite beads, *Carbohydrate Polymers*, 229, 115399. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115399>
- Mustafa, F. H. A., Gad ElRab, E. K. M., Kamel, R. M., Elshaarawy, R. F. M., 2023, Cost-effective removal of toxic methylene blue dye from textile effluents by new integrated crosslinked chitosan/aspartic acid hydrogels, *International Journal of*

Biological Macromolecules, 248, 125986.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125986>

- Nayl, A.E.A.A., Abd-Elhamid, A.I., Arafa, W.A.A., Ahmed, I.M., El-Shanshory, A.A., Abu-Saied, M.A., Bräse, S., 2022, Chitosan-functionalized-graphene oxide (GO@CS) beads as an effective adsorbent to remove cationic dye from wastewater, *Polymers*, 14(19), 4236. <https://doi.org/10.3390/polym14194236>
- Ngah, W.S.W., Teong, L.C., Hanafiah, M.A.K.M., 2010, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.018>
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P., Chacha, J., 2008, Studies of chromium removal from tannery waste waters by algae biosorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.073>
- Özbelge, T., 1992, Atıksu özellikleri ve analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, Bölüm 1, 1–28.
- Özüsoy, M., 2022, Atık biyokütleden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Papadaki, M.I., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Avila, H.E., Bonilla-Petriciolet, A., Georgopoulos, S., 2021, Nut shells as adsorbents of pollutants: research and perspectives, *Frontiers in Chemical Engineering*, 3, 1-19.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Singchan, O., 2008, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1149–1156. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407013659>
- Piccin, J.S., Vieira, M.L.G., Gonçalves, J.O., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2009, Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: isotherm analysis, *Journal of Food Engineering*, 95(1), 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017>
- Premkumar, M.P., Thiruvengadaravi, K.V., Senthil Kumar, P., Nandagopal, J., Sivanesan, S., 2018, Eco-Friendly Treatment Strategies for Wastewater Containing Dyes and Heavy Metals, *Environmental Contaminants, Energy, Environment, and Sustainability*, Springer Nature, 317–360. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7332-8_14

- Qiao, L., Wang, S., Wang, T., Yu, S., Guo, S., Du, K., 2021, High-strength and low-swelling chitosan/cellulose microspheres as a high-efficiency adsorbent for dye removal, *Cellulose*, 28, 9323–9333. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04116-9>
- Rápó, E., Tonk, S., 2021, Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021), *Molecules*, 26(17), 5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- Rizzi, V., Agostino, F.D., Fini, P., Semeraro, P., Cosma, P., 2017, An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater, *Dyes and Pigments*, 140, 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.012>
- Rizzi, V., Lacalamita, D., Gubitosa, J., Fini, P., Petrella, A., Romita, R., Agostiano, A., Gabaldón, J.A., Gorbe, M.I.F., Morte, T.G., Cosma, P., 2019, Removal of tetracycline from polluted water by chitosan-olive pomace adsorbing films, *Science of The Total Environment*, 693, 133620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.163>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 1999, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press. <https://doi.org/10.1002/vipr.19990110317>
- Sadiq, A.C., Olasupo, A., Ngah, W.S.W., Rahim, N.Y., Suah, F.B.M., 2021, A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: a short review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 1151–1163. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.154>
- Saha, T.K., Bhounik, N.C., Karmaker, S., Ahmed, M.G., Ichikawa, H., Fukumori, Y., 2010. Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10), 898–906. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.210107>
- Saheed, I.O., Oh, W.D., Mohd Sua, F.B., 2021, Chitosan modifications for adsorption of pollutants-a review, *Journal of Hazardous Materials*, 408, e124889. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889>
- Salama, A., El-Sakhawy, M., 2023, Synthesis and adsorption performance of functionalized chitosan and carboxyethylsilanetriol hybrids, *BMC Chemistry*, 17(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s13065-023-00940-0>

- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280(1–3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.023>
- Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P., Feng, X., 2014, Equilibrium adsorption of ion from aqueous solution on pulp waste, *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 10, 35–47.
- Chandra, T.V.S., Shivakumar, K., Ramesh, P.S., 2015, Adsorption studies on the removal of crystal violet dye using activated carbon prepared from jackfruit peel, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.001>
- Sargin, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., Ceter, T., 2015, Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal, *Bioresour. Technol.* 177, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.067>.
- Chandra, T. S., Mudliar, S. N., Vidyashankar, S., Mukherji, S., Sarada, R., Krishnamurthi, K., & Chauhan, V. S. (2015). Defatted algal biomass as a non-conventional low-cost adsorbent: Surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. *Bioresource Technology*, 184, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.018>
- Saritha, B., Chockalingam, M.P., 2017. Adsorption study on removal of basic dye by modified coconut shell adsorbent, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8, 1370–1374. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1322-3>
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.018>
- Shahidi, F., Arachchi Jeon, J.K.V., 1999. Food applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 37–51. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00010-7)

- Sharmin, N., Rosnes, J.T., Prabhu, L., Böcker, U., Sivertsvik, M., 2022. Effect of citric acid cross linking on the mechanical, rheological and barrier properties of chitosan, *Molecules*, 27, e5118. <https://doi.org/10.3390/molecules27155118>
- Shrestha, S., Son, G., Lee, S.H., Lee, T.G., 2013. Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber, *Chemosphere*, 92, 1053–1061. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.027>
- Singh, L., Singh, V.P., 2014. Textile dyes degradation: A microbial approach for biodegradation of pollutants, in: S.N. Singh (Ed.), *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1571-4_6
- Singha, S., Maity, A., Singha, N.K., 2009, Poly(methyl methacrylate) modified chitosan: Synthesis, characterization, and application for removal of azo dyes from aqueous solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 112(2), 1175–1183. <https://doi.org/10.1002/app.29613>
- Soliman, N.K., Moustafa, A.F., 2020, Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.022>
- Soydal, U., Kocaman, S., Ahmetli, G., Avsar, S., 2024, Methylene blue sorption performance of lignocellulosic peach kernel shells modified with cellulose derivative chitosan as a new bioadsorbent, *International Journal of Biological Macromolecules*, 280, 135646. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135646>
- Sun, S.F., Wan, H.F., Zhao, X., Gao, C., Xiao, L.P., Sun, R.C., 2023, Facile construction of lignin-based network composite hydrogel for efficient adsorption of methylene blue from wastewater, *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126688>
- Şeker, A.F., 2002, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü*, Gebze.
- Şentürk, I., Alzein, M., 2020. Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent-performance in batch and column system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, e100254. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100254>
- Tan, K.L., Hameed, B.H., 2017. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>

- Tan, Y., Yılmaz, M., Yıldız, M., 2007, Adsorpsiyon termodinamiği üzerine bir inceleme, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(1), 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7462-0>
- Tang, L., Yu, J., Pang, Y., Zeng, G., Deng, Y., Wang, J., Ren, X., 2016. Enhanced removal of methylene blue from aqueous solution by oxidation-modified biochar derived from bamboo. *Chemical Engineering Journal*, 256, 593–600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>
- Thommes, M. ve diğ., 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Uddin, M.K., Nasar, A., 2020. Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*, 10, 7983. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64837-4>
- Üstün, N., 2005. Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11, 235–250. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yan, M., Huang, W., Li, Z., 2019. Chitosan cross-linked graphene oxide/lignosulfonate composite aerogel for enhanced adsorption of methylene blue in water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 927–935. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.123>
- Yang, R.T., 2003, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 403 s. <https://doi.org/10.1002/047144409X>

- Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., Wuc, C., 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.014>
- Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23(5), 357–366. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00006-9)
- Zargar, V., Asghari, M., Dashti, A., 2015. A review on chitosan-based adsorbents for the removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3), 1726–1750. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-8>
- Zhong, T., Xia, M., Yao, Z., Han, C., 2022. Chitosan/Silica nanocomposite preparation from shrimp shell and its adsorption performance for methylene blue. *Sustainability*, 15(1), 47. <https://doi.org/10.3390/su15010047>