



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MANYETİK BİYOKOMPOZİT
ADSORBENTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU: METİLEN
MAVİSİ
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Aslı ARAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aslı ARAS tarafından hazırlanan “Manyetik biyokompozit bazlı adsorbentlerin sentezi ve karakterizasyonu: Metilen Mavisi Adsorpsiyonu” adlı tez çalışması 29/04/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

.....

Danışman

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

.....

Üye

Doç. Dr. Türkan ALTUN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Aslı ARAS

29.04.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK BİYOKOMPOZİT ADSORBENTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Aslı ARAS

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

Danışman: Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

2024, 120 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Şerife PARLAYICI
Prof Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. Türkan ALTUN**

Teknolojinin ve nüfusun artışıyla birlikte insanların ihtiyaçları artmış, tekstil endüstrisi faaliyetlerinde hızlı bir artış görülmüştür. Bu ihtiyaçların karşılanabilmesi amacıyla endüstriyel ürünlerin boyanabilmesi, boyar maddelerin tüketimine yol açmıştır. Ancak arıtmaları gerçekleştirilmeden su kaynaklarına deşarj edilen boyar madde içeren sular, su kirliliğine sebep olmaktadır.

Boyar maddeler, yapılarındaki aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle düşük biyolojik bozunabilir özellikler gösterirler. Aynı zamanda dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Dolayısıyla uygun ve yeterli miktarda arıtılmadıklarında sudaki yaşam için öldürücü etkiye sahiptirler.

Bu çalışmada, gluteraldehit çapraz bağlı kitosan kaplı bitkisel atık (zeytin ağaçları yaprakları, ceviz ağacı yaprakları ve incir ağacı yaprakları) içeren manyetik biyokompozit adsorbanlar sentezlenerek sulu ortamdan metilen mavisi (MM) uzaklaştırılmasının incelenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen biyokompozitlerin, zamana bağlı MM tutma kapasitesi, farklı başlangıç konsantrasyonlarında MM adsorplama kapasitesi, pH'ya bağlı MM kapasitesi, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu belirlenmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde gluteraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı zeytin ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$), gluteraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı ceviz ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$) ve gluteraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı incir ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$) biyokompozitleri için optimum adsorban dozajı 6 g/L olarak bulunmuştur. MM giderim prosesinde her üç biyokompozit adsorban için denge süresinin 120 dak. olduğu gözlemlenmiştir. MM adsorpsiyon verimliliği için en uygun pH' ın 6 olduğu bulunmuştur.

Tezde sentezlenen $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanlarının MM adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey özellikleri SEM analizi ile elementel bileşim SEM-EDX analizi ile

fonksiyonel gruplarının karakterizasyonu FTIR yöntemi ile ve yapısal analizler XRD tekniği ile tayin edilmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerin sulu çözeltilerden MM giderimi için etkili adsorbanlar olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Bitkisel atık, Fe_3O_4 , Gluteraldehit, Kitosan, Metilen mavisi, Termodinamik.



ABSTRACT

MS THESIS

MAGNETIC BIOCOMPOSITE SYNTHESIS OF ADSORBENTS AND CHARACTERIZATION: METHYLENE BLUE INVESTIGATION OF ADSORPTION

Aslı ARAS

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

Advisor: Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

2024, 120 Pages

**Jury
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI
Prof Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. Türkan ALTUN**

With the increase in technology and population, people's needs have increased and there has been a rapid increase in textile industry activities. In order to meet these needs, the ability to dye industrial products has led to the consumption of dyestuffs. However, water containing dyestuffs discharged into water resources without treatment causes water pollution.

Dyes have low biodegradability properties due to the aromatic rings and double bonds in their structures. They are also durable and permanent chemical substances. Therefore, if they are not purified appropriately and in sufficient quantities, they have a lethal effect on aquatic life.

In this study, it was aimed to investigate the removal of methylene blue (MM) from aqueous media by synthesizing magnetic biocomposite adsorbents containing glutaraldehyde cross-linked chitosan-coated vegetal waste (olive tree leaves, walnut tree leaves and fig tree leaves).

Time-dependent MM retention capacity, MM adsorption capacity at different initial concentrations, pH-dependent MM capacity, adsorption thermodynamics and adsorption isotherms of the synthesized biocomposites were examined. It was tried to determine its suitability for Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms.

In the adsorption process, magnetic chitosan-based olive tree leaf cross-linked with glutaraldehyde ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$), magnetic chitosan-based walnut tree leaf cross-linked with glutaraldehyde ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$) and magnetic chitosan-based fig tree leaf cross-linked with glutaraldehyde ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$). The optimum adsorbent dosage for biocomposites was found to be 6 g/L. In the MM removal process, the equilibrium time for all three biocomposite adsorbents was 120 min. It has been observed that . The most suitable pH for MM adsorption efficiency was found to be 6.

Surface properties of $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ and $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbents synthesized in the thesis before and after MM adsorption, elemental composition by SEM analysis, characterization of

functional groups by SEM-EDX analysis, determination by FTIR method and structural analyzes by XRD technique. has been made.

It has been proven that $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ and $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biocompocites prepared in this study are effective adsorbents for MM removal from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherms, Chitosan, Fe_3O_4 , Glutaraldehyde, Methylene blue, Plant waste.



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her bir adımında, değerli tecrübelerini ve destekleri ile her zaman yanımda olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Şerife PARLAYICI' ya katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Eğitim-öğretim hayatımın tamamında tüm özverileriyle, maddi-manevi destekleriyle bugünlere gelebilmemi sağlayan ve her adımında yanımda olan kıymetli annem Leman ARAS' a, babam Turgay ARAS' a ve abim Tolga ARAS' a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yüksek lisans alanımdaki gelişmelere katkı sağlayabilmek amacıyla her kararına destek olan, yol arkadaşım Yasin SARIKAYA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aslı ARAS
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
GİRİŞ.....	1
1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ	3
2. SU KİRLİLİĞİ	3
2.1. Su Kirliliği ve Boyar Maddeler	4
2.2. Boyar Madde	5
2.2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	6
2.2.1.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	7
2.2.1.2. Çözünbilme özelliklerine göre boyar maddeler	8
2.2.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar madde sınıfı.....	10
2.3. Metilen Mavisi	12
2.4. Atık Sularda Boyar Madde Giderim Yöntemleri.....	14
2.4.1. Kimyasal arıtım yöntemleri	15
2.4.1.1. Elektrokoagülasyon;	15
2.4.1.2. Yükseltgenme yöntemleri	16
2.4.1.3. Kimyasal çöktürme yöntemi	16
2.4.2. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	17
2.4.2.1. Aerobik adsorpsiyon yöntemi.....	17
2.4.2.2. Anaerobik adsorpsiyon yöntemi.....	18
2.4.3. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	19
2.4.3.1. Membran filtrasyonu.....	19
2.4.4. İyon değişim yöntemi	19
3. ADSORPSİYON.....	20
3.1. Adsorpsiyon Türleri	22
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi (Fizisorpsiyon)	22
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon yöntemi (Kemisorpsiyon)	22
3.1.3. İyonik adsorpsiyon	23
3.2. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları.....	23
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	23

3.3.1. pH	23
3.3.2. Sıcaklık	24
3.3.3. Temas süresi	24
3.3.4. Adsorbanın yüzey alanı	25
3.3.3. Adsorbanın tanecik yapısı ve boyutu.....	25
3.3.5. Karıştırma hızı	25
3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	26
3.4.1. Langmuir izoterm modeli	26
3.4.2. Freundlich izoterm modeli	29
3.4.3. Temkin izoterm modeli.....	31
3.5. Adsorpsiyon Verimi	32
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	32
3.7. Adsorban Materyaller	33
3.7.1. Kitin	34
3.7.2. Kitosan	35
3.8. Bitkisel Atıkların Biyoadsorban Olarak Potansiyeli.....	38
3.8.1. Adsorban sentezinde incir ağacı yaprağı potansiyeli	38
3.8.1.1. Dünya incir üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri	39
3.8.1.2. Türkiye’de incir üretim değerleri.....	40
3.8.2. Adsorban olarak ceviz ağacı yaprağı potansiyeli	41
3.8.2.1. Dünya ceviz üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri	41
3.8.2.2. Türkiye’de ceviz üretimi, verimi ve yeterlilik derecesi	42
3.8.3. Adsorban sentezinde zeytin yaprağı potansiyeli	43
3.8.3.1. Dünyada zeytin üretim değerleri	44
3.8.3.2. Türkiye’de zeytin üretim değerleri	44
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	46
6. MATERYAL VE METOT	52
6.1. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Kimyasallar	52
6.1.1. Metilen mavisi	52
6.2. Kullanılan Cihazlar	53
6.3. Biyokompozit Adsorbanların Hazırlanması.....	54
6.3.1. Biyokompozit sentezinde ceviz ağacı yapraklarının hazırlanması.....	54
6.3.2. Biyokompozit sentezinde zeytin ağacı yapraklarının hazırlanması	55
6.3.3. Biyokompozit sentezinde incir ağacı yapraklarının hazırlanması.....	55
6.4. Biyokompozit Boncukların Hazırlanması	56
6.5. Çözeltilerin Hazırlanması.....	58
6.6. Karakterizasyon Çalışmaları	59
6.6.1. FTIR analizi	59
6.6.2. XRD analizi.....	65
6.6.3. SEM analizi.....	67
6.6.4. SEM/EDX mapping.....	71
6.7. Adsorpsiyon Deneyleri.....	78
6.7.1. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi	78
6.7.2. Adsorban dozajının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	79
6.7.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi	83
6.7.4. pH’ ın adsorpsiyon üzerine etkisi	86
6.7.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	90
6.7.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	91

6.7.7. Termodinamik Çalışmalar	97
7. METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNA İLİŞKİN DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLAR	99
7.1. Başlangıç MM Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerinde Etkisi	99
7.2. Adsorban Dozajının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	99
7.3. pH Değişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	101
7.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	101
7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	102
7.6. Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi	103
7.7. Termodinamik Çalışmalar	104
8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	105
KAYNAKLAR	108



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Su kirliliğinin sebepleri.....	4
Şekil 2.2.1.1. Boyar madde sınıflandırması	7
Şekil 2.3.1. MM moleküler yapısı.	13
Şekil 2.3.2. MM fiziksel formu.....	13
Şekil 3.1. Adsorpsiyon işleminin mekanizması.	20
Şekil 3.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi	21
Şekil 3.4.1.1. Langmuir izotermi gösterimi.....	28
Şekil 3.4.2.1. Freundlich izoterm gösterimi	30
Şekil 3.4.3.1. Temkin izotermi gösterimi	31
Şekil 3.7.1.1. Kitin polimerik yapısı	34
Şekil 3.7.1.2. Kitin yapısı ve bulundurduğu canlı örnekleri.....	35
Şekil 3.7.2.1. Kitosan'ın polimerik yapısı.....	36
Şekil 3.7.2.2. Kitinin deasetilasyonu ile kitosan sentezi.	37
Şekil 3.7.2.3. Gluteraldehitle çapraz bağlı kitosanın şematik gösterimi.	37
Şekil 3.8.1.1. İncir meyvesi ve incir ağacı.	39
Şekil 3.8.2.1. Ceviz ağacı yaprakları ve ceviz ağacı.....	41
Şekil 3.8.3.1. Zeytin Yaprakları.....	43
Şekil 6.1.1.1. MM' in molekül yapısı	53
Şekil 6.3.1.1. Ceviz yaprakları kurutulmuş hali	54
Şekil 6.3.2.1. Zeytin yaprakları kurutulmuş hali	55
Şekil 6.3.3.1. İncir yaprakları kurutulmuş hali	56
Şekil 6.3.3.2 İncir yaprakları öğütülmüş hali	56
Şekil 6.4.1. Kitosan ve gluteraldehitin çapraz bağlanması.....	57
Şekil 6.4.2. nFe ₃ O ₄ -Kts-CY, nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY, nFe ₃ O ₄ -Kts-İY kompozitlerinin hazırlanması ve MM adsorpsiyonunun şematik diyagramı	57
Şekil 6.4.3. nFe ₃ O ₄ -Kts-CY, nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY, nFe ₃ O ₄ -Kts-İY biyokompozitlerinin ıslak ve kuru fotoğraf görüntüleri.....	58
Şekil 6.5.1. MM stok çözeltisi	58
Şekil 6.5.2. Farklı konsantrasyonlarda MM çözeltisi	59
Şekil 6.6.1.1. (a) Saf kitosan, (b) nFe ₃ O ₄ -Kts-CY adsorpsiyon öncesi (c) nFe ₃ O ₄ -Kts- CY adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği	61
Şekil 6.6.1.2. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği	63
Şekil 6.6.1.3. nFe ₃ O ₄ -Kts-İY (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği	64
Şekil 6.6.2.1. (a) Kitosan (b) Nano Fe ₃ O ₄ (c) nFe ₃ O ₄ -Kts-CY (d) nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY (e) nFe ₃ O ₄ -Kts-İY XRD grafiği	66
Şekil 6.6.3.1 nFe ₃ O ₄ -Kts-CY yaprağı adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri	68
Şekil 6.6.3.2. nFe ₃ O ₄ -Kts-CY MM adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	68
Şekil 6.6.3.3. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri.....	69
Şekil 6.6.3.4. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	69
Şekil 6.6.3.5. nFe ₃ O ₄ -Kts-İY adsorpsiyonu öncesine ait SEM görüntüleri	70
Şekil 6.6.3.6. nFe ₃ O ₄ -Kts-İY adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	70
Şekil 6.6.4.1. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY MM adsorpsiyonu öncesinde elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası.....	71
Şekil 6.6.4.2. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY MM adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları ..	72

Şekil 6.6.4.3. (a) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri (b) elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası.	72
Şekil 6.6.4.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonuna ait EDX analizi sonuçları	73
Şekil 6.6.4.5. (a) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonu öncesine ait SEM-EDX görüntüleri (b) elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası.....	74
Şekil 6.6.4.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları ..	74
Şekil 6.6.4.7. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası	75
Şekil 6.6.4.8. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorpsiyona ait EDX analizi sonuçları.....	75
Şekil 6.6.4.9. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonu öncesine ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası	76
Şekil 6.6.4.10. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları	76
Şekil 6.6.4.11. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts İY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası	77
Şekil 6.6.4.12. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ MM adsorpsiyonuna ait EDX analizi sonuçları	77
Şekil 6.7.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi	78
Şekil 6.7.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi.	79
Şekil 6.7.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi.	79
Şekil 6.7.2.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri	80
Şekil 6.7.2.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri	81
Şekil 6.7.2.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri.	81
Şekil 6.7.2.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri	82
Şekil 6.7.2.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri	82
Şekil 6.7.2.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri	83
Şekil 6.7.3.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi	84
Şekil 6.7.3.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	84
Şekil 6.7.3.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi	85
Şekil 6.7.3.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$	85
Şekil 6.7.3.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi	86
Şekil 6.7.3.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	86
Şekil 6.7.4.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın % Sorpsiyona etkisi.....	88
Şekil 6.7.4.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın q_e etkisi.	88
Şekil 6.7.4.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$	89
Şekil 6.7.4.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın	89
Şekil 6.7.4.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH' ın % Sorpsiyona etkisi.	90
Şekil 6.7.4.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın q_e etkisi.	90

Şekil 6.7.5.1. Sıcaklığın MM adsorpsiyonunda % Sorpsiyon üzerindeki etkisi	91
Şekil 6.7.6.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ Langmuir izoterm grafiği.....	92
Şekil 6.7.6.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ Freundlich izoterm grafiği	92
Şekil 6.7.6.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ Temkin izoterm grafiği.	93
Şekil 6.7.6.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ Langmuir izoterm grafiği.	93
Şekil 6.7.6.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ Freundlich izoterm grafiği.....	94
Şekil 6.7.6.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ Temkin izoterm grafiği	94
Şekil 6.7.6.7. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ Langmuir izoterm grafiği.	95
Şekil 6.7.6.8. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ Freundlich izoterm grafiği.	95
Şekil 6.7.6.9. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ Temkin izoterm grafiği.	96
Şekil 6.7.7.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ için $\ln K_c$ ’ ye karşı $1/T$ grafiği.	97
Şekil 6.7.7.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için $\ln K_c$ ’ ye karşı $1/T$ grafiği.....	98
Şekil 6.7.7.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ için $\ln K_c$ ’ ye karşı $1/T$ grafiği.....	98



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.2.1. Kromojen boyar maddeler.....	5
Çizelge 2.2.2. Oksokrom boyar maddeler	6
Çizelge 2.2.1.3.1. Boyar maddeler ve özellikleri.....	12
Çizelge 2.3.1. MM' in fiziksel özellikleri	13
Çizelge 2.3.2. MM kimyasal özellikleri	14
Çizelge 3.8.1.1.1. Dünya incir üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri.....	39
Çizelge 3.8.1.2.1. Türkiye incir üretimi ve ağaç varlığının yıllara göre değişimi	40
Çizelge 3.8.1.2.2. Ficus türleri ve yayıldığı alanlar	40
Çizelge 3.8.2.1.1. Dünyada ceviz üretimi	42
Çizelge 3.8.2.2.1. Türkiye ceviz üretimi, verimi ve yeterlilik derecesi	42
Çizelge 3.8.3.1.1. Dünya tane zeytin üretimi	44
Çizelge 3.8.3.2.1. Türkiye'de zeytin alanları, ağaç sayısı, üretim ve verim durumu	45
Çizelge 6.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar	52
Çizelge 6.1.2.1. MM kimyasal özellikleri	53
Çizelge 6.2.1. Kullanılan cihazlar	53
Çizelge 6.7.2.1. nFe ₃ O ₄ -Kts-CY ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, C _e (mg/L) adsorpsiyon kapasitesi, q _e (mg/g), ve sorpsiyon (%) verileri.80	
Çizelge 6.7.2.2. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, C _e (mg/L) adsorpsiyon kapasitesi, q _e (mg/g), ve sorpsiyon (%) verileri.81	
Çizelge 6.7.2.3. nFe ₃ O ₄ -Kts-İY ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, C _e (mg/L) adsorpsiyon kapasitesi, q _e (mg/g), ve sorpsiyon (%) verileri.82	
Şekil 6.7.3.4. nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	85
Çizelge 6.7.4.1. Farklı adsorbanların MM adsorpsiyonunda pH'a bağlı olarak konsantrasyon, C _e (mg/L, adsorpsiyon kapasitesi q _e (mg/g), ve MM adsorpsiyonunda % Sorpsiyon verileri.	87
Çizelge 6.7.5.1. Sıcaklığın farklı adsorbanlardaki % Sorpsiyon üzerinde etkisi.	91
Çizelge 6.7.6.1. Biyokompozitler ile MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin model sabitleri ve R ² değerleri.	96
Çizelge 6.7.7.1. Farklı adsorbanlar üzerinde MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_0 : Adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonu

C_e : Adsorbanın konsantrasyonu (g adsorplanan bileşen /L çözelti)

q : Birim adsorban miktarı başına tutulan adsorban miktarı

q_e : Deneysel olarak belirlenen birim adsorban miktarı başına tutulan adsorban miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)

T : Sıcaklık, (K)

R : Evrensel gaz sabiti

t : Zaman (dak)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (J/mol.K)

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)

Kısaltmalar

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

EDX : Enerji dağılım x-ışını spektrometresi

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

XRD : X-Işını Kırınım yöntemi

UV-VIS: Ultraviyole ve görünür ışık adsorpsiyon spektroskopisi

MM: Metilen mavisi

GİRİŞ

Gelişen ve sürekli artan dünya nüfusuyla birlikte endüstriyel ihtiyaçlara yönelik artış gözlenmektedir. Diğer taraftan sanayi üretiminde yaşanan bu gelişmeler; doğal kaynakların tükenme riskine, su kirliliğine, hava kirliliğine ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Son yıllarda su kirliliği çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Tran ve ark., 2020a). Metaller ve boyalar da dahil olmak üzere birçok kirletici su kirliliğine neden olmaktadır (Yagub ve ark., 2012). Bu tehlikeli maddeler arasında boyalar en önemlilerinden olup insan sağlığı açısından potansiyel risklere sahiptirler.

Kozmetik, tekstil, deri, matbaa, plastik, kâğıt, kauçuk, boya üretimi ve gıda işleme gibi pek çok endüstrinin atık suları çeşitli türlerde toksik boyalar içermektedir (Parlayıcı ve Aras, 2024a). Toplam yıllık üretimde 10.000'den fazla boya, dünya çapında 700.000 metrik tonun üzerinde ticari olarak mevcuttur ve boya maddelerinin %5-10' u endüstriyel atık sulara deşarj edilmektedir (Yagub ve ark. 2012). Türkiye'nin ise sanayi üretim potansiyelinin %20 oranını tekstil endüstrisi oluşturmaktadır (Ustabaşı, 2016). Boya içeren bu atık suların plansız deşarjı veya boşaltılması yüzey sularını tehdit etmektedir (Donkadokula ve ark., 2020). Boyaların ve bunların metabolik yan ürünlerinin çoğu insanlar, hayvanlar ve suda yaşayan canlılar için toksiktir. Anyonik boyalar bazik boyalara göre daha az toksiktir (Sen ve ark. 2011). MM suda en yaygın çözünen boyalardan olup genel olarak pamuk, deri boyama, baskı ve tıbbi amaçlar için kullanılan boyar maddelerdendir (Parlayıcı ve Aras, 2024b). Bu boya insan için önemli derecede toksik olmasa da göz tahrişine, cilt tahrişine ve kan değişiklikleri dahil sistemik etkilere neden olabilir (Sen ve ark. 2011). MM kusma, bulantı, ishal, aşırı terleme, bilinç bulanıklığı, gastrite neden olabilir ve nefes almayı zorlaştırabilir (Parlayıcı ve Aras, 2024a). Bu nedenle endüstriyel atıklardan boyaların güvenli bir şekilde bertaraf edilmesi büyük önem taşımaktadır. Boya içeren atık suların arıtımı için çeşitli arıtma teknikleri kullanılmaktadır.

Boyaların sulu ortamlardan giderimi için biyolojik metotların (Samimi, 2024) ve ileri oksidasyon tekniklerinin (Sen ve ark. 2011), yanı sıra koagülasyon/flokülasyon (Aker ve ark., 2022) gibi fizikokimyasal teknikler, membran filtrasyonu (Li ve ark., 2023), elektrokimyasal prosesler (Kumari ve ark., 2023), adsorpsiyon (Parlayıcı ve Aras, 2024b), iyon değişimi (Kumari ve ark., 2023) ve nano bazlı fotokatalitik bozunma (Aker ve ark., 2022) kullanılan yaygın metotlardandır. Ancak bu arıtma yöntemlerinden bazılarının yüksek maliyet, yüksek enerji gereksinimi, rengin tam olarak giderilmemesi

ve ileri arıtma gerektiren toksik atık ürünlerin oluşması gibi kendi sınırlamaları vardır. Birçok boyanın ısıya, ışığa ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı olması, bu bazı geleneksel yöntemleri zorlaştırmaktadır (Yalvaç, 2018). Adsorpsiyonun, çok çeşitli bileşikleri ayırma kabiliyeti, düşük maliyetli adsorbanların bol miktarda bulunabilirliği, basit tasarımı ve kolay kullanımı nedeniyle atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için ucuz, çevre dostu ve biyouyumlu bir yöntem olarak daha çok tercih edilmektedir (Parlayıcı ve Aras, 2024a).

Yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında en çok tercih edilenden biri aktif karbondur. Ancak aktif karbonun yüksek maliyetli olması ve yenileme sürecinin karmaşıklığı nedeniyle arıtımı sınırlamaktadır (Parlayıcı ve Aras, 2024b). Bu nedenle uygun maliyetli ve bol miktarda bulunabilen alternatif adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç doğrultusunda tarımsal atıklar ile boyar madde giderimi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır (Yalvaç, 2018). Bitkisel atıkların adsorpsiyon kapasitesi, yüzey modifikasyonu ile yüzey alanı ve fonksiyonel grupların artırılmasıyla artırılabilir (Esmaeili ve ark., 2018). Son yıllarda, kimyasal modifikasyonun yanı sıra, polisakkaritler gibi doğal polimerler, bulunabilirlikleri, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve gelişmiş aktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Parlayıcı, 2024). Kitinin doğal bir biyopolimeri olarak kitosan (Kts) uygun maliyetli, zararsız, kolay temin edilebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, biyouyumlu gibi özelliklere sahip bir polisakkarittir. Amino ve hidroksil gibi yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı, kirletici maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında onu üstün özelliklere sahip bir malzeme haline getirmektedir (Parlayıcı, 2024). Ancak kitosan'ın asidik ortamda çözünmesi, düşük yüzey alanı ve mekanik mukavemeti gibi bazı dezavantajları vardır. Kitosanın diğer farklı malzemelerle kompozit haline getirilmesi ile bu sorunların üstesinden gelinmektedir (Parlayıcı, 2024).

Bu tez çalışmasında, glutraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı zeytin ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$), glutraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı ceviz ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$) ve glutraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan bazlı incir ağacı yaprağı ($n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$) biyokompozitleri sentezlenmiş ve farklı deney koşulları altında sulu çözeltilerden MM uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılması incelenmiştir. Sentezlenen bu yeni biyokompozitlerin manyetik özellikleri sayesinde sulu çözeltilerden kolay bir şekilde ayrılmaları sağlanmıştır. Boyanın başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, çözelti pH'ı, sıcaklık ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca MM moleküllerinin $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}$

Kts-CY, $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-İY ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi ve termodinamik çalışmaları yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Çevre kirliliği, insanların faaliyetleri sonucu ortaya çıkan ve doğal çevrenin zarar görmesine sebep olan çeşitli maddelerin hava, su veya toprak üzerinde birikmesi sonucu oluşan bir sorundur. Sanayileşme, kentleşme ve insan yerleşimleri hızla artmaya devam ettikçe ortaya çıkan olumsuzluklardan çevre geniş kapsamda etkilenmektedir, kirliliğin boyutu büyük oranda artmaktadır (Alkur ve ark. 2021).

Dünya çapında tekstil endüstrileri yılda 10.000 tondan fazla boya kullanmakta, bu boyaların yaklaşık 5.000 tonu ve yüksek konsantrasyonda boya içeren 3.600 tonu farklı atık su kaynaklarına deşarj edilmektedir (Sohni ve ark., 2017). Endüstriyel atık suda bulunan boyaların çoğu toksik, teratojenik ve kanserojen özelliklerinden dolayı ciddi olumsuzluklara sebep olmaktadır (Verma ve ark., 2012).

Çevre kirliliğinin önlenmesi için atıkların yönetimi, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, sürdürülebilir tarım teknikleri ve endüstriyel faaliyetlerde enerji tasarrufu ve çevre dostu teknolojilerin kullanımı gibi pek çok önlem alınabilir (Crini ve ark., 2019).

2. SU KİRLİLİĞİ

Sanayi ve teknoloji geliştikçe insanoğlunun suya müdahalesi artmış ve bunun sonucu olarak ekolojik dengenin bozulmasıyla su kirliliği oluşmuştur (Şahankaya, 2023). Ortaya çıkan su kirliliği, günümüzde büyük bir sorun haline gelmiştir (Karaköse ve Işık, 2024). Dolayısıyla her geçen yıl tüketilen su miktarının giderek artması ve bununla birlikte sınırlı olan su kaynaklarında kirliliğin de önemli oranda artması sonucu su kirliliği hakkında yapılacak araştırmaların daha ciddi ele alınmasını zorunlu kılmıştır (Karaköse ve Işık, 2024).

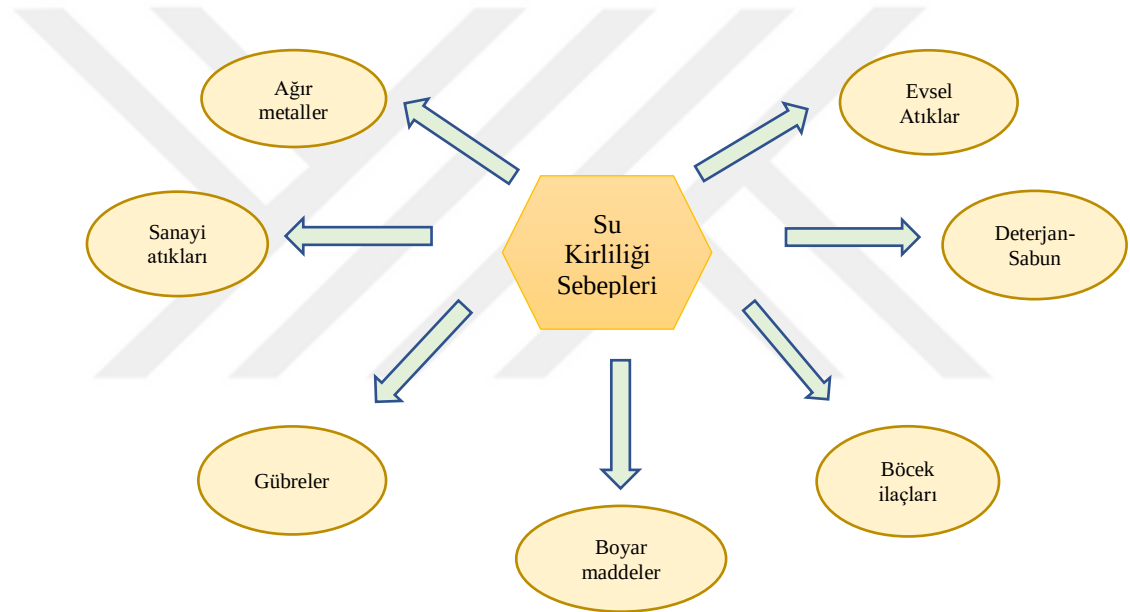
Su kaynaklarındaki en büyük kirlilik yükü endüstriyel tesislerden deşarj edilen atık sular ile gelmekte ve bu atık sular genellikle çevre standartlarını karşılamamaktadır. Ortaya çıkan kirlilik insanlar ve diğer birçok canlı organizma için tehlike oluşturmakta ve bu durum endüstriyel atık suların arıtılmasının önemini bir kez daha ortaya koymaktadır (Şahankaya, 2023).

2.1. Su Kirliliği ve Boyar Maddeler

Boyar madde kaynaklı su kirliliği, çeşitli endüstriyel faaliyetler, evsel atıklar ve tarım faaliyetleri gibi kaynaklardan meydana gelen, suda bulunan çeşitli kimyasalların neden olduğu bir tür su kirliliğidir (Bakar ve ark., 2021).

Boyar maddeleri içeren atık suların yeterince arıtılmadan doğrudan su kaynaklarına aktarılması, su kirliliğinin ana sebeplerinden birisidir (Abdi ve ark., 2017).

Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular ile çevreye deşarj edilen boyar maddeler, tarımsal su kaynaklarına, içme su kaynaklarına ve yeraltı sularına karışarak toprakta da kirlilik oluşturur. Atık sularda bulunan boyar maddelerin tek proses ile giderimi zor olduğu için farklı çalışmalar ile giderim olayı gerçekleştirilir (Bakar ve ark., 2021).



Şekil 2.1.1. Su kirliliğinin sebepleri

Kirli sular, doğal su kaynaklarına karıştıklarında ışığın suya girişi engellenmiş olur, dolayısıyla sulardaki doğal ekolojik denge bozulmuş olur. Bunun sonucunda fotosentez-solunum dengesi bozulur. Fotosentez reaksiyonunun gerçekleşmemesi su içerisindeki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına bağlı olarak, aerobik mikroorganizmalar yerini anaerobik mikroorganizmalara bırakır (Kumari ve ark., 2023).

2.2. Boyar Madde

Boya veya boyar madde terimleri birbirlerinin yerine kullanılır olsa bile bu terimler bilimsel açıdan birbirinden oldukça farklıdır. Yüzeylerin dış etkenlerden korunması için veya yüzeylere daha estetik bir görüntü verebilmek ve renklendirebilmek için kullanılan maddelere boya, cismin yapısını (kumaş, elyaf, pamuk vb.) renklendirebilmek için kullanılan maddelere ise boyar maddeler denir (Şimşek, 2024).

Günümüzde çoğunlukla sentetik boyar maddeler kullanılmaktadır. 400-700 nm dalga boyunu adsorbe eden boyar madde moleküllerinin yapısında kromojen ya da oksokrom grupları bulunmaktadır. Yapısında kromojen grupları içeren boyar maddeler kromofor adı verilen aromatik yapıları içerir (Şimşek, 2024).

Kromojen gruplarının boyar madde özelliği meydana getirebilmesi için oksokrom adı verilen molekül bileşikleriyle bağ oluşturması gerekmektedir (Akyol, 2004). Bu şekilde oksokrom bileşiği ile bağ kuran kromojen grupları boyar maddelerin renklerin şiddetini ve renklerin benzerliklerini artırır (Çizelge 2.2.1.). Oksokrom moleküllerin en önemlileri $-OH$, NH_2 , $-NH$ gruplarını içermektedir (Çizelge 2.2.2.). $-SO_3H$ ve $-CO_2H$ gibi asidik özellikli ve bazik özellikli çözücü gruplar boyar maddenin çözünmesini sağlayan gruplardır (Şimşek, 2024). Çözücü gruplar ve oksokrom grupları birbirlerine benzer tekstil alanlarında kullanılmaktadır ve bu gruplar boyanın kumaşa daha sağlam tutunabilmesini sağlar (Akyol, 2004).

Çizelge 2.2.1. Kromojen boyar maddeler (İskeçeli, 2010).

Boyar madde yapısı	Yapıdaki Bağlar
Nitro grubu	$-NO$ veya $=N-OH$
Nitrozo grubu	$-NO_2$ veya $=NO-OH$
Azo grubu	$-N=N$
Etilen grubu	$=C=C=$
Karbonil grubu	$=C=O=$
Kükürt grubu	$=C=NH$ veya $\equiv C-S-S-C \equiv$

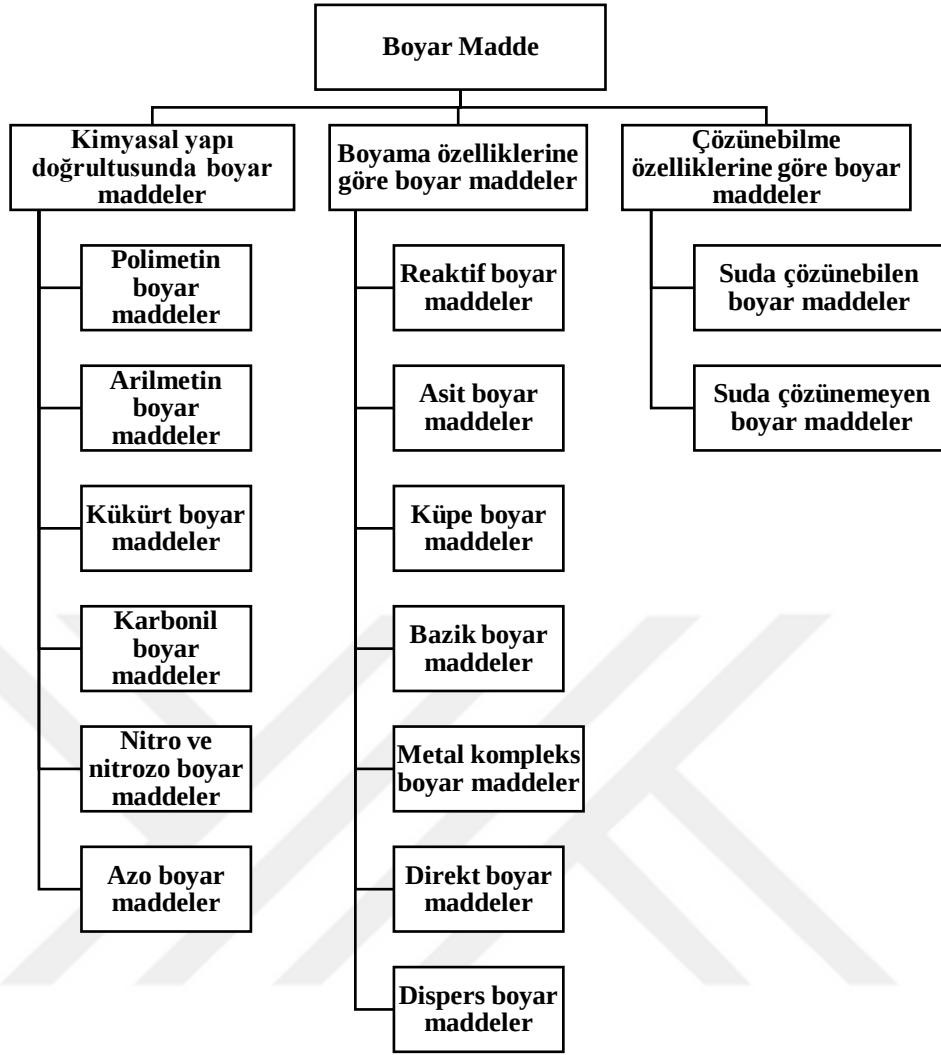
Çizelge 2.2.2. Oksokrom boyar maddeler (İskeçeli, 2010).

Boyar madde yapısı	Yapıdaki Bağlar
Amino grubu	-NH ₂
Substüte amin grubu	-NHR veya -NR ₂
Hidroksil grubu	-OH
Tiyohidroksi grubu	-SH
Metoksi grubu	-OCH ₃
Sülfonik asit	SO ₃ H
Fenolik asit	O-C ₆ H ₅

Boyar maddelerin tekstil üretiminde boyama başta olmak üzere besinlerin, ilaçların, kozmetik ürünlerin vs. gibi maddelerin renklendirilmesinde, halı ve kilim dokumacılığı, selüloz ve kâğıt, sentetik lif üretimi, inşaat, otomotiv, deri, matbaacılık, cam, porselen, makine sanayi gibi pek çok sektörde kullanımı mevcuttur (İskeçeli, 2010).

2.2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler; kimyasal yapıları, boyayabilme özellikleri, çözünürlük ve kullanım yerleri gibi farklı karakteristik nitelikler dikkate alınarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.2.1.1.) (Emekdar ve Şahin, 2024).



Şekil 2.2.1.1. Boyar madde sınıflandırması (Kaya, 2010)

2.2.1.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınmaktadır (Emekdar ve Şahin, 2024).

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre; nitro ve nitrozo boyarmaddeler, azo boyarmaddeler, aril metin boyar maddesi, polimetin boyar maddesi, karbonil boyar maddesi ve kükürt boyar maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.2.1.).

Azo boyar maddesi: Bu grup boyar maddeler azo grubu ($-N=N-$) içerir. Genellikle tekstil ve gıda sanayisinde kullanılırlar (Emekdar ve Şahin, 2024).

Nitro boyar maddesi: Nitro boyar maddeler, ayrılmalarında en az bir nitro ($-\text{NO}_2$) grubu içeren organik maddelerdir. Bu grup boyar maddeler genellikle kararlı ve koyu renk tonlarındadır (Akyol, 2004).

Nitrozo boyar maddesi: Nitrozo boyar maddeler, nitrozo ($-\text{N}=\text{O}$) grubunda bulunan organik boyar madde bileşikleridir. Bu bileşiklerin moleküler yapısında genellikle $-\text{N}=\text{N}-$ azo grubu bulunur. Nitrozo boyar maddeler, tekstil, gıda ve kozmetik endüstrilerinde renklendirme amaçları için kullanılır (Akyol, 2004).

Arilmetin boyar maddesi: Bu grup boyar maddeler yapılarında arilmetin grubu ($-\text{CH}=\text{N}-$) bulundurlar. Arilmetin boyar maddeler, genellikle asidik veya bazik kaplamalarda renk değiştirme özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde pH belirteçleri olarak da kullanılırlar (Akyol, 2004).

Polimetin boyar maddesi: Polimetin boyar maddeler, yoğun renkli ve iyonik karaktere sahip organik maddelerdir. Bu tür boyar maddeler, parçacıkların içinde tekrarlayan heterosiklik halkaların bulunması nedeniyle uzun konjugasyon zincirlerini oluştururlar (Akyol, 2004).

Kükürt boyar maddesi: Kükürt içeren organik bir boyar madde grubudur. Bu tür boyar maddeler genellikle tekstil ve deri sanayisinde kullanılmakta olup geniş bir renk yelpazesi sunar. Kükürt boyarmaddeler, özellikle selülozik lifler (pamuk gibi) üzerinde kalıcı renkleri elde etmek için kullanılırlar (Emekdar ve Şahin, 2024).

Karbonil boyar maddesi: Karbonil boyar maddeler, kimyasal yapı karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) içeren organik bir boyar madde grubudur. Bu tür boyar maddeler, tekstil, deri, plastik ve diğer malzemelerin boyanması ve renklendirilmesi için kullanılır (Emekdar ve Şahin, 2024). Karbonil boyar maddeler de kendi aralarında sınıflandırılır; keton boyar maddesi, aldehit boyar maddesi, ketokarotenoidler ve azometin boyar maddeleridir (Ulutaş, 2023).

2.2.1.2. Çözünbilme özelliklerine göre boyar maddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler, çözündükleri ortamda veya solvente bağlı olarak farklı davranışlar sergileyen boyar maddelerdir (Şekil 2.2.1.).

a. Suda çözünebilen boyar madde (Hidrosoluble)

Suda çözünebilen boyar madde grubu, su ile kolayca karışabilir ve su içinde homojen bir çözücü oluştururlar. Bu tür boyar maddeler, genellikle tekstil boyama, gıda renklendirmesi ve biyokimya uygulamalarında kullanılır (Kaya, 2010).

Suda çözünebilen anyonik boyar maddeler: Suda çözünebilen anyonik boyar maddeler, su içinde çözünebilen ve negatif yüklü anyonik gruplar içeren boyar maddelerdir. Suda çözünebilen grup olarak çoğunlukla karboksilik ve sülfonik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) (Ulutaş, 2023). Anyonik boyar maddeler, tekstil boyama, kâğıt yapımı, baskı, gıda renklendirme ve diğer endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılırlar (Kaya, 2010).

Suda çözünebilen katyonik boyar maddeler: Su içinde çözünebilen ve pozitif yüklü katyonik gruplar içeren boyar maddelerdir. Bu tür boyar maddeler, suyun negatif yüklü hidroksit (OH^-) iyonları ile etkileşim kurarak çözünürler. Genellikle tekstil, kâğıt, su arıtma ve kozmetik endüstrilerinde kullanılırlar (Özdemir ve ark., 2024).

b. Suda çözünemeyen boyar maddeler

Bu tür boyar maddeler, genellikle yağ esaslı veya diğer özel çözücülerde çözünebilirler. Bu pigmentler genellikle kararlı ve dayanıklıdır. Çözünmeyen özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda renk ve opaklık sağlamak için kullanılırlar (Özdemir ve ark., 2024).

Substratta çözünebilen boyar maddeler: Substratta çözünebilen boyar maddeler, taşıyıcı maddeye ihtiyaç duymadan yapılarla bağlanabilen boyar maddelerdir. Bu tür boyar maddeler, genellikle sıvı veya toz formunda bulunur ve genellikle su, yağ veya diğer çözücüler içinde çözünebilirler (Özdemir ve ark., 2024).

Organik çözücülerinde çözünebilen boyar maddeler: Su yerine organik çözücülerde (alkol, aseton, benzen, ketonlar, esterler, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar gibi) çözünme özellikleri gösteren renkli bileşiklerdir. Organik çözücüler, organik kalıntıların çözünmesi için kullanılan maddelerdir. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler boyama, baskı, kaplama ve organik çözücü tabanlı boya, mürekkep, vernik ve diğer kaplama malzemelerinde kullanılır (Özdemir ve ark., 2024).

Geçici çözünürlüğe sahip boyar maddeler: Geçici olarak tutulan boyar maddeler, belirli koşullar altında çözünebilen, uygulandıkları yüzeye geçici olarak yapışabilen ve zaman içinde çözünerek kaybolan boyar maddelerdir (Erdem, 2024).

Polikondenzasyon boyar maddeleri: Polikondenzasyon boyar maddeleri, kimyasal etkilerle ortaya çıkan uzun ve kompleks gruplardan oluşan bir boyar madde sınıfını ifade eder. Polikondenzasyon boyar maddeleri genellikle dayanıklı, kararlı ve kalıcı renkler sağlayabilirler. Polimer yapısına sahip olduklarından dolayı genellikle kimyasal ve çevresel etkilere karşı dirençlidirler. Bu özellikler, endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmelerine sebep olur (Erdem, 2024).

Pigmentler: Pigment boyar maddeler, dokuları birbirine bağlayarak renklendirme sağlayan ve genellikle su veya çözücü içinde çözünmeyen katılardan oluşan boyar maddelerdir (Erdem, 2024). Bu renkli maddeler genellikle katı halde bulunurlar ve çeşitli endüstrilerde, özellikle boya, mürekkep, plastik, tekstil, seramik ve kozmetik gibi alanlarda renklendirme amaçlarıyla kullanılır.

2.2.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar madde sınıfı

Boyar maddelerin boyama özellikleri, kullanılan malzemelerin türüne ve uygulama yöntemlerine bağlı olarak değişebilir (Şekil 2.2.1.3.1.).

Asit boyar maddeleri: Asit boyar maddeler protein elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyar madde sınıfıdır (Şekil 2.2.1.). Bu boyar maddeler, asidik koşullar altında reaksiyona girerek kumaş liflerine bağlanarak renklendirme sağlarlar. Boyama işlemi asit banyosunda gerçekleştirildiği için asit boyar maddesi denir. Kimyasal formülleri $\text{BM}^- \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ şeklinde olan asit boyar maddeler, molekülde bir veya birden fazla $(-\text{SO}_3\text{H})$ sülfonik asit grubu veya $(-\text{COOH})$ karboksilik asit grubu içerirler. Molekül yapıları ise sülfonik asit grubu içerirler (Erdem, 2024).

Bazik boyar maddeler: Genellikle organik bazların klorür veya asetat tuzları şeklindedir (Şekil 2.2.1.). Bazik boyar maddelerin renkli kısımları katyondur ve $[\text{BM}-\text{NH}_4]^+ \text{Cl}^-$ formülü ile gösterilir (Erdem, 2024). Karakteristik olarak en belirgin özellikleri parlaklık ve renk şiddetlerinin yüksek olmasıdır. Katyonik boyar maddelerdir. N-S atomunu yapılarında bulundururlar. Özellikle selülozik elyafı malzemeler (pamuk gibi) boyanması için kullanılan boyar maddelerdir (Taner, 2006).

Dispers boyar maddeler: Sentetik liflerin (örneğin polyester) boyanmasında kullanılan, su ile karışabilen ve dispersiyon halindeki pigmentler içeren kimyasal bileşiklerdir (Erdem, 2024). Mikrodispers granüller (veya toz boyar maddeler) ve sıvı boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 2.2.1.). Dispersiyon stabilitesi, kolay karıştırılabilirlik, pH'a bağlı olarak ve doğal yapıları gereği köpürmemesi, kolay kullanımlarının yanı sıra

depolama işleminde konsantrasyon değişimi, buharlaşma ve çökme gibi olumsuzlukları da beraberinde getirir Boyama esnasında, elyaf ile boyar maddedeki amino ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları meydana gelmekte ve dolayısıyla Van der Waals kuvvetleri önemli rol oynamaktadır. (Taner, 2006) (Çizelge 2.4.1.1.3.).

Direkt boyar maddeler: Doğrudan kumaş liflerine yapışabilen ve renk veren kimyasal bileşiklerdir (Şekil 2.2.1.). Bu tür boyar maddeler, özellikle pamuk, keten, viskon gibi selülozik liflerin boyanmasında yaygın olarak kullanılır. Tekstil, deri ve bazı kâğıt ürünlerini doğrudan renklendirmek için kullanılan boyar madde türüdür (Zhuang, 2024). Bu boyar maddeler, liflerle kimyasal bir bağ kurarak renk oluşturur. Direkt boyar maddeler suda çözünen bileşiklerdir, kaynama sıcaklığında boyama özelliği gösterirler (Gürses ve ark., 2016) (Çizelge 2.2.1.3.1.).

Küpe boyar maddeleri: Küpe boyarmaddesi, genellikle metallerin veya diğer malzemelerin renklendirilmesi için kullanılan özel boyar maddelerdir (Zhuang, 2024) (Şekil 2.2.1.). Bu tür boyar maddeler, genellikle metal yüzeylerde tutunabilen, istenen renk ve parlaklık efektini sağlayabilen özel kaplama maddeleri veya boya türlerini içerir. İndirgenme işlemleri; sodyum hidrosülfat ve sodyum sülfat, sodyum hidroksit gibi indirgen bileşiklerin ilavesi ile mümkündür (Gürses ve ark., 2016).

Mordan boyar maddeler: Bir boyar maddenin metal iyonu tarafından koordine edilmesiyle elde edilen boyar maddelerdir (Şekil 2.2.1.). Kumaş üzerine boyar madde uygulanır daha sonrasında metal iyonu sevk edilir bu işleme mordanlama işlemi denir. Bu amaçla en çok kullanılan metal iyonları krom, kobalt, bakır ve demir iyonlarıdır. Renk pigmentlerini malzeme yüzeyine sabitlemek, renk oluşumunu artırmak, renklerin daha dayanıklı ve kalıcı olmasını sağlamak için kullanılır (Taner, 2006).

Metal-kompleks boyar maddeler: Metal iyonları ile kompleks oluşturan organik moleküllerden oluşan bir tür boyar maddedir (Şekil 2.2.1.). Genellikle renkli bir yapıya sahiptir ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda renklendirme amacıyla kullanılır. Metal iyonlarının bazı azo boyar maddeleri beraberinde kompleks oluşturulmasıyla meydana gelir (Gürses ve ark., 2016). Metal-kompleks boyar maddeler, çeşitli uygulamalarda istenilen belirli renk özellikleri ve dayanıklılık sağlama yetenekleri nedeniyle tercih edilir (Gürses ve ark., 2016).

Reaktif boyar maddeler: Reaktif boyar maddeler, özellikle tekstil malzemelerini renklendirmek için kullanılan boyar madde türüdür (Şekil 2.2.1.). Bu boyar maddeler, kimyasal olarak liflerle birleşebilen ve kovalent bağlar oluşturan özel reaktif gruplara sahiptir. Bu reaktif gruplar, boyar maddenin lifle güçlü bir bağ oluşturmalarını sağlar, bu

da renklerin daha dayanıklı ve yıkamaya karşı daha dirençli olmasını sağlar (Erkan ve Sevindik, 2023) (Çizelge 2.2.1.3.1.).

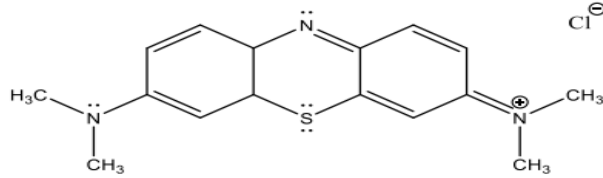
Çizelge 2.2.1.3.1. Boyar maddeler ve özellikleri (Erkan ve Sevindik, 2023)

Boyar Madde Türü	Açıklama	Kullanıldığı Yerler	Kimyasal Türleri
Asidik boyar madde	Suda çözünebilen anyonik bileşikler	Naylon, yün, ipek, deri ve kâğıt, mürekkep	Antrakinin, ksanton, azo, trifenil metan, nitro.
Bazik (katyonik) boyar madde	Oldukça parlak boyalardır, suda çözünür, zayıf asidik boya banyolarında kullanılır.	Yün, poliakrilonitril, kâğıt, naylon, poliakrilonitril, polyester	Hemisiyanin, azo, siyanin, antrokinon
Direkt boyar madde	Suda çözünebilen ve anyonik yapıları boyar maddelerdir	Naylon, deri ve pamuk, suni ipek, kâğıt,	Oksazin ve stilben, Fitalosiyanin,
Dispers boyar madde	Suda çözünmez.	Polyester akrilik, poliamid, asetat ve plastikler	Benzodifuranon, azo, antrokinon, nitro ve stiril
Reaktif boyar madde	Suda çözünebilen anyonik bileşiklerdir, en geniş boya sınıfıdır.	Yüne, pamuk, naylon ve ipek	Antrakinin, formazan ve ftalosiyenin,
Sülfür boyar maddesi	Sodyum sülfür veya sülfür içeren organik boyar madde sınıfıdır.	Pamuk ve kumaş	Belirsiz yapıdır

2.3. Metilen Mavisi

MM katyonik olan bir boya türüdür ilk olarak 1876 yılında Alman kimyacı Heinrich Caro tarafından hazırlanmıştır. MM' nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ şeklindedir (Şekil 2.3.1.) (Mussa ve ark., 2023). Hidrat formunda ise her bir MM molekülü $3H_2O$ molekülü içerir. Birçok farklı kullanımlara sahip bir aromatik kimyasaldır. Biyoloji ve tıp gibi alanlarda hastalıkların tedavi yöntemlerinde, sülfid analizlerinde, kenevir, keten ve jüt gibi yumuşak bitkisel lifleri boyama proseslerinde,

kısmen deri, pamuk ve kâğıt boyamak amacıyla yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında indikatör olarak, biyolojik örneklerdeki proteinleri belirlemek gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (Bayça, 2024). Dünya Sağlık Örgütü temel ilaçlar listesinde yer alır. İlaç etken maddesi olarak, esasen methemoglobinemiye tedavi etmek için kullanılır (Belzer ve Krasowski, 2024).



Şekil 2.3.1. MM moleküler yapısı (Belzer ve Krasowski, 2024).

MM bazik bir boya türüdür ve tetrametiltiyonin olarak da bilinir. Katyonik özelliğinden dolayı oldukça kolay yükseltgenme özelliği taşıyan bir boyadır. Oda şartlarında fiziki özellikleri katı yapıda ve koyu yeşil toz formunda olup yükseltgenen rengi mavi; indirgenen rengi ise beyazdır (Şekil 2.3.2.) (Uddin ve Nasar 2020). Kokusuzdur, sulu çözeltilerinde ise mavi renklidir (Çizelge 2.3.1-2.). Suda ve etanolde kolay bir şekilde çözünür, suyu kuvvetle tutma özelliği vardır (Bayça, 2024).



Şekil 2.3.2. MM fiziksel formu.

Çizelge 2.3.1. MM' in fiziksel özellikleri (Mohd ve ark., 2023)

Çözünürlük özelliği	%3,55
$\lambda_{\max}$ (absorpsiyon)	665 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boyar Madde Grubu	Tiyazin

Çizelge 2.3.2. MM kimyasal özellikleri (Mohd ve ark., 2023).

Kimyasal Tanımı	MM
Bilinen diğer adı	Swiss blue
C.I. numarası	52015
C.I. adı	Bazik mavi 9, solvent mavi 8
Sınıfı	Tiyazin
İyonizasyon	Bazik
Ampirik formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S

MM' nin insan sağlığına zararlı bazı etkileri vardır. Bu boyar maddeye maruz kalmış bir kişi şok geçirme, kol ve bacak felci, doku kangreni, kalp çarpıntısı, kusma gibi belirtiler gösterebilir (Muzammal ve ark., 2024). Bu nedenlerden ötürü, içme sularına veya diğer su kaynaklarına verilmeden önce boyar maddelerin atık sulardan arıtılması önemlidir. Bu çalışmada katyonik bir boyar madde olan MM' nin sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir.

2.4. Atık Sularda Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Gelişmiş çoğu ülkede doğal su kaynaklarından boyar maddelerin giderimi, düzenli olarak denetimi ve kontrolü yapılan önemli parametredir. Atıkların doğrudan su kaynaklarına deşarjının yasaklanması ve atık su yönetimine ilişkin sıkı kuralların uygulanması da su kirliliğinin önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Boyar madde kaynaklı su kirliliği ile mücadele etmek için, endüstriyel atık sularının arıtılması gerekmektedir. Arıtma işlemi, kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler kullanılarak yapılabilir. Bu prosesler, boyar maddeler gibi kirleticilerin giderilmesine yardımcı membran, adsorpsiyon, elektrokimyasal metotlar, oksidasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon gibi prosesler atık sulardan boyar madde giderimi konusunda uygulanan arıtma sistemleridir (Onay ve Özdemir, 2023).

Atık suların arıtılmasında esasen üç arıtım prosesi kullanılmaktadır. Bunlar, çalışma ilkelerine göre sınıflandırılmıştır. Tekstil atık sularından boyanın fiziksel olarak uzaklaştırılması fiziksel arıtma, boyaların uzaklaştırılması için kimyasal yöntemler içeren kimyasal arıtma, boyanın biyolojik olarak parçalanabilmesi ise biyolojik arıtmadır (Cebeci ve Selçuk, 2020).

Kullanılacak yöntem atık suyun özelliklerine göre seçilir. Her arıtım işleminin yalnızca maliyet açısından değil, aynı zamanda uygulanabilirlik, verimlilik, güvenilirlik, çevresel etki, işletme zorluğu, ön arıtma gereksinimleri ve potansiyel olarak toksik yan ürünlerin oluşumu açısından da kendi kısıtlamaları vardır (Crini ve Lichtfouse, 2019). Sentetik boyalar, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya dayalı atık su arıtmalarında nispeten daha kararlı bileşikler olmaları ve zor parçalanmaları nedeniyle en çok endişe duyulan maddelerdir (Tichonovas ve ark., 2013).

2.4.1. Kimyasal arıtım yöntemleri

Çeşitli kimyasal reaksiyonlardan faydalanarak atık sulara kirlilik oluşmasına neden olan koloidal, çözünmüş veya askıdaki madde giderimlerinin sağlanması için birtakım kimyasal reaksiyonlardan faydalanılması ilkesine dayanmaktadır (Onay ve Özdemir, 2023). Bir yüzeyin bir kimyasal maddenin moleküllerini veya iyonlarının bağlaması ile gerçekleşir. Bu işlem, birçok endüstriyel ve araştırma alanında yaygın olarak kullanılan bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir.

2.4.1.1. Elektrokoagülasyon;

Atık suların kimyasal yapısında iyonlar oluşturmak için elektrotları kullanarak, birçok kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerini içeren bir giderim prosesidir. Elektrokoagülasyon yöntemi, boyar madde moleküllerinin çökertilmesi ve uzaklaştırılması için etkili bir arıtma süreci sağlamaktadır (Alkan ve ark., 2019). Elektrokoagülasyon yöntemiyle atık sulardan boya giderimin adımları:

Hazırlık: Elektrokoagülasyon hücresi oluşturulur. Bu hücre, pozitif ve negatif elektrotlarla donatılmış bir sistemdir. Genellikle alüminyum veya demir plakalar elektrot olarak kullanılmaktadır.

pH Ayarlaması: Boya giderimi için suyun pH seviyesi uygun bir seviyede olmalıdır. Gerekirse pH ayarlaması yapılır. Bazik veya asidik çözeltiler kullanılarak pH seviyesi optimize edilir

Elektrolit Ekleme: Elektrokoagülasyon işlemi için bir elektrolit çözeltisi hazırlanır. Elektrolit olarak genellikle demir veya alüminyum tuzları kullanılır. Elektrolit çözeltisi, atık suya eklenir ve karıştırılır.

Elektrik Akımı Uygulama: Elektrokoagülasyon hücresine uygun bir elektrik akımı uygulanır. Pozitif elektrot (+) ve negatif elektrot (-) arasında bir akım oluşur. Bu akım, elektrotlardan metal iyonlarının suya salınmasını sağlar.

Koagülasyon: Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda metal iyonları, boyar madde molekülleriyle etkileşime girer ve çökelti oluşturur. Metal iyonları, boyar madde moleküllerini destabilize ederek onları çökeltiye bağlar. Bu çökelti, boyar madde moleküllerinin uzaklaştırılmasını sağlar.

Çökelti Ayırma: Oluşan çökelti, sudan ayrılmak için bir sedimentasyon tankına yönlendirilir. Burada çökelti, yer çekimi etkisiyle taban çamurunu oluşturur.

Arıtılmış Su: Üst tabakadaki temiz su, çamur ve çökeltiden ayrılarak arıtılmış su olarak elde edilir. Bu su, daha fazla arıtma süreçlerinden geçirilerek geri kazanılabilir veya uygun şekilde deşarj edilebilir (Oyar, 2020).

Çeşitli boya sınıfları üzerinde Fe^{+3} veya Al^{+3} elektrotlar eşliğinde gerçekleştirilen elektrokimyasal prosesler boyar maddelerin atık sulardan gideriminde iyi sonuçlar vermiştir (Oyar, 2020).

2.4.1.2. Yükseltgenme yöntemleri

Serbest radikallerin oluşumu esasına dayanır. Su kaynaklarında kirlilik oluşturan moleküllerin tamamını mineralize ederek, ilerleyen biyolojik süreçlerde kullanabilir olmasını sağlamak amacıyla daha az zararlı ve oldukça küçük zincirli bileşikler haline dönüştürmek amacıyla kullanılan yöntemdir. NaOCl ile yükseltgenme, elektrokimyasal ve fotokatalitik yükseltgenme, H_2O_2 ve Fenton ayırıcı ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme yöntemleri mevcuttur (Çavuşoğlu ve ark., 2023).

2.4.1.3. Kimyasal çöktürme yöntemi

Su arıtma süreçlerinde kirlilik sebebiyle bulunan katı partiküllerin uzaklaştırılması için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, çözeltide bulanıklaştırıcı maddeler eklenerek partiküllerin bir araya gelmesi (flokülasyon) ve daha sonra bu büyük partiküllerin çökmesi sağlanır (Altundal ve Bayrak, 2021).

Kimyasal maddelerin varlığında atık sularda giderim gerçekleştirilmektedir. Atık suda kullanılan kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, kireç, vb.) ile oluşan flokleşme sonucunda çözünen maddeler ve kolloidler giderilmektedir. Özellikle flokleşen maddeler

ve adsorpsiyon sonucunda oluşan çamurun prosten giderimi gereklidir. Bu gibi olumsuzluklar proses maliyetini artırır. Kimyasal çöktürme, tekstil atık sularında boyar madde gideriminin sağlanması amacıyla uygulanan arıtma yöntemleri arasında ilk sıralardadır (Çavuşoğlu ve ark., 2023).

2.4.2. Biyolojik arıtım yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri, endüstriyel prosesler sonucunda çevreye atılan organik atıkların giderimi açısından en önemli arıtım yöntemidir. Atık su arıtımında biyolojik yöntemler, mikroorganizmaların doğal işlevlerini kullanarak organik kirleticilerin parçalanması veya dönüştürülmesi prensibine dayanır. Bu yöntemler, atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır ve çeşitli biyolojik süreçleri içerebilir (Cebeci ve Selçuk, 2020).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok boyar madde türlerinin atık sulardan giderim yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin varlığı kanıtlanmıştır (Karpuzcu ve ark., 2024). Biyolojik arıtım, kimyasal arıtım yöntemleri ve fiziksel arıtım yöntemlerine oranla proses sonucunda daha az miktarda çamur üretilmesi, maliyet olarak daha uygun olması ve zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özellikleriyle atık sulardan boyar madde giderimi için uygun bir yöntem olarak kabul edilebilir (Cebeci ve Selçuk, 2020).

2.4.2.1. Aerobik adsorpsiyon yöntemi

Atık su kaynaklarının pH değişimine karşı duyarlı olması biyolojik arıtım tesislerindeki kirliliğin gideriminde önemli zorluklara yol açar. Boyar maddeler molekül kütlelerinin yüksek olmasından dolayı biyolojik hücre zarından geçişleri oldukça zordur bu durum aerobik bozunmalarını zorlaştırmaktadır. Aerobik süreçler, boyar maddelerin daha etkili bir şekilde parçalanmasını sağlayan oksijen kullanımına dayanır. Bu süreçler, boyar maddelerin mikroorganizmalar tarafından daha iyi metabolize edilmesini ve uzaklaştırılmasını sağlar (Cebeci ve Selçuk, 2020).

Endüstriyel atık sularının arıtılması işlemlerinde yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemlerinde birden fazla boyar madde giderimi tam olarak gerçekleştirilemeyebilir. Suda iyi çözünebilen bazik özellikteki bazı azo boyar maddelerin atıklarını mikroorganizmalar, biyolojik olarak indirgeyemez ve boyar

maddeleri kısmen adsorbe ederek atık sularda boyar madde giderimini sağlar (Karpuzcu ve ark., 2024).

2.4.2.2. Anaerobik adsorpsiyon yöntemi

Anaerobik yöntem genellikle organik atıkların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Anaerobik süreçteki mikroorganizmalar, boyar maddelerin tamamen parçalanmasını veya uzaklaştırılmasını sağlayacak enzimlere sahip değildir. Bununla birlikte, bazı boyar maddelerin kısmi olarak parçalanabileceği veya azalabileceği gözlemlenebilir. Boyar madde giderimi için anaerobik yöntem yerine genellikle aerobik (oksijenli) biyolojik arıtma süreçleri tercih edilir (Cebeci ve Selçuk, 2020). Ancak, bazı durumlarda anaerobik süreçler, boyar maddelerin önemli bir kısmını gidermede yardımcı olabilir. Bu nedenle, arıtma tesisi tasarımı ve boyar madde özelliklerine bağlı olarak anaerobik süreçlerin kullanımı tercih edilebilir. Ancak, daha yüksek giderim verimliliği sağlamak için genellikle aerobik süreçlerle birlikte kullanılırlar veya alternatif arıtma yöntemleri, kimyasal işlemler veya ilave arıtma adımları gerekebilir. Anaerobik arıtım prosesleri özellikle aerobik ortamlarda giderilemeyen suda çözüneme özelliğine sahip reaktif azo boyar maddelerin üzerinde yoğunlaşmıştır (Ustabaşı, 2016).

2.4.2.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, atık sulardan veya çevresel kaynaklardan kirleticilerin (metaller, organik bileşikler, boyar maddeler vb.) biyolojik maddeler (mikroorganizmalar, mantarlar, algler, bitkiler vb.) tarafından adsorbe edilerek uzaklaştırılması işlemidir. Bu süreç, biyolojik maddelerin yüzeylerindeki aktif gruplar aracılığıyla kirleticileri çekme veya bağlama kapasitesine dayanır (Samimi, 2024).

Tekstil boyar maddelerinin mikroorganizmalar arasındaki etkileşimleri, boyar maddelerin ve bakteriyel biyokütlenin spesifik yapısına dayanır. Dolayısıyla kullanılan mikroorganizmanın cinsi ve boyar maddenin türüne bağlı olarak farklı bağlanma hızı ve kapasiteye sahiptirler. Biyosorbentler kolay elde edilebilir, uygun bir laboratuvar koşullarında biyokütleleri üretmek oldukça kolaydır (Samimi, 2024). Kullanılan biyokütleler tekrar rejenere edilir ve değerlendirilir. Proses sonucunda kalan atıklar toksik değildir, kolayca bertaraf edilebilir.

2.4.3. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fizikokimyasal ve biyolojik arıtma tesislerinde giderim yeterince sağlanamayan bazı tekstil boyar maddelerin atık sulardan giderimi amacıyla fiziksel arıtma yöntemleri geliştirilmiştir (Namal ve Kalıpçı, 2017). Başlıca fiziksel arıtma yöntemleri iyon değişimi, membran filtrasyonu gibi yöntemlerdir. Atık sulardan boyar madde gideriminde bu yöntemler rahatlıkla uygulanabilmektedir.

2.4.3.1. Membran filtrasyonu

Boyar maddelerin karışmış olduğu atık sular sürekli olarak arıtılır ve atık su boyar maddelerden ayrışılabilir. Diğer giderim yöntemlerine oranla en önemli avantajı beklenmeyen bir kimyasal maddeye, prosesin sıcaklığına, çevreye ve bakterisel aktiviteye karşı direnç gösterebilme potansiyelidir (Aslan, 2020). Bu metot ile boya banyolarının çıkış sularında bulunan boyalarda ve yardımcı kimyasal maddelerde, tek bir basamakta arıtım işlemi gerçekleştirilebilir. Atık suları boyar maddelerden ayırmak için ince bir membran kullanılarak fiziksel ayırım gerçekleştirilir. Bu işlemde, su molekülleri membranın gözeneklerinden geçerken boyar maddeleri ve diğer katı partiküller membran üzerinde tutulur. Membran filtrasyonu, farklı türde membranların kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Örneğin, ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF), ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) membranları kullanılabilir. Membranın seçimi, uygulanacak işleme bağlı olarak, hedeflenen boyar maddelerin boyutuna, su kalitesine ve diğer işlem parametrelerine bağlı olarak belirlenir (Aslan, 2020). Dezavantajları arasında arıtmadan sonra çıkan derişik atık, fiyat olarak oldukça yüksek olması, membran düzeneklerinin tıkanması durumu ve rejenerasyon gerektirmesi söylenebilir (Li ve ark., 2024).

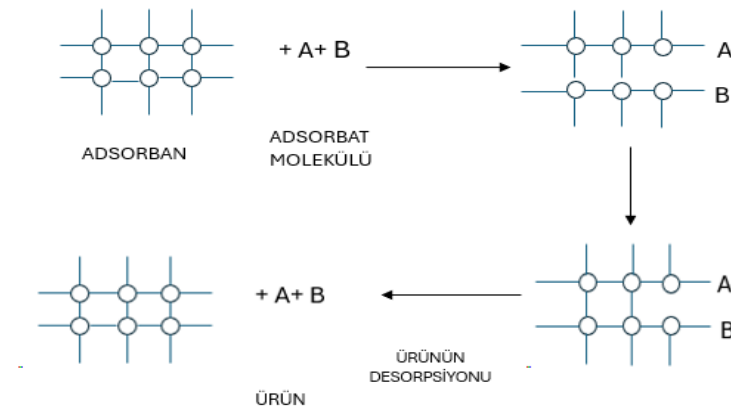
2.4.4. İyon değişim yöntemi

Boyama işleminde reaktif boyar maddeler, liflere kovalent bağlar ile tutunurlar, dolayısıyla adsorpsiyon gibi giderim prosesleriyle ayrıştırılamazlar. İyon değişimi yöntemiyle boyar madde gideriminde boyar madde içeren atık sular devamlı olarak iyon değiştirici reçinelerden geçirilir ve böylece hem katyonik hem de anyonik boyar maddeler atık sulardan uzaklaştırılabilir. Ancak arıtmada kullanılan organik çözücülerin yüksek fiyatlı olması ve dispers boyar maddeler ile bu yöntemin etkin olmaması yöntemin

dezavantajlarıdır. En önemli avantajları ise; adsorban kaybı meydana gelmemiş olması, çözücülerin kullanıldıktan sonra iyileştirilebilme özelliğinin olması ve çözünebilir boyar maddelerin giderilebilmesidir (Mokrani ve ark. 2015).

3. ADSORPSİYON

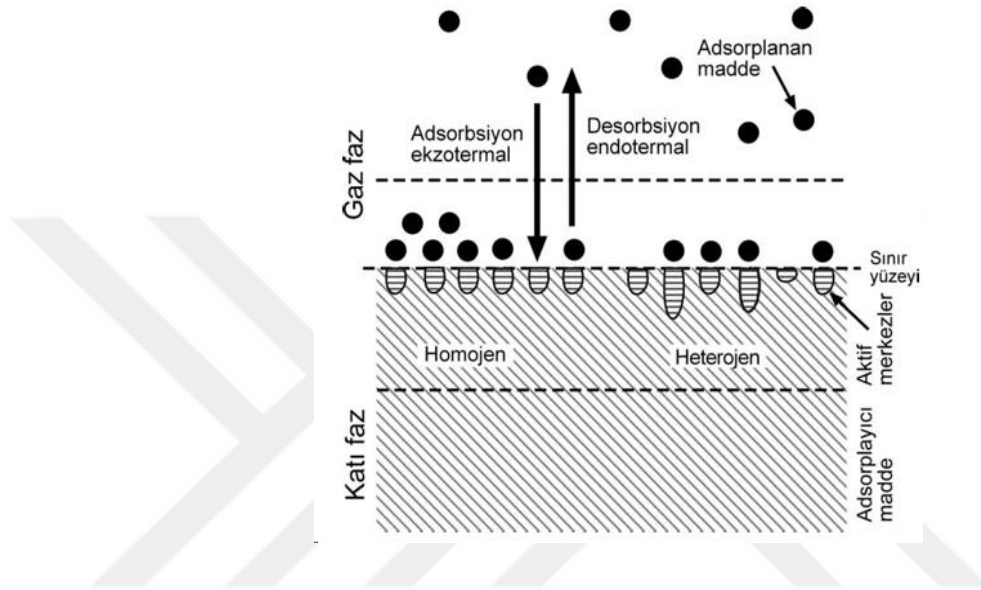
Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyine başka bir maddenin bağlanması veya tutunması ile gerçekleşen süreçtir. Genellikle yüzeye bağlı çözünmüş haldeki bir gazın, sıvının veya katının moleküllerini, atomlarını ve hatta iyonlarını içerir. Katı fazdaki adsorban madde yüzeyindeki dengelenmemiş atom kuvvetleri, yüzeylerine temas eden sıvı ortamda çözünmüş haldeki adsorplanacak maddeyi kendi yüzeyine çekerek yüzey kuvvetlerini dengeler. Bu sayede akışkan fazdaki maddeler adsorban yüzeyinde adsorplanır (Şekil 3.1.). Temas halindeki fazların türüne bağlı olarak bu işlemi şu sistemlerde ele alabiliriz: sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz. Büyük, endüstriyel ölçekte adsorpsiyon proseslerinin büyük gelişimi temel olarak katı-gaz ve katı-sıvı arayüzleriyle ilgilidir, ancak çeşitli şekillerde laboratuvar ayırma teknikleri her türlü arayüze uygulanır (Dąbrowski, 2001).



Şekil 3.1. Adsorpsiyon işleminin mekanizması.

Adsorpsiyon süreci, adsorban maddenin (genellikle katı) yüzeyindeki aktif alanlar aracılığıyla gerçekleşir (Pillai ve ark., 2024). Adsorbanın özellikleri adsorpsiyon sürecinde çok önemli bir rol oynar. Çünkü adsorpsiyon sürecinde, adsorban maddenin yüzeyindeki aktif gruplar bağlanma kapasitesini etkiler. Bu aktif gruplar, elektrostatik çekim, Van der Waals kuvvetleri, iyonik bağlar veya kimyasal etkileşimler aracılığıyla

kirleticilere tutunur. Adsorpsiyon süreci genellikle fiziksel bir süreç olarak kabul edilir, ancak bazı durumlarda kimyasal etkileşimler de rol oynayabilir (Wang ve ark., 2024). Adsorpsiyon, birçok farklı kirletici maddenin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılır (Mokrani ve ark. 2015). Kolay uygulanabilirliği, ekonomik açıdan uygun olması ve çoğu işlemde doğal adsorbanların kullanılması gibi sebepler atık su arıtımında en yaygın kullanılan işlemlerdendir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi (Demir ve Yalçın, 2014).

Şekil 3.2.'de adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları gösterilmiştir. Desorpsiyon mekanizması adsorbat ve adsorban geri kazanımını ve adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yardımcı olur. Adsorbanın rejenerasyonu arıtma sürecini ekonomik hale getirdiğinden, harcanan adsorbanın yeniden elde edilmesi için desorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır (Şentürk ve Alzein, 2020). Desorpsiyon adsorban, adsorbat (iyonik yapıdaki farklı boya türleri) ve adsorpsiyon sürecine bağlı olduğundan adsorban rejenerasyon süreci karmaşık bir iştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi önemlidir. Boya giderimleri arasında, kullanılmaya devam edilebilmesini ve su arıtımının yeniden üretilmesini sağlamak için adsorban temizlenmeli ve yenilenmelidir (Rápó ve Tonk, 2021). Bu amaç doğrultusunda desorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır.

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri, atık sulardan ayrıştırılacak maddelerin çözücünden kaçabilme yeteneğine ve katı madde ile arasındaki etkileşimlere bağlı değişkenlik gösterir (Sarısoylu, 2024). Katı-sıvı sistemlerde, adsorpsiyon prosesinde katı ve sıvı fazlarda bulunan maddelerin konsantrasyonları arasında denge meydana gelir. Adsorpsiyon prosesi genelde fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve biyolojik adsorpsiyon olacak şekilde sınıflandırılır (Öden ve ark., 2020).

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon atomların aynı maddenin komşu atomlarıyla olan bağları sonucunda oluşur. Bu tür yüzeylerde adsorpsiyon dipol-dipol etkileşimlerin, dispersiyon etkileşimlerin veya van der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu tip adsorpsiyon, uygun basınç ve sıcaklık koşulları mevcut olduğunda adsorban malzemenin yüzeyinde adsorplanan maddenin kalınlığı çok tabaka şeklindedir (Aljamali ve ark., 2021). Adsorplanan madde belirli bölgelerde değil tüm yüzeyde dağılım göstermektedir. Bu tip adsorpsiyon yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaz ve yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmez (Dub ve ark., 2018).

Fiziksel adsorpsiyon, gazların saflaştırılması, katalizörlerin hazırlanması ve sıvıların arıtılması gibi birçok endüstriyel süreçlerde kullanılır. Ayrıca endüstriyel proseslerde, özellikle gaz adsorpsiyonunda da önemli bir rol oynar (Ulutaş, 2023).

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon yöntemi (Kemisorpsiyon)

Adsorban malzemenin yüzeyindeki kimyasal bağlar aracılığıyla moleküllerin adsorpsiyonunu ifade eder. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle yüksek bağlanma enerjileri gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyindeki reaktif grupların varlığına bağlıdır (Şimşek ve ark., 2024). Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH' ı, sıcaklık ve basınç gibi işletme koşullarına bağlıdır (Öden ve ark., 2019).

Kimyasal adsorpsiyon, endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca, su arıtma işlemlerinde organik kirleticilerin giderilmesi için sıklıkla kullanılır. Ancak, bu yöntem bazı uygulamalarda maliyetli olabilir ve adsorbanın yeniden kullanımı zordur.

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyindeki aktif gruplar aracılığıyla iyonik etkileşimlerin gerçekleştiği bir adsorpsiyon sürecidir. Bu adsorpsiyon, zıt yüklü adsorban ile adsorbat moleküllerinin birbirini çekmesi ile meydana gelir (Öden ve ark., 2019).

Aynı anda iki potansiyel iyonik adsorbe edilmiş madde için konsantrasyon, iyon yükü bu tip adsorpsiyonda süreci belirleyici faktördür. Daha fazla elektrik yüküne sahip ve küçük yapılardaki iyonlardan oluşan bileşikler daha hızlı adsorbe edilir (Yalçın ve ark., 2021). İyonik adsorpsiyon, özellikle metaller ve iyonik organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynar.

3.2. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları

Adsorpsiyon, birçok endüstride çeşitli uygulamalarda kullanılan bir arıtım tekniğidir. Su arıtımı, gaz arıtımı, ilaç endüstrisi, petrol endüstrisi, gıda endüstrisi ve nükleer enerji uygulamaları gibi kullanım alanları mevcuttur (Yalçın ve ark., 2021). Yeni uygulama alanları sürekli olarak keşfedilmektedir.

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır ve bu faktörler adsorpsiyon sürecinin verimliliğini, hızını ve seçiciliğini belirler. Bu faktörler arasında ortam pH'ı, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık, adsorbanın yüzey alanı ve partikül boyutu, adsorbanın yapısı yer almaktadır (Bayça, 2024).

3.3.1. pH

pH, adsorpsiyon süreçlerinde belirleyici önemli faktörlerdendir çünkü birçok adsorpsiyon olayı, yüzey yüküne dayalıdır. Bir madde veya partikülün yüzey yükü, çözeltideki hidrojen iyonu (H^+) veya hidroksil iyonu (OH^-) konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Bu, pH'ın adsorpsiyonun gerçekleşme şeklini etkileyebileceği anlamına gelmektedir. Örneğin düşük pH'ta anyonik moleküller için adsorpsiyon kapasitesi genellikle artarken katyonik moleküller için azalır (Alongamo ve ark., 2021). Pozitif yüklü adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik itme, ortamın pH'ı

yükseldiğinde azalır, bu da yüzeylerin yük yoğunluğunun artmasına neden olur (Erşan ve Düğenci, 2024).

Çözeltinin pH değeriyle adsorpsiyon kapasitesi arasında bir ilişki mevcuttur. Her adsorban için bu ilişki farklıdır. Örneğin, bazı adsorbanlar asidik pH değerlerinde daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahipken, diğerleri bazik pH değerlerinde daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilir. pH' ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini anlamak için, spesifik bir adsorpsiyon olayı veya sistemi hakkında daha fazla bilgiye gerek duyulmaktadır (Çiğdem, 2021).

3.3.2. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorbat ile adsorban arasında oluşan bağların özelliklerine ve adsorbatın ortamdaki çözünürlüğüne bağlı olarak adsorpsiyon sürecini etkiler. Adsorpsiyon tepkimeleri çoğunlukla ekzotermik olarak gerçekleşir ve sıcaklığın düşmesiyle adsorban kapasitesindeki madde miktarı artar. Adsorpsiyonun endotermik olduğu durumlarda ise, sıcaklık yükseldikçe adsorbana ait adsorpsiyon kapasitesi artar (Çiğdem, 2021).

3.3.3. Temas süresi

Adsorpsiyonda temas süresi, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim süresidir. Temas süresi, adsorpsiyonun hızını ve verimliliğini etkileyici faktördür (Bayça, 2024). Adsorpsiyon süreci zamanla gerçekleşir ve genellikle başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon gözlenir. Bu hızlı adsorpsiyon, adsorbatın adsorbanın yüzeyine bağlanması veya adsorbanın yapısına nüfuz etmesiyle başlar. Ancak, bu hızlı adsorpsiyon daha sonra yavaşlar ve dengeye ulaşır. Temas süresi arttıkça, adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma veya nüfuz etme şansı artar. Bu da adsorpsiyonun hızını ve verimliliğini artırabilir. Uzun bir temas süresi, daha fazla adsorbatın adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasına ve bağlanmasına izin verir ancak, temas süresi sonsuz değildir ve bir noktada adsorpsiyon dengeye ulaşır. Dengedeki adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma ve desorpsiyon hızı eşit hale gelir. Bu noktada, daha uzun bir temas süresi adsorpsiyon kapasitesini artırmaz, sadece denge süresini ulaşılabilir kılar. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi, adsorpsiyon sistemi ve koşullarıyla birlikte değerlendirilmelidir (Bayça, 2024). Bazı durumlarda, kısa temas süreleri yeterli olabilir ve adsorpsiyon hızlı

bir şekilde gerçekleşebilirken, diğer durumlarda daha uzun temas süreleri gerekebilir. Bu nedenle, adsorpsiyon çalışmalarında optimum temas süresinin belirlenmesi önemlidir.

3.3.4. Adsorbanın yüzey alanı

Yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği açısından kritik bir özelliktir. Yüzey alanı, adsorbanın aktif yüzeyinin ne kadar geniş olduğunu ve adsorbat moleküllerinin bu yüzeyle etkileşim kurabileceği alanı ifade eder. Adsorbanın yüksek yüzey alanı, daha fazla adsorpsiyon kapasitesi ve etkileşim alanı sağlar. Bu da daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ve daha hızlı gerçekleşen bir adsorpsiyon hızı anlamına gelir (Bayça, 2024). Gözenekli yapıya sahip adsorbanlar, genellikle yüksek yüzey alanına sahiptirler. Örneğin, aktif karbon gibi adsorbentler, geniş bir iç yüzey alanına sahip gözenekli yapılarıyla bilinirler. Bu tür adsorbanlar, porozite ve gözenek yapısı sayesinde büyük miktarda adsorpsiyon kapasitesi sunarlar. Yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan, adsorpsiyon çalışmalarında adsorbanın yüzey alan değerleri dikkate alınmalıdır. Bu değerler, adsorbanın performansını değerlendirmek, farklı adsorbanlar arasında seçim yapmak ve adsorpsiyon süreçlerini optimize etmek için kullanılabilir (Wang ve ark., 2024).

3.3.3. Adsorbanın tanecik yapısı ve boyutu

Adsorbanın tanecik boyutu ne kadar küçükse, adsorpsiyonun gerçekleşme hızı ve adsorpsiyonun kapasitesi yüksek olur. Çünkü partikül çapı azaldıkça daha büyük yüzey alanı oluşacaktır bunun sonucu adsorpsiyon hızı artacaktır. Adsorbat' ın adsorbana nüfuz etmesinin iç difüzyon ve kütle transferinden kaynaklanan kısıtlaması, daha küçük parçacık boyutuyla azalır. Bu durum nedeniyle dengeye daha çabuk ulaşılır ve adsorpsiyon kapasitesi de artar (Belcaid ve ark., 2021).

3.3.5. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon sürecinde karıştırma hızı adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir faktördür. Karıştırma hızının artmasıyla, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine çarpma ve yüzeyle etkileşime girmesi daha sık olur. Bu da adsorpsiyon hızının artmasına ve dengede daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmasını sağlar. Ancak,

karıştırma hızı aşırı arttırılırsa, adsorpsiyonun etkinliğinde azalma meydana gelebilir çünkü adsorbat molekülleri adsorbanın yüzeyine bağlanmadan önce adsorban yüzeyinden uzaklaşabilirler. Bu nedenle, optimum karıştırma hızı adsorbanın özelliklerine ve adsorbatın özelliklerine göre değişebilir.

3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorban maddenin yüzeyindeki aktif gruplar ve kirleticiler arasındaki etkileşimlerin dengesi olarak tanımlanır. İdeal bir adsorpsiyon dengesinde, adsorbe edilen kirleticinin miktarı, adsorpsiyon maddesi üzerindeki kirleticinin konsantrasyonu ve diğer faktörlerle ilişkilidir. Adsorpsiyon dengesi, termodinamik prensipler ve kinetik süreçlerle açıklanır. Çözeltinin bir miktar adsorbat ile temasıyla, çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeydeki konsantrasyon ile denge sağlayana kadar devam eder, denge noktasına ulaşıncaya adsorplanan madde için çözelti fazında olan konsantrasyon sabitlenmiş olur. Bir adsorbat ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklık altında konsantrasyona bağlı fonksiyon olarak belirlenir (Parlayıcı ve Aras, 2024a).

Sabit sıcaklıkta adsorban ile adsorbat arasında denge durumunda çözeltideki çözünmüş konsantrasyonuna karşılık, birim adsorbat ağırlığındaki adsorplanan madde miktarı grafik olarak düzenlenirse adsorpsiyon izotermi ortaya çıkar (Wang ve ark., 2024).

Adsorbat kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun hangi türe ait olduğuna dair birtakım bilgiler izotermielerden elde edilir (Wang ve ark., 2024).

Adsorpsiyon prosesinin hangi izoterm çeşidine uygun olduğunu anlamak amacıyla deneydeki tüm veriler izoterm denklemlerine uygulanarak sonuca ulaşılır. R^2 si 1'e yakın olan izoterm o adsorpsiyona en uygun olan izotermidir (Çiçekçi ve ark., 2020).

Bu tez çalışmasında denge değerleri üç tür adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Bu izotermieler de en çok tercih edilen izoterm modellerinden sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermieleridir.

3.4.1. Langmuir izoterm modeli

Adsorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan bir adsorpsiyon izotermidir. Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon prosesi için basit düzeyde

izoterm denklemi türetilmiştir (Langmuir, 1916). Adsorpsiyon sürecinde adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin belirli bir konsantrasyon aralığında doygunluğa ulaşmasıyla ilişkilendirilen bir modeldir (Parlayıcı ve Aras, 2024a). İzoterm, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunmasının termodinamik açıdan açıklanmasına yardımcı olur ayrıca adsorban maddenin yüzeyindeki adsorbe edilen kirletici miktarını, kirletici konsantrasyonuyla ilişkilendirir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir (Denklem 3.2) (Parlayıcı ve Aras, 2024a).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.1)$$

q_e : Denge de birim adsorban yüzeyine tutunmuş adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mg/L),

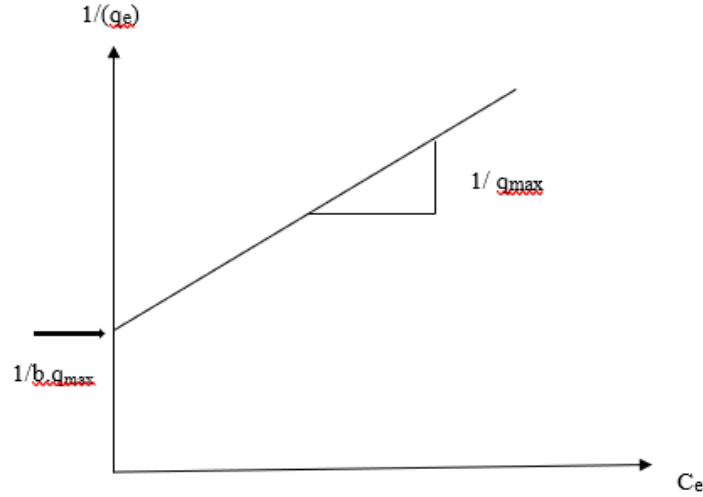
b : Langmuir adsorpsiyon sabiti,

$q_{\max}$: Maksimum kapasiteyi (mg/g) ifade eder.

Langmuir izotermin lineerize edilmiş halidir (Denklem 3.2) (Parlayıcı ve Aras, 2024a).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (3.2.)$$

C_e ' ye karşı C_e / q_e değerleri grafik haline getirilirse, grafik yardımı ile $q_{\max}$ ve b sabitlerine ulaşılır. $q_{\max}$ sabiti grafikte doğrunun eğiminden, b sabiti ise doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır.



Şekil 3.4.1.1. Langmuir izotermi gösterimi (Bayrak, 2008)

Temel karakteristik özellikleri ayırma faktörü (R_L) ile değerlendirilir (Parlayıcı ve Aras, 2024).

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (3.3)$$

Buna göre;

$R_L > 1$ Elverişli olmayan

$R_L = 1$ Doğrusal

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez şeklindedir (Çakmak, 2004).

Langmuir izotermi, tek bir molekülün adsorban maddenin yüzeyindeki aktif bölge ile etkileşime girebileceğini ve her aktif bölgenin sadece bir kirletici molekülü tarafından işgal edilebileceğini varsayar. Bu izotermde, adsorban maddenin yüzeyinde homojen bir adsorpsiyon tabakası oluşur.

Langmuir izotermine dayalı olarak, adsorban maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) ve Langmuir adsorpsiyon sabiti (K_L) belirlenebilir. q_{max} , adsorban maddenin yüzeyinde her aktif bölgenin işgal edilebileceği maksimum kirletici miktarını temsil ederken, K_L adsorpsiyon enerjisi açısından ne kadar kolay gerçekleştiğini gösterir. Daha yüksek K_L değerleri, daha güçlü bir adsorpsiyon sürecine işaret eder. Langmuir izotermine uyumluluğu, deneysel verilerin bu izoterm denkleminin ne kadar iyi

uyarlandığını değerlendirmek için kullanılabilir. Eğer deneysel veriler, Langmuir izoterm denklemi ile iyi bir uyum gösteriyorsa, adsorpsiyon sürecinin tek katmanlı ve homojen olduğu sonucuna varılabilir (Singh ve ark., 2024).

Langmuir izotermi, adsorpsiyon sürecinin birinci dereceden olduğunu varsayar, yani adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır (Çakmak, 2024). Bu izoterm, idealize edilmiş bir durumu temsil ettiğinden, gerçek sistemlerdeki adsorpsiyon davranışını tam olarak yansıtmayabilir. Gerçek sistemlerde birden fazla adsorpsiyon mekanizması ve çoklu tabakalar bulunabilir, bu nedenle farklı izoterm modelleri kullanılabilir (Alizadeh, 2017).

Langmuir izotermi, çeşitli uygulama alanlarında adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Özellikle gaz ve sıvı fazındaki adsorpsiyon süreçlerinde, adsorbanın yüzeyindeki etkileşimlerin ve adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine tutunma kapasitesinin belirlenmesinde önemlidir.

3.4.2. Freundlich izoterm modeli

Bu izoterm, heterojen adsorpsiyon yüzeylerini ve çok katmanlı adsorpsiyonu göz önünde bulundurur (Alizadeh ve ark., 2017). Freundlich izotermi, adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılır ve adsorpsiyon kapasitesi, adsorban malzemenin performansını değerlendirmek, adsorpsiyon süreçlerini optimize etmek için uygulanır. İzoterm parametreleri olan K_f ve n , adsorpsiyon sürecinin özelliklerini tanımlar ve adsorpsiyon potansiyelini değerlendirmede kullanılır.

Freundlich izoterm modeli formülasyonu, yüzey heterojenliğini ve dolayısıyla aktif bölgelerin ve aktif bölge enerjisinin üstel dağılımını tanımlar (Freundlich, 1907). n parametresi, adsorpsiyon sürecinin doğası hakkında bilgi verir. $1/n$, enerji bağıl dağılımını ve adsorbat bölgelerinin heterojenliğini gösteren adsorpsiyonun yoğunluğu veya yüzey heterojenliğidir. $1/n$ değeri $0 < 1/n < 1$ aralığında olduğunda adsorpsiyon elverişli, $1/n$ değeri 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon süreci için ortamın elverişsiz olduğu anlamına gelmektedir.

Freundlich izoterminin kullanımı, deneysel verilerin bu izoterm denklemine ne kadar iyi uyarlandığını değerlendirmek için kullanılabilir. Eğer deneysel veriler, Freundlich izoterm denklemine iyi uyarlaniyorsa, adsorpsiyon sürecinin heterojen ve çok katmanlı olduğu sonucuna varılabilir (Fan ve ark., 2017). Freundlich izoterminin

avantajı, adsorban maddelerin geniş bir konsantrasyon aralığında çalışabilmesidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir (Denklem 3.4).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

C_e : Dengede adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

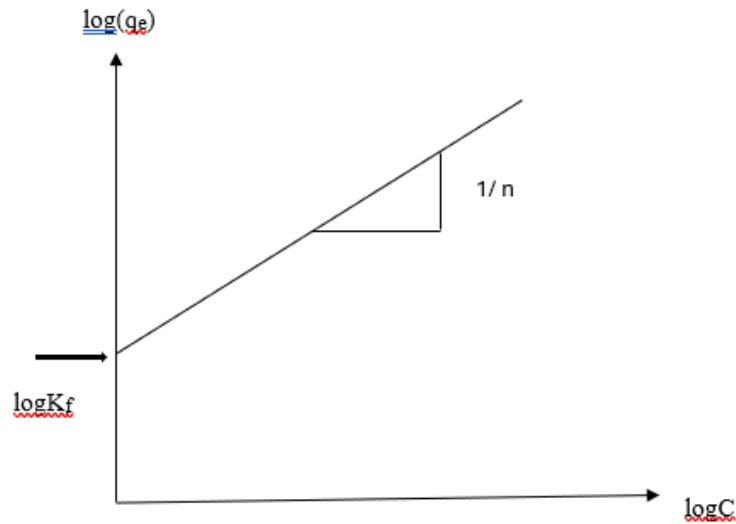
q_e : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Freundlich izoterm parametresidir ve adsorpsiyon şiddetini gösterir

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile aşağıdaki eşitlik oluşur (Denklem 3.5) (Parlayıcı ve Aras, 2024).

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$



Şekil 3.4.2.1. Freundlich izoterm gösterimi (Bayrak, 2008).

Grafikteki doğrunun eğiminden n sabiti, kesim noktasından K_f belirlenir (Yalvaç ve Bayrak, 2020).

3.4.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izotermi, adsorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan bir adsorpsiyon izotermidir (Parlayıcı ve Aras, 2024b). Bu izoterm, adsorpsiyon sürecinde adsorban maddenin ve kirletici moleküllerin arasındaki etkileşimin yüzey enerjisi ile ilişkili olduğunu varsayar. Temkin izotermi, kimyasal adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için kullanılır (Denklem 3.6) (Parlayıcı ve Aras, 2024b).

$$q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b} \right) \cdot \ln \cdot (at \cdot C_e) \quad (3.6)$$

eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir (Denklem 3.7).

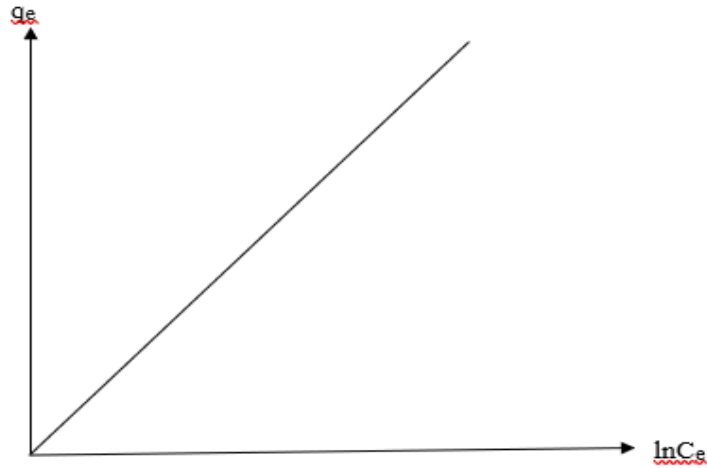
$$q_e = K_t \cdot \ln(at) + K_t \cdot \ln C_e \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte;

R: gaz sabiti (J/mol.K),

T: sıcaklık (K)

at: Toth sabiti (dm³/g)



Şekil 3.4.3.1. Temkin izotermi gösterimi (Bayrak, 2008).

Temkin izotermi, adsorban maddenin yüzey enerjisinin sınırlı olduğunu ve bu nedenle adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon artışıyla doygunluğa doğru bir eğilim gösterdiğini varsayar (Fan ve ark., 2017).

3.5. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon sürecindeki etkinliği ve başarıyı ölçen bir parametredir. Adsorban maddenin kirleticiyi ne kadar etkili bir şekilde adsorbe ettiğini ve giderim sağladığını ifade eder (Parlayıcı ve Aras, 2024a). Adsorpsiyon verimi, (% giderim) dengedeki adsorbanın adsorpladığı boyar madde derişiminin, başlangıçtaki boyar madde derişimine oranıdır (Denklem 3.8).

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_e}{C_0} * 100 \quad (3.8)$$

C_e : Denge anında adsorbat derişimi (mg/L)

C_0 : Adsorbatın başlangıç derişimi (mg/L)

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Çözeltilerden adsorpsiyonun termodinamik parametreleri, adsorpsiyon işleminin türü ve mekanizması hakkında çok fazla bilgi sağlar. Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon sürecinin enerji değişimini, termodinamik dengeyi açıklamak ve adsorpsiyonun termodinamik açıdan ne kadar verimli ve ne kadar uygun olduğunu değerlendirmek için önemlidir (Farch ve ark., 2023). Adsorpsiyon termodinamiği, genellikle Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entropi (ΔS^0), entalpi (ΔH^0), sıcaklık (T) parametreleriyle ilgilenir (Farch ve ark., 2023).

Gibbs serbest enerji değişimi ΔG^0 şu şekilde hesaplanır (Denklem 3.9) (Parlayıcı ve Aras, 2024b) :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.9)$$

ΔG^0 : Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (8,314 J/molK)

K_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle adsorpsiyon denge sabiti (K_c) hesaplanır (Denklem 3.10).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.10)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Bulunan K_c , değeri ile adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Denklem 3.11) (Behera ve ark., 2024).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.11)$$

Negatif bir Gibbs serbest enerji değeri, adsorpsiyon sürecinin yapılabilirliğini ve kendiliğinden doğasını gösterir (Din ve ark. 2014). Entalpideki değişimin pozitif değeri (ΔH^0), adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu gösterirken, negatif değeri (ΔH^0), adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu gösterir. Entropideki değişimin pozitif değeri (ΔS^0), katı/çözelti arayüzündeki artan rastgeleliği yansıtır (Sahmoune, 2019).

3.7. Adsorban Materyaller

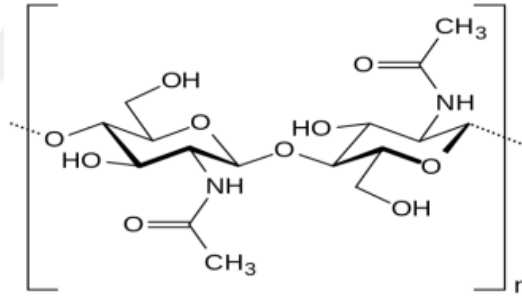
Adsorpsiyon prosesinde birçok adsorban kullanılmaktadır. Bunların içinden dünyada atık su arıtım proseslerinde genelde kullanılan aktif karbondur (Fırat ve ark., 2024). Ancak maliyetinin yüksek olması sebebiyle aktif karbonun yerine alternatif adsorban olarak tarımsal atıklar ve endüstriyel atıklar sıklıkla tercih edilmektedir (Parlayıcı, 2019). Tarımsal atıkların düşük maliyetleri, arıtım proseslerindeki verimleri

ve yüksek adsorplama kapasite özelliklerine sahip olmaları sayesinde önemli ölçüde dikkat çekmektedirler. Diğer taraftan atık sulardan boyar madde giderimi için üstün adsorplama kapasitesine sahip, doğal adsorban olan kitosan ve kitin alternatif bir malzeme olarak kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Mussa ve ark., 2023).

Diğer adsorban materyaller arasında zeolitler, silika jelleri, alumina, killler, magnezyum oksit, demir oksit ve titanyum oksit gibi malzemeler yer alır.

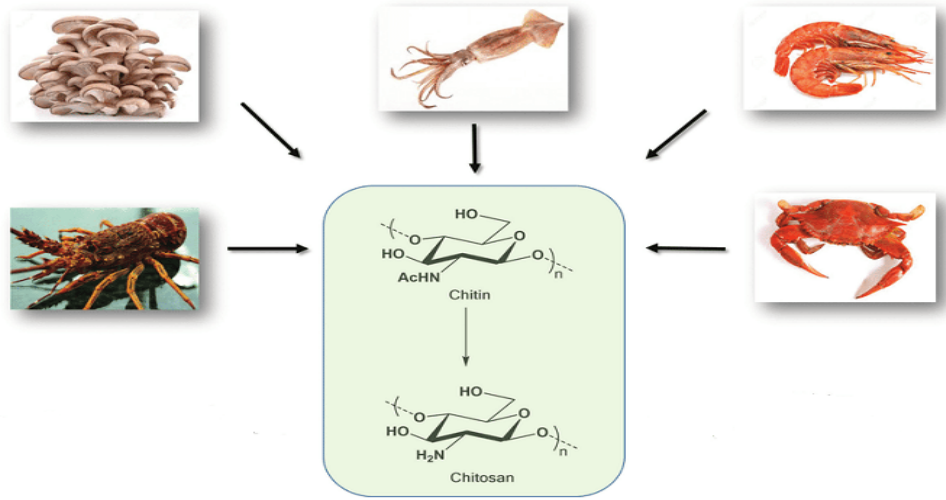
3.7.1. Kitin

Kitin selülozdan sonra doğada en yaygın olarak bulunan polisakkarittir (Şekil 3.7.1.1.) (Demir, 2009). Kimyasal olarak, kitin, glukoz moleküllerinin hidroksil gruplarının bir kısmının asetil gruplarıyla değiştirilmesiyle oluşur. Bu nedenle, kitin, β -(1,4)-glukozaminid bağlarıyla bağlı glukozamin birimlerinden oluşan lineer bir polimerdir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021).



Şekil 3.7.1.1. Kitin polimerik yapısı (Demir ve Seventekin, 2009).

Kitin eklembacaklıların dış iskeletindeki temel yapı taşıdır. Kabuğu bulunan sulardaki canlıların (ıstakoz, yengeç, karides vb.) kabuklarından, funguslardan veya omurgasızlardan temin edilir (Tran ve ark., 2022) (Şekil 3.7.1.2.) Biyosferde her yıl organizmalar tarafından 100.000.000 tonun üzerinde kitin sentezlenir. Kitinin birden fazla türevleri vardır bunlardan en önemli olan türevi kitosandır (Şekil 3.7.2.1.) (Oyar, 2020).



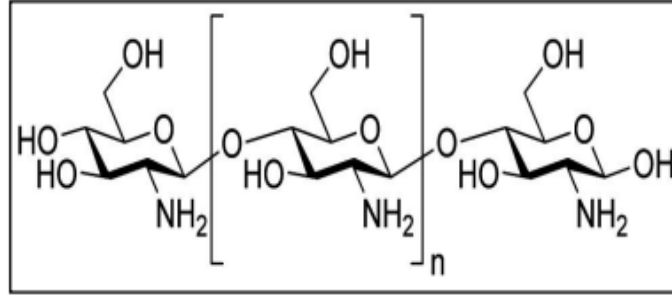
Şekil 3.7.1.2. Kitin yapısı ve bulundurduğu canlı örnekleri (Tran ve ark., 2022).

Kitin yüksek mukavemeti, biyoyumluluğu ve biyolojik olarak parçalanabilme özelliği nedeniyle biyomedikal uygulamalarda, su arıtımında, tarım ve bitki korumada, gıda endüstrisi ve malzeme bilimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Mohan ve ark., 2023). Ayrıca, kitin bazlı materyaller çeşitli şekillerde işlenebildiği ve modifiye edilebildiği için, farklı uygulamalar için özelleştirilmiş kitin türevleri ve kitin bazlı kompozit malzemeler geliştirilebilir (Mohan ve ark., 2023).

3.7.2. Kitosan

Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetillenmesi (asetil gruplarının çıkarılması) ile elde edilen önemli bir amino polisakkarit türevidir (Şekil 3.7.2.2.) (Oyar, 2020). Deasetilasyondaki amaç indirgenmeyen ve seyreltilmiş HCl çözeltilerinde kolaylıkla çözünen yapı elde etmektir. Alkali konsantrasyonu, kitin izolasyon işlemleri, deasetilasyonun gerçekleşme müddeti, sıcaklık, atmosfer (hava veya azot), kitin-alkali solüsyon oranı ve partikül büyüklüğü gibi önemli kriterler kitosanın çözünürlüğüne etki etmektedir (Jawad ve ark., 2022). Ayrıca reaksiyonun gerçekleşme süresi seçilen deasetilasyon yöntemine göre değişiklik gösterebilir. Deasetilasyon reaksiyonu, kitinin özelliklerini değiştirerek, kitosanın farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikler kazanmasına yol açar. Kitinin aksine asidik solüsyonda çözünebilir. Kimyasal olarak, kitosan, N-asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Bu işlem sırasında kitinin çözünürlüğü artar ve kitosan oluşur (Mohammed ve ark, 2020). Kitosanın kimyasal ve fiziksel özellikleri, moleküler ağırlığı, deasetilasyon derecesi ve kristallik derecesi, çözünürlüğü

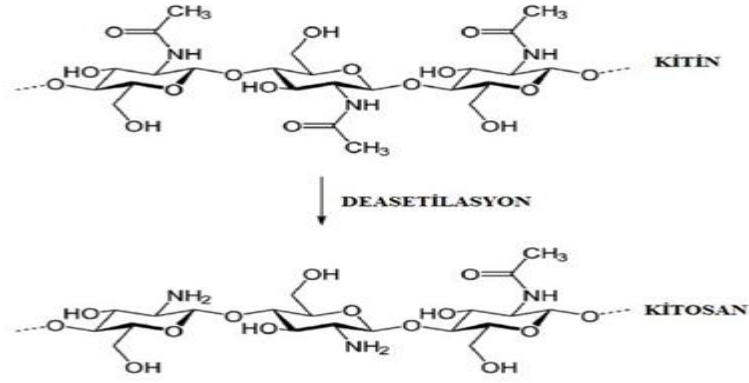
gibi faktörlere göre büyük ölçüde değişir. Çoğu polimer, daha düşük biyoyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliklerine sahip olacak şekilde sentezlenir. Ancak kitosan, iyi biyoyumluluk, biyobozunurluk ve adsorpsiyon özelliklerine sahip, uygun şekilde işlevselleştirilmiş doğal bir polimer olarak kabul edilir (Saheed ve ark., 2021).



Şekil 3.7.2.1. Kitosan'ın polimerik yapısı (Saheed ve ark., 2021).

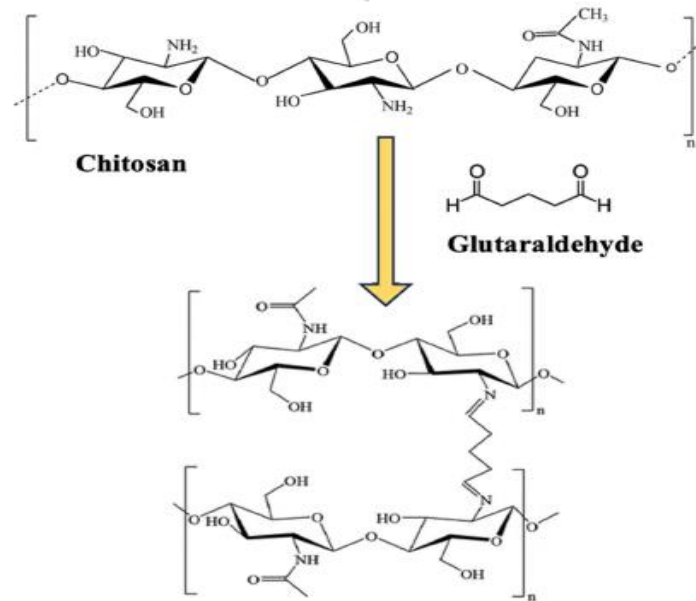
Kitosanın kimyasal özellikleri fonksiyonel özelliklerine bağlıdır. Kitosanın yapısında hidroksil grubuna sahip olması yapıya yüksek hidrofilik özelliği kazandırır. Yapıda adsorpsiyonda kullanılması amacıyla çok sayıda birincil amin grupları mevcuttur (Şekil 3.7.2.1.) (Zhuang ve ark., 2023). Kitosandaki NH_2 ve OH fonksiyonel grupları modifikasyona duyarlıdır ve bunun sonucunda fonksiyonel özelliklerini geliştirebilir (Reghioua ve ark., 2021). Kitosanın bu kimyasal özellikleri, inorganik ve organik bileşiklerle çok sayıda olası kimyasal etkileşime izin verir. Ayrıca kitosan'ın kimyasal karakteristik özellikleri; biyoyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik (Islam ve ark., 2019) ve çeşitli canlı dokularla spesifik etkileşimler (Zhuang ve ark., 2024) gibi biyolojik özelliklerle bağlantılıdır.

Kitosan, geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan biyoaktif bir polisakkarittir. Antibakteriyel, antioksidan, yara iyileştirici ve diğer biyolojik aktivitelere sahip olması nedeniyle ilaç, gıda, tarım ve diğer endüstrilerde kullanılır.



Şekil 3.7.2.2. Kitinin deasetilasyonu ile kitosan sentezi (Parlayıcı ve Aras, 2024b).

Kitosan çoğu asidik çözeltide çözünür. Kitosanın çözünmesi için yaygın olarak formik asit ve etanoik asit kullanılır. Polimerik zincirin NH_2 protonasyonunun (asit işlemi yoluyla) bir sonucu olarak kitosan üzerinde üretilen çok sayıda katyonik bölge, çözünürlüğünü artırır, böylece daha yüksek polariteye sahip malzemelerin elde edilmesini sağlar (Mourya ve Inamdar, 2008). Diğer taraftan kitosan asit ortamında çözünebilir özellik göstermeleri sebebiyle adsorban olarak kullanımı sınırlanmaktadır. Asidik ortamlardaki kitosan' ın çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığının artırılması için çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır (Şekil 3.7.2.3.) (Reghioua ve ark., 2021).



Şekil 3.7.2.3. Glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosanın şematik gösterimi (Parlayıcı ve Aras, 2024b)

3.8. Bitkisel Atıkların Biyoadsorban Olarak Potansiyeli

Bitkisel atıklar, doğadaki diğer atık çeşitlerine göre çevreye daha az zararlı olan ve ekosistemdeki geri dönüşümleri oldukça kısa sürede gerçekleşen atıklardır. Doğaya bırakılan bitkisel atıkların zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanma işlemi olan biyobozunma ile çevre kirliliğinin oranı gün geçtikçe artmaktadır (Fırat ve ark., 2024).

Bitkisel atıkların insan sağlığı ve çevrenin temizliği açısından zararlı etkiler oluşturmamasına müsaade etmeden uygun şekillerde değerlendirilmeleri üzerinde yoğunlaşılmalıdır. Tarımsal atıkların değerlendirilmesi bir plan çevresinde uzmanlar ile değerlendirilerek, uluslararası çevre ve tarım politikaları doğrultusunda yürütülmelidir (Erşan ve Düğenci, 2024).

Bitkisel atıkların değerlendirilmesi sonucunda bitkisel atıklardan elde edilen hammadde kaynaklarının korunacak olmasının ekonomik bir katkısı olacaktır. Bitkisel atıklar çeşitleri ve türlerine göre farklılık gösterdikleri için değerlendirilme aşamaları da atıkların türlerine göre farklılık gösterir (Erşan ve Düğenci, 2024).

Bitkisel atıklardan, bir ürün eldesi ilk aşama olarak toprağın işlenmesiyle başlar, sonucunda ise ürünün yetiştirilmesi ve hasat edilmesiyle atıklar meydana gelmiş olur. Bitkisel ve hayvansal atıkların uygun ve nemli ortamlarda bozunması sağlanarak, organik gübreye dönüştürülür ve biyokompost olarak değerlendirilir. Nitekim tarımsal üretimde konusu olan, doğrudan yem ve yakacak gibi amaçlarla kullanılamayacak olan organik atıklar biyokompost hammaddesi olarak kullanılır (Erşan ve Düğenci, 2024). Özellikle, biyokompostun topraktaki kullanımı ile toprağın verimliliği giderek artar. Tarımsal atıklar ayrıca suların arıtımında adsorban olarak kullanılarak değerlendirilebilmektedir. Yan ürünlerden ve yüksek yapılı bitkilerden elde edilen atıklar, ekonomik değerleri olmayan ve oldukça kolay yöntemlerle fazla miktarlarda elde edilebilen materyallerdir.

3.8.1. Adsorban sentezinde incir ağacı yaprağı potansiyeli

İncir, insanlık tarihi kadar geçmişe eski olan bir meyvedir. İncir, taze ve kuru incir olarak iki farklı şekilde tanınmakta ve tüketilmektedir. İncirin tarihi Anadolu'da eski dönemlere uzanan meyveler içerisinde, oldukça eski tarihi olan bir meyve türüdür. Ülkemizde incir üretiminde Ege bölgesi ve bu bölge içinde Aydın ili bir marka olarak kendini göstermiştir (Aksoy ve ark. 2001)

Taze incirin hasat sonrası ömrünün kısa olması (özellikle de taşımaya çok uygun olmaması) nedeniyle dünya genelinde bilinirliği üretim bölgeleri ve bu bölgelere yakın pazarlarla sınırlı kalmıştır (Aksoy, 2012). Ancak kuru incir, taze incir için belirtilen olumsuzlukları taşımadığından üretim alanlarından çok uzaklara gönderilebilmiş ve incirin tanınmasında en önemli katkıyı yapmıştır.



Şekil 3.8.1.1. İncir meyvesi ve incir ağacı.

3.8.1.1. Dünya incir üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri

Dünya incir üretimi 1.152.799 ton olup, bu üretimde en büyük üretici ülke %27'lik paya sahip olan Türkiye'dir. Türkiye'yi Mısır, Fas, Cezayir ve İran izlemektedir. Dünya incir üretimi 315.530 hektar alanda yapılırken bu alanın 50.330 hektarı diğer bir ifadeyle %16'sı Türkiye'ye aittir (Karaca ve Hatırlı, 2017).

Çizelge 3.8.1.1.1. Dünya incir üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri (Karaca ve Hatırlı, 2017).

Ülke	Üretim (Ton)	Ülke	Üretim
Türkiye	305.689	ABD	28.300
Mısır	177.135	Brezilya	25.883
Fas	137.934	Tunus	22.529
Cezayir	128.684	Arnavutluk	20.077
İran	70.730	Hindistan	15.102
Suriye	43.084	Çin	15.065
İspanya	36.380	Japonya	14.271
Dünya	1.152.799		

3.8.1.2. Türkiye’de incir üretim değerleri

Türkiye’nin incir üretim miktarı yaklaşık son 30 yılda 300.000 ton dolaylarında sabitlenmiş görülmektedir. 1990 yılında 300.000 olan üretim son verilere göre 305.689 tona yükselmiştir. 1990 yılında toplam 10.8 milyon adet incir ağacı varlığı 2017 yılında 10.7 milyon olmuştur. Üretimde olduğu gibi ağaç varlığında da veriler sabitlenmiş konumdadır (Çizelge 3.8.1.2.1.) (Karaca ve Hatırlı, 2017).

Çizelge 3.8.1.2.1. Türkiye incir üretimi ve ağaç varlığının yıllara göre değişimi (Karaca ve Hatırlı, 2017).

Yıl	Ağaç adetleri			Üretilen
	Meyveli	Meyvesiz	Toplam	
1990	9.654.000	1.189.000	10.843.000	300.000
1995	9.690.000	1.018.000	10.708.000	300.000
2000	8.950.000	820.000	9.770.000	240.000
2005	9.450.000	818.000	10.268.000	285.000
2010	9.301.028	804.573	10.115.869	254.838
2015	9.747.412	937.511	10.684.923	300.600
2017	9.730.212	1.018.549	10.748.761	305.689

İncir’in türü ve familyası, yayıldığı alanlar ve kullanım alanları gösterilmiştir (Çizelge 3.8.1.2.2.).

Çizelge 3.8.1.2.2. Ficus türleri ve yayıldığı alanlar

Ficus Türü	Yayıldığı yerler	Kullanım alanı
F.palmata Schweinf	Anadolu, Kuzey Afrika, Arabistan	Erkek incir
F. sycomorus L.	Mısır, Filistin	Kereste olarak
F. pseudo-carica	Kuzey Afrika	Erkek incir
F.carica L.	Anadolu	İki alt türü bulunur. Bunlar: 1. F. Caurica caprificus 2. F. Carica domestica

3.8.2. Adsorban olarak ceviz ağacı yaprağı potansiyeli

Dünya üzerinde yetiştirilen sert kabuk yapısına sahip meyve türlerinden olan ceviz ülkemizin birçok bölgesinde yetiştirilebilmektedir (Aksoy 2012). Ülkemiz, ceviz üretimi bakımından değerlendirilirse yeryüzündeki en önemli ülkeler arasında yer almaktadır. Ceviz üretimi olan ülkelerin üretim miktarları incelenirse Türkiye diğer dünya ülkelerine oranla dördüncü sıradadır (Kadakoğlu ve ark., 2022).

Ceviz yetiştiriciliği Anadolu'da iki sebepten yaygındır; bunlardan ilki Akdeniz ülkelerinde yaşayan insanların diyet listelerinde önemli bir yeri vardır, ikincisi uzun zaman boyunca depolanabilir ve saklanabilir olmasından dolayı günlük hayatımızda sağlıklı beslenebilmenin önemli bir parçası sayılmaktadır (Aksoy 2012).



Şekil 3.8.2.1. Ceviz ağacı yaprakları ve ceviz ağacı

3.8.2.1. Dünya ceviz üretiminde önemli ülkelerin üretim değerleri

Dünya ceviz üretimi değerlerinde 2001-2020 yılları arasında değerlendirilirse, 2001-2003 yılları ortalamasına göre % 63 oranında artmıştır. Dünya ceviz üretim alanlarında Çin ilk sıradadır. Bu önemli ülkeler haricindeki diğer ülkelerde ise ceviz üretim alanları dalgalı bir seyir izlemiştir ancak dönem sonunda değişmemiştir (Çizelge 3.8.2.1.1.) (Özkan ve ark., 2022).

Çizelge 3.8.2.1.1. Dünyada ceviz üretimi

Ülkeler	2001-03	2011-13	2018	2019	2020	İndeks	Pay (2020)
Çin	177.000	169.509	225.931	262.111	284.375	160.7	27.8
ABD	84.579	10.9941	141.640	147.710	153.781	181.8	15.1
Türkiye	64.272	85.584	111.775	124.553	141.790	220.6	13.9
Meksika	48.340	70.123	96.909	102.068	108.771	225	10.7
İran	37.989	115.819	43.956	44.780	59.920	88.1	5.9
Şili	8468	17.835	36.819	40.801	433.28	511.7	4.2
Fransa	15.035	19.012	22.170	25.880	24.990	166.2	2.5
Moldova	2754	5249	18.913	21.391	20.947	760.7	2.1
Yunanistan	7866	9202	15.270	14.820	20.270	257.7	2.0
Arjantin	3715	46.901	14.912	15.265	16.287	438.5	1.6
Diğer	146.667	163.323	133.903	139.141	146.932	100.2	14.4
Dünya	626.685	770.289	862.188	938.880	10.213.91	163	100

Kaynak: Gıda ve Tarım Örgütü verileri, 2022.

3.8.2.2. Türkiye’de ceviz üretimi, verimi ve yeterlilik derecesi

Türkiye’de 2001-2003 yılları ortalama ceviz alanı 2013 yılı hariç diğer yıllara göre artmıştır. 2013 yılında ise bir önceki yıla göre azalış göstermiş ve oldukça gerilemiştir. (Çizelge 3.8.2.2.1.) (Kadakoğlu ve ark., 2022).

Çizelge 3.8.2.2.1. Türkiye ceviz üretimi, verimi ve yeterlilik derecesi

Yıl	Üretim Alanı (hektar)	Üretim Miktarı (ton)	Verim (kg/ha)	Yeterlilik derecesi (%)
2002-2003	64.272	122.000	1898	87.9
2011-2013	85.584	199.531	2442	88.3

2028	111.775	215.000	1924	74.2
2019	124.553	225.000	1807	72.7
2020	141.790	286.706	2022	80.8
2021	153.520	325.000	2117	*
İndeks (2001-03=100)				
2002-2003	100	100	100	*
2011-2013	133.2	163.6	128.6	*
2028	173.9	176.2	101.3	*
2019	193.8	184.4	95.2	*
2020	220.6	235	106.5	*
2021	238.9	266.4	111.5	*

Kaynak: (Kadakoğlu ve ark., 2022).

3.8.3. Adsorban sentezinde zeytin yaprağı potansiyeli

Zeytin ağaçları yalnızca meyvesi ile değil yağı, dalı ve yaprağı ile değerli bir besindir. Toplanmış olan zeytinin toplam ağırlığının %10'unu kapsayan zeytin yaprağı, değerlendirilmez ise zirai atık olarak doğada kalır (Soyyigit ve Yavuzaslan, 2021). Bu yan ürünün ekonomi açısından ve farmakoloji bakımından değeri göz önünde tutularak içerisindeki değerli maddelerin daha verimli bir şekilde elde edilebilmesi için uygun ekstraksiyon metotları araştırılmalıdır.

Günümüze kadar gelen ve önemini kaybetmeyen zeytin' in anavatanı Hatay, Mardin, Filistin ve Kıbrıs adasını ve Suriye' yi kapsayan bölge kabul edilir (Çizelge 3.8.3.1.1.).



Şekil 3.8.3.1. Zeytin Yaprakları

3.8.3.1. Dünyada zeytin üretim değerleri

Dünya üzerinde zeytin üreticisi olan ülkelerin tane zeytin verimleri karşılaştırıldığında; İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye gibi ülkeler dünya zeytin üretim değerlerinde diğer ülke değerlerinin ortalamasının üzerindedir. Zeytin üretim verimleri dünya ortalamasının altında olan ülkeler ise Suriye ve Tunus, Portekiz, Fas, Cezayir, olarak sıralanabilir (Çizelge 3.8.3.1.1.) (Soyyigit ve Yavuzaslan, 2021).

Çizelge 3.8.3.1.1. Dünya tane zeytin üretimi

Ülkeler	YIL									
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
İspanya	7198	7820	3849	9276	4560	5948	7083	6549	9820	5965
İtalya	3171	3182	3018	2941	1964	2773	2038	2598	1954	2194
Yunanistan	2560	2491	2764	1752	2592	2908	2755	2838	1188	1228
Türkiye	1415	1750	1820	1676	1768	1700	1730	2100	1500	1525
Fas	1506	1416	1316	1182	1573	1144	1416	1039	1561	1912
Mısır	391	460	563	542	566	699	875	1095	1084	1080
Tunus	873	562	963	1100	376	1700	700	500	828	877
Portekiz	445	520	430	652	455	723	476	876	739	997
Cezayir	311	611	394	579	483	654	696	684	861	869
Suriye	960	1095	1050	842	392	600	668	850	665	844
Diğer	1592	1320	1526	1482	1613	1754	1593	1923	1683	1973
Dünya	20.442	21.226	17.692	22.023	16.342	20.563	20.031	21.053	21.882	19.464

Kaynak: Soyuyigit ve Yavuzaslan,2021.

3.8.3.2. Türkiye’de zeytin üretim değerleri

2011 ile 2020 yılları arası toplam zeytinlik alanı artmıştır. 2020 yılı içinde belirlenen toplam zeytinlik alanları yağlık zeytin ve sofralık zeytin alanlar olarak ayrılır (Soyuyigit ve Yavuzaslan, 2021). Yağlık zeytin için ayrılan toplam alan on yıl içinde oldukça artış göstermiştir. 2011 ile 2020 yılları arasında ise toplam meyve veren zeytin ağacı sayısı arttığı için meyve veren yağlık zeytin ağaç sayısının da oldukça arttığı görülmüştür. 2011-2020 yılları arasında dane zeytin üretimi iklim koşulları ve periyodisiteye bağlı olarak dalgalı bir seyir izlemiştir. Son on yıllık dönemde ise zeytin verimi incelendiğinde sonuç olarak her bir zeytin ağacı başına, ortalama olarak 13 kg

yağlık zeytinde, 10 kg da sofralık zeytinde verim alındığı sonucuna varılmıştır (Çizelge 3.8.3.2.1.) (Soyyigit ve Yavuzaslan, 2021).

Çizelge 3.8.3.2.1. Türkiye’de zeytin alanları, ağaç sayısı, üretim ve verim durumu

YIL	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
ALAN										
S. ZEYTİN	2.223	2.277	2.309	2.200	2.236	2.263	2.265	2.100	2.341	2.335
Y. ZEYTİN	5.762	5.861	5.949	6.060	6.133	6.193	6.196	6.545	6.450	6.536
TOPLAM	7.985	8.138	8.258	8.261	8.369	8.455	8.461	8.644	8.792	8.871
AĞAÇ SAYISI										
M.VEREN/ S. ZEYTİN	39.176	40252	45.236	45.519	49.362	47.315	47.676	42.288	48.032	50.469
M.VEREN/ Y. ZEYTİN	78.765	80.569	83.925	95.193	98.398	100.08 8	100.58 7	108.78 1	106.00 5	108.38 2
M.VEREN	117.94 2	120.82 1	129.16 1	140.71 2	144.76 0	147.40 3	148.26 3	151.06 9	154.03 7	159.38 2
M. VERMEYE N S. ZEYTİN	15.177	12.240	10.463	9.908,0 0	9.908	8.563	8.552	8.861	10.002	9.398
M. VERMEYE N Y. ZEYTİN	21.941	24.000	27.406	18.377	18.377	17.702	17.779	18.093	18.037	18.443
M. VERMEYE N	36.669	36.240	37.869	28.285	28.285	26.355	26.331	26.775	28.039	27.781
TOPLAM	154.61 0	157.06 1	167.03 0	168.99 7	168.99 7	173.75 8	173.59 4	177.84 4	182.07 6	187.16 3
ÜRETİM										
S. ZEYTİN	550	480	390	438	400	430	460	427	415	513
Y. ZEYTİN	1.200	1.340	1.286	1.300	1.300	1.640	1.073	1.110	1.110	803
TOPLAM	1.750	1.820	1.676	1.768	1.700	1.730	2.100	1.500	1.525	1.317
VERİM										
S. ZEYTİN	14	12	9	10	9	9	10	10	9	10
Y. ZEYTİN	15	17	15	14	13	13	16	10	10	7

Kaynak: TÜİK, 2021. UZZK*Verim kg/meyve veren ağaç sayısıdır. (Soyyigit ve Yavuzaslan, 2021).

4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Yalvaç (2018), mandalina kabuğu ile üretilmiş olan iki farklı adsorban ile Malahit yeşilinin giderimi üzerinde çalışmıştır. Adsorpsiyon, karbonize mandalina kabuğu ve karbonize mandalina kabuğu destekli sıfır değerlikli nano-demir adsorbanlarıyla gerçekleştirilmiştir. FTIR, SEM, XRD, BET ölçümü ile adsorbanlara ait karakterizasyon incelemiştir. Adsorpsiyon parametreleri; adsorban madde miktarı, karıştırma hızının etkisi, temas süresinin etkisi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık olarak belirlemiştir. Adsorpsiyon sonunda en uygun izotermin Freundlich izotermi olduğunu sonucuna varmıştır. Malahit yeşilinin mandalina kabuğu ile üretilen her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunu endotermik bulmuştur. Mandalina kabuğu ile üretilen adsorbanlar atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılabilir olacağı kanaatine varmıştır.

Karthik ve ark. (2016) üç farklı düşük maliyetli adsorban ile (muz lifi, Hindistan cevizi lifi ve talaş) MM boyasının sudan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Tüm adsorbanlar farklı başlangıç boya konsantrasyonu ile kontrol edilirken, maksimum adsorpsiyon 250 mg/L de gözlenmiştir. Optimizasyon farklı pH (3.0, 5.0, 7.0, 9.0 ve 11), sıcaklık (25, 30, 35, 40 ve 45°C), adsorban miktarı (1, 3, 5, 7 ve 10) ve temas süresi (30, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210 dakika) çalışılarak yapılmıştır. Optimum şartlar pH 7, 40°C ve temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Sonuçlardan, Hindistan cevizi lifinin diğer adsorbanlara kıyasla daha fazla boya tutma yeteneği gösterdiği ve atıklarda bulunan bileşik boya bariyeri büyük ölçekte uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

Ferkous ve ark. (2022), MM çeşitli sıcaklıklarda KOH ile işlenmiş zeytin atığı (kalıntı) (OR-KOH) ve OR-KOH ile PEG-silika jel kompozit (OR-KOH/PEG-SG) üzerine adsorpsiyon mekanizmaları kullanılarak incelenmiştir. pH, sıcaklık ve başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu gibi adsorpsiyon işlemi değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. FT-IR spektrumları, elektrostatik çekimin ve hidrojen bağı oluşumunun, zeytin atıklarından üretilen adsorbanlara MM adsorpsiyonu için kritik olduğunu göstermiştir. Monte Carlo atomistik simülasyonları kullanılarak gerçekleştirilen enerji analizleri, araştırılan adsorbanlar için diferansiyel afinitenin deneysel sonuçlarını açıklanmış ve MM ile adsorbanlar arasındaki etkileşimlerin doğasını van der Waals elektrostatik kuvvetleri olarak doğrulanmıştır.

Alizadeh ve ark., (2017), CV ve MM katyonik boyar maddelerinin adsorpsiyonunu incelemek için adsorban olarak magnetit nanoparçacıklar yüklenmiş incir yaprağı (MNLFL) ve magnetit nanoparçacıklar yüklenmiş Azolla (MNLA) malzemelerini sentezlemişlerdir. MNLFL ve MNLA Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Temas süresi, çözelti pH'ı ve adsorban miktarı gibi çeşitli parametrelerin boyar maddelerin giderim verimliliği üzerindeki etkileri optimize edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece, tanecik içi difüzyon ve Elovich modelleri için test edilmiştir. Optimum koşullarda, MNLFL ve MNLA adsorbanlarının yüzeyindeki CV ve MM adsorpsiyonu, pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile en iyi şekilde tanımlanmıştır. Denge verileri, Langmuir izoterminin Freundlich ve Temkin izotermelerinden daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla MNLFL için 53,47 mg/g (CV) ve 61,72 mg/g (MM), MNLA için 30,21 mg/g (CV) ve 25 mg/g (MM), olarak bulunmuştur. Sonuçlar, MNLFL ve MNLA'nın sulu çözeltilerden CV ve MM'nin etkin bir şekilde giderilmesi için kullanılabilecek etkili adsorbanlar olduğunu göstermektedir.

Muniyandi ve ark. (2021), sentetik tekstil atıklarından MM boyasını gidermek için Palmyra kabuğundan (PSAC) türetilen aktif karbonunun etkisini değerlendirmişlerdir. Optimum koşulları belirlemek için boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu, etkileşim süresi, adsorban maddenin miktarı ve boya çözeltisinin adsorpsiyonunun pH'a etkisi, olarak çeşitli parametreler değiştirilerek deneyler yapılmıştır. En yüksek yüzde giderim başlangıç konsantrasyonu: 55 ppm, temas süresi: 50 dakika, adsorban derişimi: 5 g/L ve pH: 10 olduğu şartlarda sağlanmıştır. Boyanın PSAC'ye adsorpsiyonuna yönelik izotermeleri, Freundlich ve Langmuir izotermelerine oldukça uygun olduğu belirlenmiştir. Boyanın Palmyra kabuğu aktif karbonu tarafından adsorplandığı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını (EDX) ve FTIR görüntülerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası değerlendirilerek doğrulanmıştır.

Mustafa ve ark. (2019), tarafından H_2SO_4 çapraz bağlı manyetik kitosan nanokompozit boncukları hazırlanmış ve MM'nin giderilmesi için adsorban olarak uygulanmıştır. Fe_3O_4 kristaliti, H_2SO_4 çapraz bağlı manyetik kitosan nanokompozit boncuklarını sentezlemek için kullanılmış olup boncuklar FTIR, XRD ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri birkaç farklı temas süresi, pH değeri ve MM'nin başlangıç konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. H_2SO_4 çapraz bağlı manyetik kitosan nanokompozit boncukları tarafından MM adsorpsiyonunun dengesine

25 dakikalık temas süresinde ulaşılmıştır. Langmuir izoterm modeline dayanarak, H_2SO_4 çapraz bağlı manyetik kitosan nanokompozit boncuklarının MM adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20,408 mg/g olarak bulunmuştur.

Sharma ve ark. (2004), MM boyası, Neem ağacının (*Azadirachta indica*) olgun yapraklarından hazırladıkları bir adsorban üzerine adsorpladılar. Değişken adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık ile toplu adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Boyanın yüzde doksan üçü, 300 K' de 25 mg boya içeren 1 L sulu çözeltiden 2 g Neem yaprağı tozu ile uzaklaştırılabildi belirlenmiştir. Adsorpsiyon, 3,73 ortalama hız sabiti ile sahte birinci dereceden kinetiğe uymuştur. Eş zamanlı çalışan yüzey adsorpsiyonu ve gözenek difüzyonuna dayanarak olası bir adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleriyle mükemmel uyum sağladı görülmüştür. Langmuir tek tabaka kapasitesinin ortalama değeri 8,76 mg/g olarak hesaplanmıştır. Boyanın adsorpsiyonu doğası gereği endotermiktir. Sonuçlar, MM boyasının, biyokütle bazlı bir adsorban olan Neem yaprağı tozu ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiğini kanıtlanmıştır.

Singh ve ark., (2020), tarafından bir yapılan çalışmada sulu çözeltilerden MM' nin giderimi için birçok bölgede bitkisel atık olarak sonbahar mevsiminde görülen Ginkgo biloba' nı adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada, temas süresinin (0–150 dakika), adsorban dozunun (0,5-3,0 g/L), pH'ın (2-11), sıcaklığın (30-50°C), başlangıç MM konsantrasyonunun (10-30 mg/L) ve parçacık boyutunun (177 µm-590 µm) MM adsorpsiyonu üzerine etkisi değerlendirilmiştir. MM %99' dan fazla giderim, 120 dakika içinde gözlemlenmiştir. Lagergren psödo-birinci derece modeli, psödo-ikinci derece modeli ve parçacık içi difüzyon modelleri, kinetik deneysel verilerle iyi uyum sağlamıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri de gözlemlenen denge verileriyle iyi uyum sağlamıştır. Ayrıca, MM giderimi çözelti pH' ı arttıkça artmıştır. Termodinamik parametreler olan ΔG° , ΔH° ve ΔS° , adsorpsiyon sürecinin uygulanabilir, kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Çalışma, Ginkgo biloba yapraklarının yüzey suyu örneklerinden MM giderimi için etkili bir adsorban olma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Gupta ve Kushwaha, ve ark. (2011), patates bitkisinden elde edilen tarımsal atık (patates sapı tozu, PSP ve patates yaprağı tozu, PLP), MM ve malahit yeşili (MG) boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanıldı. Adsorban malzemeler SEM ve FTIR spektroskopisiyle karakterize edildi. pH, iyon kuvveti, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi

fizikokimyasal parametrelerin etkisini araştırmak için toplu deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyonun kinetiği, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanarak incelenmiştir. Yalancı ikinci dereceden model, adsorpsiyon kinetiğini daha iyi temsil ettiği ve mekanizmanın, yüzey adsorpsiyonu ve parçacık içi difüzyonla kontrol edildiği sonucuna ulaşılmıştır. İzoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon sistemlerinin entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi gibi termodinamik parametreler de belirlenip değerlendirildi.

Esmaili ve Foroutan (2019), tarafından yapılan bir çalışmada MM' nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bazı tarımsal kalıntılar ve palmye ağacı talaşı, okaliptüs ve ekşi limon gibi ucuz biyoadsorbanlar kullanılmıştır. Bunu yapmak için temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozajı gibi önemli parametreler kontrol edilmiştir. Sonuçlar, sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu için en iyi koşulların, 25°C sıcaklık, 8 pH, 2g/L adsorban dozajı, 120 dakikalık temas süresi ve 5 mg/L boya konsantrasyonu gibi elde edildiğini doğruladı. Bu koşullar altında palmye ağacı talaşı, okaliptüs ve ekşi limon kullanılarak belirlenen adsorpsiyon verimleri sırasıyla %95,8, %93,4 ve %92,8 olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorbanların denge davranışı, Freundlich modelinin daha büyük bir korelasyon katsayısına (R^2) sahip olması nedeniyle prosesin adsorpsiyon davranışını daha iyi tahmin edebildiğini gösterdi. Langmuir izoterm modeline göre maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri de palmye ağaçları, okaliptüs ve limon talaşı için sırasıyla 54, 53,5 ve 52,4 mg/g olarak edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun kinetik, denge ve termodinamik davranışları, biyosorpsiyon prosesinin, spontan ve ekzotermik olduğunu doğrulamıştır.

Mahmood ve ark. (2018), MM' nin giderimi *Ficus palmata* yaprakları (FPL) bazlı bitki materyali kullanılarak incelenmiştir. Temas süresi (10–100) dakika, başlangıç konsantrasyonu (5–25) mg/L, pH (4–13), sıcaklık (298–318 K) ve adsorban dozajı (0,15–0,45 g) gibi farklı parametrelerin etkisi /0,05 L) araştırıldı. Maksimum giderim verimliliği, başlangıç konsantrasyonu 15 mg/L olan ve 318 K'de 80 dakika boyunca çalkalanan ve pH = 7 olan 0,45 g adsorban içeren numune için %98 olarak hesaplandı. Verilerin en iyi Freundlich adsorpsiyon izotermi ($R^2 = 0,99$) ve sözde ikinci derece ($R^2 = 0,991$) ile uyumlu olduğu bulundu. Termodinamik parametreler (Gibbs, entropi değişimi ve entalpi değişimi) de tahmin edildi. Gibbs serbest enerji değerlerinin 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla -1,808, -5,139 ve -5,991 kJ/mol olduğu bulundu. Artan sıcaklıkla birlikte serbest enerjinin azalması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu, pozitif entalpi

değişimi (35,75 kJ/mol) ise adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. 0,1 M HCl' nin %53,51'lik desorpsiyon yüzdesi ile en etkili desorbe edici ajan olduğu bulundu.

Parlayıcı (2023), MM' nin sulu ortamdan uzaklaştırılması için bir $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ /sitrik asitle modifiye edilmiş buğday samanı (MWS)/kitosan (Cht) biyokompozit adsorban ($n\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MWS/Cht) olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen boya konsantrasyonu, temas süresi, $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MWS/Cht miktarı, çözelti pH' ı ve sıcaklık gibi deneysel parametreler araştırıldı. İzoterm ve kinetik çalışmaları biyokompozit sistemin boya giderme dinamiklerini araştırmıştır. Adsorpsiyon deneysel verileri sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Scathard, Temkin ve Dubinin Radushkevich izotermi ile analiz edilmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğuna karar verilmiştir. Tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 102,04 mg/g olarak hesaplandı. Optimum temas süresi ve adsorban dozu sırasıyla 2 saat ve 2 g/L olarak belirlendi. Adsorpsiyon deneysel verileri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere uygulanmış ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğuna karar verilmiştir. Termodinamik çalışmalarda MM adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik bir süreç olduğu belirlendi. MM-biyokompozit adsorbanın olası etkileşimleri zeta potansiyeli, FTIR, XRD ve SEM analizleriyle karakterize edildi. Sonuçlar, geliştirilen biyokompozit adsorbentin çok yüksek renk giderme kapasitesi nedeniyle katyonik boyarmaddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında etkili bir alternatif olabileceğini gösterdi.

Parlayıcı (2024), nanomateryal olarak halloysit nanotüp, biyobozunur ve biyoyumlu bir biyopolimer olan kitosan, biyokütle kaynağı olarak fıstık kabuğu, biyokütle modifikatörü olarak sitrik asit kullanılarak Cht/PS-CA/HNT biyokompozit adsorban sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni Cht/PS-CA/HNT üzerindeki MM boyar maddenin sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması araştırıldı. Adsorpsiyon sürecini etkileyen boya konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı, çözelti pH'ı ve sıcaklığı gibi deneysel parametreler araştırıldı. Adsorpsiyon deneysel verileri sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich izotermi ile analiz edilmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğuna karar verilmiştir. Tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 111,14 mg/g olarak hesaplandı. Optimum temas süresi ve adsorban dozu 90 dakika ve 1 g/L olarak belirlendi. Adsorpsiyon deneysel verileri sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden kinetik modeller için uygulanmış ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci

dereceden kinetik model olduğuna karar verilmiştir. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirmesi, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterdi.

Pehlivan ve Parlayıcı (2021), hazırladıkları kitosan (Cts)/epiklorohidrin (ECH)/erik çekirdeği kabuğuna (PKS)/nano (n)TiO₂ kompoziti boya gideriminde adsorban olarak kullanımını incelemişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, Langmuir modeliyle belirlenen Cht/PKS/nTiO₂-ECH tarafından MM ve MG' nin sırası ile adsorpsiyon kapasiteleri 86,96 ve 108,70 mg/g olarak hesaplanmıştır. ΔG° , ΔH° , ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanarak boyaların Cht/PKS/nTiO₂-ECH ile ekzotermik ve kendiliğinden etkileşim-olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Uddin ve Nasar (2020), düşük maliyetli, çevre dostu ve potansiyel biyokütle, olan ceviz (*Juglans regia*) kabuğu tozu, zehirli MM boyasının kirli su çözeltisinden uzaklaştırılması için kullanıldı. Atık malzemenin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskopu, Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, X-ışını toz kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi ve Termogravimetrik gibi çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirildi. Doz, konsantrasyon, zaman, pH ve sıcaklık gibi çeşitli çalışma koşullarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi araştırıldı. Artan pH, boya adsorpsiyon yüzdesinin artmasına neden olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının, negatif adsorban yüzeyi ile pozitif boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekimle oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Denge verileri Langmuir izoterm modeline uygunken, adsorpsiyon uygulaması yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip etmiştir. Daha yüksek sıcaklık, boya moleküllerinin adsorpsiyonunu azaltmıştır. Deney sonuçlarının kritik istatistiksel analizi, ANOVA, 3D ve pertürbasyon grafikleri ile optimize edilen deney tasarımının oluşturulmasıyla değerlendirilmiştir. İstatistiksel modelden türetilen her iki çalışılan yanıtın hata ve tahmin değerleri, kabul edilebilir sonuçlar göstermiştir. Tam desorpsiyonda 0.1N HCl' nin etkili olduğu görülmüştür. Sonuçlar ceviz kabuğu tozunun MM için renk giderimi kullanımında etkinliğini kanıtlamaktadır.

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Kimyasallar

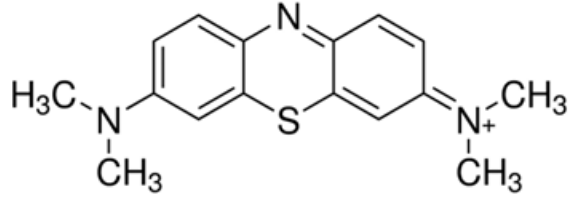
Adsorban sentezinde kullanılan kitosan Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bitkisel atık olarak kullanılan zeytin ağacı yaprakları Bursa'daki zeytin yetiştiricilerinden, incir ağacı yaprakları Bursa'daki tarım arazisindeki incir yetiştiricilerinden, ceviz ağacı yaprakları ise Konya'daki tarım arazisindeki ceviz yetiştiricilerinden alınarak çalışmada kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasalların listesi Çizelge 6.1.1.' de verilmiştir.

Çizelge 6.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Formülü	Fiziksel hali	Temin edilen firma
MM	$C_{16}H_{18}SCl$	Katı	Merck
Etanol	C_2H_6O	Sıvı	Iso Lab Chemistry
Asetik asit	CH_3COOH	Sıvı	Merck
Sodyum hidroksit	$NaOH$	Katı	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	Sıvı	Sigma Aldrich
Nano demir (II, III) Oksit	Fe_3O_4	Katı	Sigma Aldrich
Kitosan		Katı	Sigma Aldrich
Gluteraldehit	$C_5H_8O_2$	Katı	Sigma Aldrich

6.1.1. Metilen mavisi

Deneylerde kullanılan tuz formunda katyonik boyar madde olan MM ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Merck firmasından temin edilmiştir. MM, Moleküler ağırlık miktarı 319.85 g/mol ve katyonik özellikli boyar maddedir. Isıya karşı çok hassastır. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur, 664 nm dalga boyunda maksimum adsorpsiyon yapma özelliğine sahiptir (Çizelge 6.1.1.1.)



Şekil 6.1.1.1. MM' in molekül yapısı (Kundu ve ark., 2024)

Çizelge 6.1.1.1. MM kimyasal özellikleri

MM	Açıklama
Kimyasal formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Moleküler ağırlığı	319.85 g/mol
Dalga boyu (nm)	664 nm

6.2. Kullanılan Cihazlar

Çizelge 6.2.1. Kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka	İşlev
Laboratuvar tipi blender	Isolab-laborgerate GmbH	Ceviz, zeytin ve incir yapraklarını öğütme
pH ölçer	OHAUS STARTER 3100	Sulu çözelti pH değeri ölçme
Hassas terazi	AND GR-100	Tartım alınması
Manyetik karıştırıcı	MULTISTIRRER VELP SCIENTIFICA	Karıştırma
Çalkalayıcı	GFL 3033	Sabit sıcaklıkta ve sabit hızda çalkalama
Etüv	Elektromag M420 P SS	Çok amaçlı ısıtma ve kurutma işlemi
UV-Vis spektrofotometre	SHIMADZU-1700	Adsorbat madde konsantrasyon tayini
İnfrared Spektroskopi (FTIR)	Bruker VERTEX 70 FTIR spectrometer	Kimyasal yapıların aydınlatılması
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Nova NanoSEM 200, FEI Company	Kompozit yüzeylerinin morfolojisinin incelenmesi

X-Işınları Difraktometresi (XRD)	GNR EUROPE 600	Yüksek sıcaklık fırını sayesinde yapıdaki kristalografik özelliklerin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlar.
-------------------------------------	----------------	--

6.3. Biyokompozit Adsorbanların Hazırlanması

Adsorban olarak doğada fazla miktarda bulunabilen ve atık sulardan boyar madde giderimi amacıyla, mali açıdan oldukça ekonomik olacağı için bitkisel atık olarak zeytin ağacı yaprağı, incir ağacı yaprağı ve ceviz ağacı yaprakları kullanılmıştır. Zeytin ağacı yaprağı ve incir ağacı yaprağı evsel atık olarak Bursa ilinden, ceviz ağacı yaprağı ise Konya ilinden temin edilmiştir.

6.3.1. Biyokompozit sentezinde ceviz ağacı yapraklarının hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan ceviz ağacı yaprakları ceviz yetiştiricilerinden toplanmıştır. Biyokütle yüzeyindeki toz ve kir gibi istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak için önce çeşme suyunda birkaç kez yıkandı daha sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C etüvde kurutuldu. Daha sonra laboratuvar tipi blender ile ince toz haline getirildi. Öğütülen yapraklar önce 0,1 M HCl ile sonra ise deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlemten sonra toz halindeki ceviz ağacı yaprakları-için elek analizi yapılmış ve 125 µm tane boyutuna sahip numuneler deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 6.3.1.1. Ceviz yaprakları kurutulmuş hali

Şekil 6.3.1.2. Ceviz yaprakları öğütülmüş hali

6.3.2. Biyokompozit sentezinde zeytin ağacı yapraklarının hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan zeytin ağacı yaprakları Bursa'dan zeytin yetiştiricilerinden toplanmıştır. Biyokütle yüzeyindeki toz ve kir gibi istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak için önce çeşme suyunda birkaç kez yıkandı daha sonra saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C etüvde kurutuldu. Daha sonra laboratuvar tipi blender ile ince toz haline getirildi. Öğütülen yapraklar önce 0,1 M HCl ile sonra ise deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlemden sonra toz halindeki zeytin ağacı yaprakları için elek analizi yapılmış ve 125 µm tane boyutuna sahip numuneler deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 6.3.2.1. Zeytin yaprakları kurutulmuş hali

Şekil 6.3.2.2. Zeytin yaprakları öğütülmüş hali

6.3.3. Biyokompozit sentezinde incir ağacı yapraklarının hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan incir ağacı yaprakları Bursa'daki incir yetiştiricilerinden toplanmıştır. Biyokütle yüzeyindeki toz ve kir gibi istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak için önce çeşme suyunda birkaç kez yıkandı daha sonra saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C etüvde kurutuldu. Daha sonra laboratuvar tipi blender ile ince toz haline getirildi. Öğütülen yapraklar önce 0,1 M HCl ile sonra ise deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlemden sonra toz halindeki incir ağacı yaprakları için elek analizi yapılmış ve 125 µm tane boyutuna sahip numuneler deneylerde kullanılmıştır.



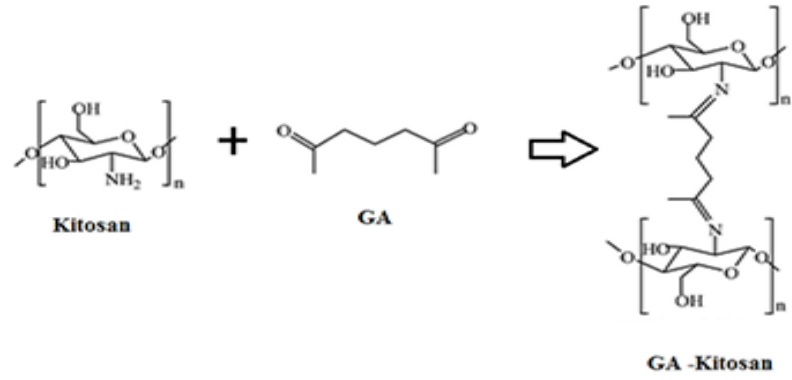
Şekil 6.3.3.1. İncir yaprakları kurutulmuş hali



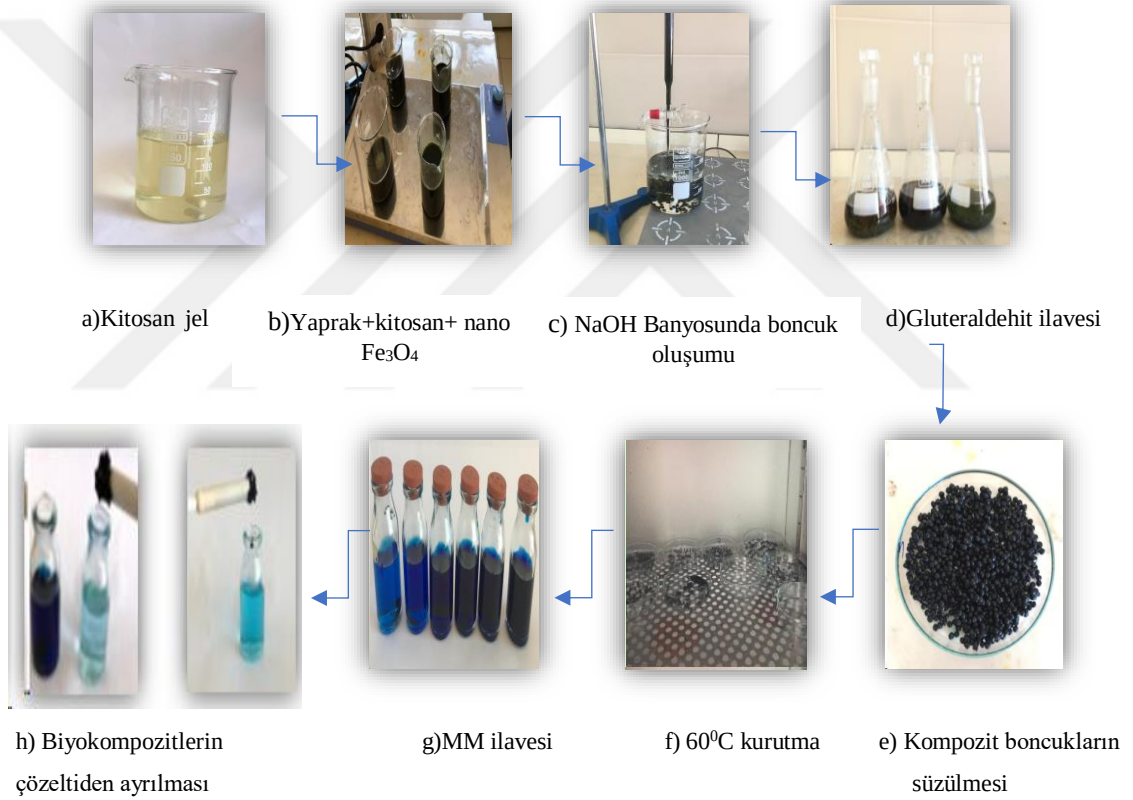
Şekil 6.3.3.2 İncir yaprakları öğütülmüş hali

6.4. Biyokompozit Boncukların Hazırlanması

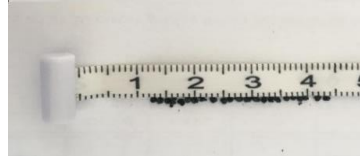
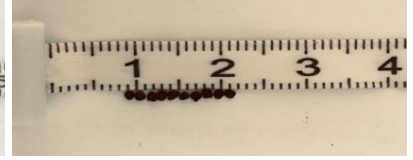
Kompozit boncukların sentezinin ilk adımında, 6 g kitosan ile 150 ml %2 'lik asetik asit 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak jel oluşumu sağlanmıştır. Üç ayrı biyokompozit sentezi için üç ayrı jel hazırlanmıştır. Hazırlanılan kitosan jeline 3 g yaprak tozu (zeytin, ceviz ve incir) ve 2 g nano- Fe_3O_4 ilave edildi ve 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım büret yardımıyla NaOH banyosuna (400 mL su, 600 mL etanol, 120 g NaOH damlatıldı ve boncuk oluşumu sağlandı. Oluşan boncuklar NaOH banyosunda bir gece bekletildi. Elde edilen kompozit boncuklar filtrelenerek deiyonize su ile pH nötr oluncaya kadar yıkanmıştır. Boncukların gluteraldehit ile iyonik çapraz bağlanma reaksiyonu için 60-70 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Sağlam bir yapı oluşturabilmek ve yapıdaki fonksiyonel grupların sayısını artırmak amacıyla kitosan ile gluteraldehit muamele edilmiş kovalent bağ oluşturulmuş ve yapıdaki çapraz bağlama sağlanmıştır (Şekil 6.4.1.). Reaksiyonun sonunda kompozit boncuklar filtrelendi ve birkaç kez deiyonize su ile yıkandı, 60 °C'de kurutuldu ve kullanılıncaya kadar saklandı (Şekil 6.4.2.-3.). Sentezlenen bu yeni kompozit boncukların isimleri deneylerde kolaylık olması açısından n- Fe_3O_4 -Kts-CY, n- Fe_3O_4 -Kts-ZY ve n- Fe_3O_4 -Kts-İY şeklinde kısaltıldı.



Şekil 6.4.1. Kitosan ve glutaraldehitin çapraz bağlanması (Parlayıcı 2018)



Şekil 6.4.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kompozitlerinin hazırlanması ve MM adsorpsiyonunun şematik diyagramı

a) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ıslak kompozitb) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ıslak kompozitc) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ıslak kompozitc) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ kuru kompozitd) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ kuru kompozite) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kuru kompozit

Şekil 6.4.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerinin ıslak ve kuru fotoğraf görüntüleri

6.5. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan MM stok çözeltisi, 1000 ppm derişiminde hazırlanmıştır (Şekil 6.5.1.). Farklı başlangıç MM konsantrasyonlarındaki çözeltiler, stok çözeltisinden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır (Şekil 6.5.2.). Çözeltilerin pH' ını ayarlayabilmek amacıyla 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 6.5.1. MM stok çözeltisi



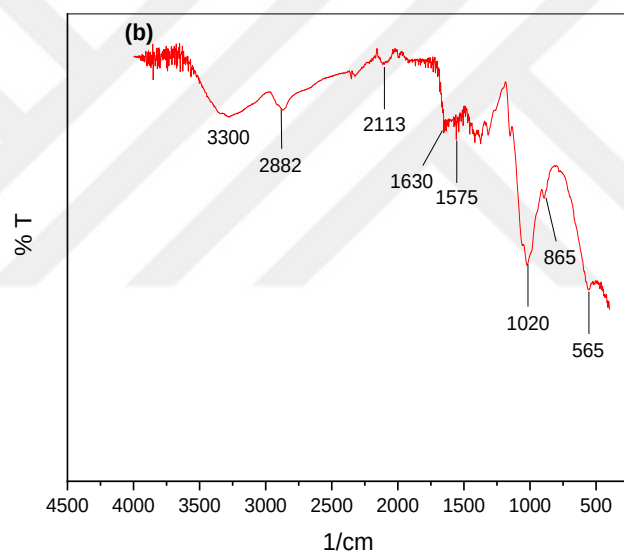
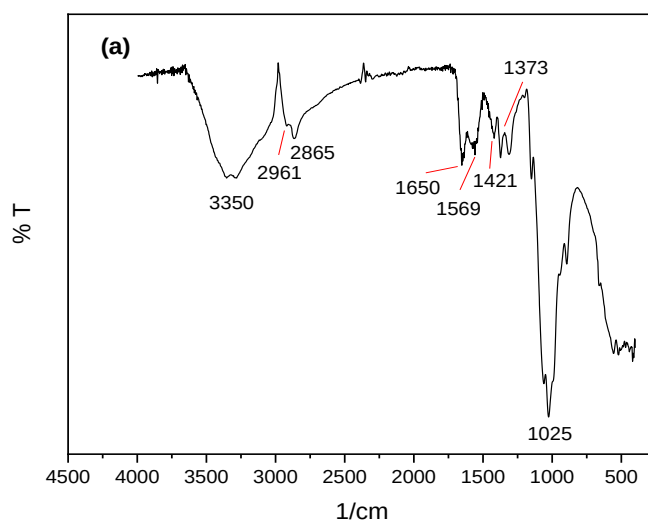
Şekil 6.5.2. Farklı konsantrasyonlarda MM çözeltisi

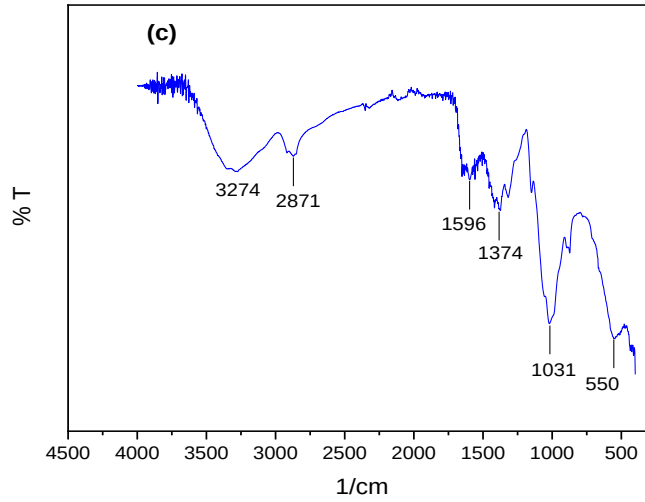
6.6. Karakterizasyon Çalışmaları

6.6.1. FTIR analizi

Yoğun olarak organik veya inorganik yapılarda fonksiyonelliğin görüldüğü oluşumlarda yapı içerisindeki moleküler bağlanmalarının belirlenmesi önemlidir. FTIR analizi mikro kimyasal yapıları kapsayan bir analitik kimya tekniğidir. Bu analiz, kopan ışığın (kızılötesi ışık) Emilimi ve saçılma özelliklerinin ölçülmesiyle kimyasal bilgilerin elde edilmesini sağlar (Algethami,2024). Deneyde kullanılan adsorbanların FTIR spektrumları Şekil 6.6.1.1.-3.' de verilmektedir.

Yüzeyin kimyasal yapısını aydınlatmaya yönelik gerçekleştirilen FTIR analizleri adsorbanların MM adsorpsiyonu öncesi ve sonrası halleri için yapılmıştır. FTIR spektroskopisi; adsorban malzemenin kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel grupları analiz etmek ve adsorplanan MM' nin, adsorbanın kimyasal yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek için kullanılmıştır.





Şekil 6.6.1.1. (a) Saf kitosan, (b) $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-CY adsorpsiyon öncesi (c) $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-CY adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği

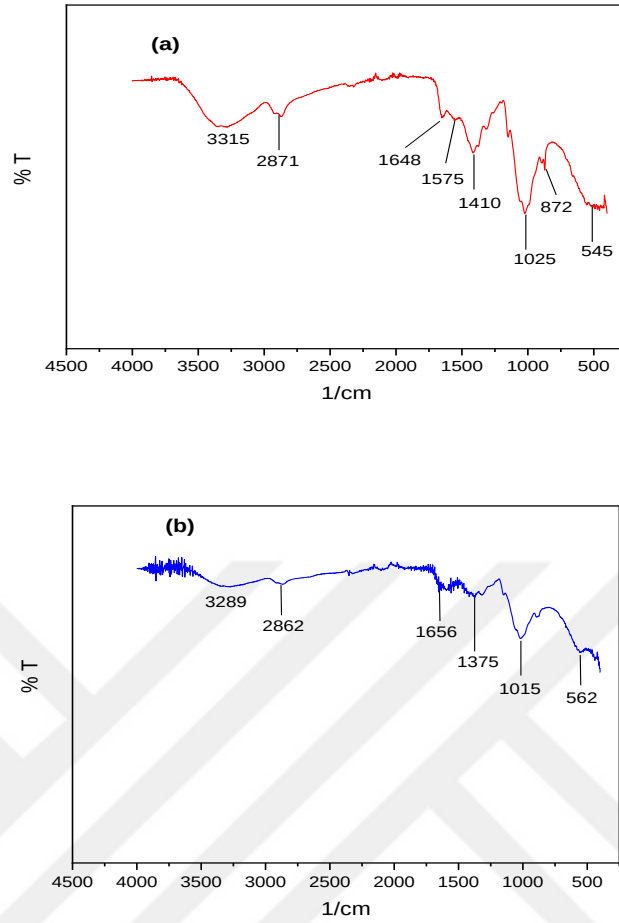
Saf kitosan, $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-CY 'nin MM adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FTIR spektrumları görülmektedir (Şekil 6.6.1.1a) . Kitosana ait spektrum incelendiğinde 3240-3450 cm^{-1} bölgesindeki güçlü bant görülmektedir (Şekil 6.6.1.1a). Bu bant kitosanın yapısındaki O-H gerilmeleri ile N-H gerilmelerinin çakışmasından kaynaklanmaktadır (Parlayıcı ve Aras, 2024a). Yaklaşık 2961 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları alifatik CH_2 gruplarına ait sırasıyla C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir (Parlayıcı, 2023). Kitosanın asetil birimlerinde bulunan C=O bağlarının gerilmeleri 1650 cm^{-1} dolaylarında, N-H gerilmelerinden kaynaklanan pik 1569 cm^{-1} ' de gözlenmektedir. Yapıda yer alan CH-OH bükülme titreşimi ve CH_2 -OH simetrik deformasyon titreşimleri sırasıyla 1421 cm^{-1} ve 1373 cm^{-1} civarındaki bantların varlığı ile doğrulanmıştır (Ainane ve ark. 2014). Kitosana ait karakteristik diğer önemli pik C-O-C gerilmelerine ait olduğu bilinen ve 1025 cm^{-1} gözlemlenen piktir.

$n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-CY, $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-ZY ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-İY'nin adsorplayıcılarının yüzeyinde mevcut fonksiyonel grupların ve MM adsorpsiyonunda rol alan fonksiyonel grupları belirlemek için, kompozitin MM adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır.

$n\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kts-CY' nin FTIR spektrumlarında; 3300 cm^{-1} 'de gözlenen bant yüzeyde -OH ve N-H gruplarının varlığını göstermektedir (Şekil 6.6.1.1b). Gluteraldehit ile çapraz bağlanan boncuklar, 2882 cm^{-1} ' de pik bulunmaktadır. Bu, C-H₂ ve C-H'nin

simetrik gerilmesinin varlığını temsil eder. Bunun açıklaması ise glutraldehit molekülünün reaksiyona katkısıyla çapraz bağlı zincirde artışa neden olabilmesidir (Parlayıcı, 2024). 2113 cm^{-1} ' de gözlemlenen pik ise NHCOCH_3 grubunda C=O gerilme titreşimine ait olabilir (Olafadehan ve ark. 2019). nFe_3O_4 -Kts-CY kompozit adsorbanındaki 1630 cm^{-1} ' de bulunan pik amid I ve II gruplarına ait olup bitkisel atık yapılarının ve kitosanın karakteristik pikleridir. Bileşikteki bu tepe değeri, ceviz yaprağı ile kitosanın başarıyla birleştirildiğini gösterir. Kompozit adsorbanların yapısında kitosana ait amin grubundaki NH- bağlanma titreşimlerine tekabül eden pik 1575 cm^{-1} ' de gözlenmektedir. $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede oluşan bantlar, NH , O-C-H , C-C-H ve C-O-H gerilmelerine ilişkin olabilir (Mosoarca ve ark. 2023). 1020 cm^{-1} civarında oluşan pikler lakton veya karboksil gruplarının C-O gerilmelerinden kaynaklanabilir. 865 cm^{-1} ' deki keskin pik ise C-H gruplarının esneme titreşimini göstermektedir. 565 cm^{-1} ' deki keskin pik Fe_3O_4 'ün Fe-O adsorpsiyon bantlarını temsil eder (Parlayıcı ve Pehlivan 2021).

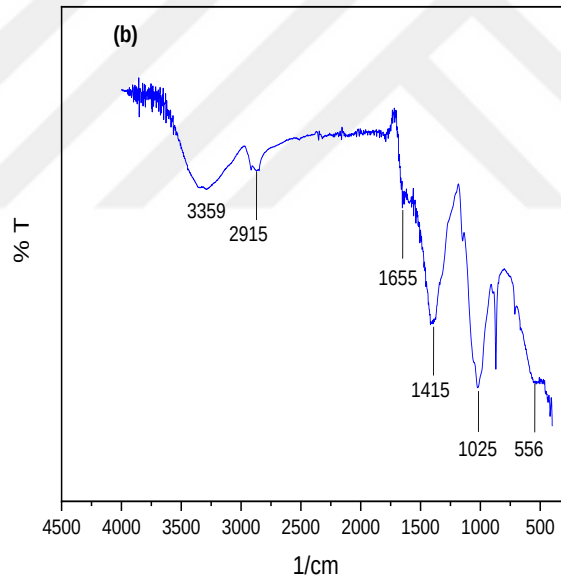
nFe_3O_4 -Kts-CY, nFe_3O_4 -Kts-ZY ve nFe_3O_4 -Kts-İY kompozitlerinin MM adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumları karşılaştırıldığında pik frekanslarındaki değişimler fonksiyonel grubun enerjisinde meydana gelen değişimlere karşılık geldiğinden, adsorpsiyon sonrasında meydana gelen kayma veya kaybolma gibi değişiklikler o piklerin adsorpsiyonda etkili olduğunun bir göstergesidir. Bu sonuçlar MM' nin bahsedilen nFe_3O_4 -Kts-CY, nFe_3O_4 -Kts-ZY ve nFe_3O_4 -Kts-İY kompozitlerinin fonksiyonel gruplarına adsorpsiyonunu kanıtlamaktadır. nFe_3O_4 -Kts-CY kompozitinin MM adsorpsiyonu sonrası FTIR spekturumunda ise 3300 cm^{-1} ' de tespit edilen pikin 3274 cm^{-1} ' e kaydığı, 2882 cm^{-1} ' deki pikin 2871 cm^{-1} ' e, 1575 cm^{-1} ' deki pikin 1596 cm^{-1} ' e, 1386 cm^{-1} ' deki pikin 1374 cm^{-1} ' e, 1011 cm^{-1} 'deki pikin 1031 cm^{-1} ' e, 565 cm^{-1} ' deki pikin 550 cm^{-1} ' e kaydığı görüldü (Şekil 6.6.1.1c). Ayrıca MM adsorpsiyonu sonrasında nFe_3O_4 -Kts-CY spektrumunda 3300 cm^{-1} civarındaki bandın daraldığı görülmektedir. Bu keskin düşüşün nedeninin yapıdaki $-\text{OH}$ grupları ile boyar maddeler arasındaki iyonik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bantların kayması bu fonksiyonel grupların MM molekülleri ile etkileşime girdiğini gösterebilir.



Şekil 6.6.1.2. nFe₃O₄-Kts-ZY (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği

nFe₃O₄-Kts-ZY' nin FTIR spektrumlarında; 3315 cm⁻¹' de gözlenen bant yüzeyde -OH ve N-H gruplarının varlığını göstermektedir (Şekil 6.6.1.2a). Glutaraldehit ile çapraz bağlanan boncuklar, 2871 cm⁻¹'deki pik bulunmaktadır. Bu, C-H₂ ve C-H' nin simetrik gerilmesinin varlığını temsil eder. Bunun açıklaması ise glutaraldehit molekülünün reaksiyona katkısıyla çapraz bağlı zincirde artışa neden olabilmesidir. nFe₃O₄-Kts-ZY kompozit adsorbanındaki 1648 cm⁻¹' de bulunan pik amid I ve II gruplarına ait olup bitkisel atık yapılarının ve kitosanın karakteristik pikleridir. Bileşikteki bu tepe değeri, zeytin yaprağı ile kitosanın başarıyla birleştirildiğini gösterir. Kompozit adsorbanların yapısında kitosana ait amin grubundaki NH- bağlanma titreşimlerine tekabül eden pik 1575 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Ayrıca 1410 cm⁻¹' deki pik alifatik zincirlerden (-CH₂ ve -CH₃) kaynaklanmaktadır (Terzioğlu ve ark. 2021). 1500 – 1200 cm⁻¹ arasındaki bölgede oluşan bantlar, NH, O-C-H, C-C-H ve C-O-H eğilmelerine ilişkin olabilir (Farch ve ark.

2023). 1025 cm^{-1} civarında oluşan pikler lakton veya karboksil gruplarının C-O gerilmelerinden kaynaklanabilir. 872 cm^{-1} 'deki keskin pik ise C-H gruplarının esneme titreşimini göstermektedir. 545 cm^{-1} 'deki keskin pik Fe_3O_4 'ün Fe-O absorpsiyon bantlarını temsil eder. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ kompozitinin MM adsorpsiyonu sonrası FTIR spekturumunda 3315 cm^{-1} 'de tespit edilen pikin 3289 cm^{-1} 'e kaydığı, 2871 cm^{-1} 'deki pikin 2862 cm^{-1} 'e, 1648 cm^{-1} 'deki pikin 1656 cm^{-1} 'e, 1410 cm^{-1} 'deki pikin 1375 cm^{-1} 'e, 1025 cm^{-1} 'deki pikin 1015 cm^{-1} 'e, 545 cm^{-1} 'deki pikin 562 cm^{-1} 'e kaydığı görüldü (Şekil 6.6.1.2b). Ayrıca MM adsorpsiyonu sonrasında $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ spektrumunda 3315 cm^{-1} civarındaki bandın daraldığı görülmektedir. Bu keskin düşüşün nedeninin yapıdaki -OH grupları ile boyarmaddeler arasındaki iyonik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bantların kayması bu fonksiyonel grupların MM molekülleri ile etkileşime girdiğini gösterebilir.



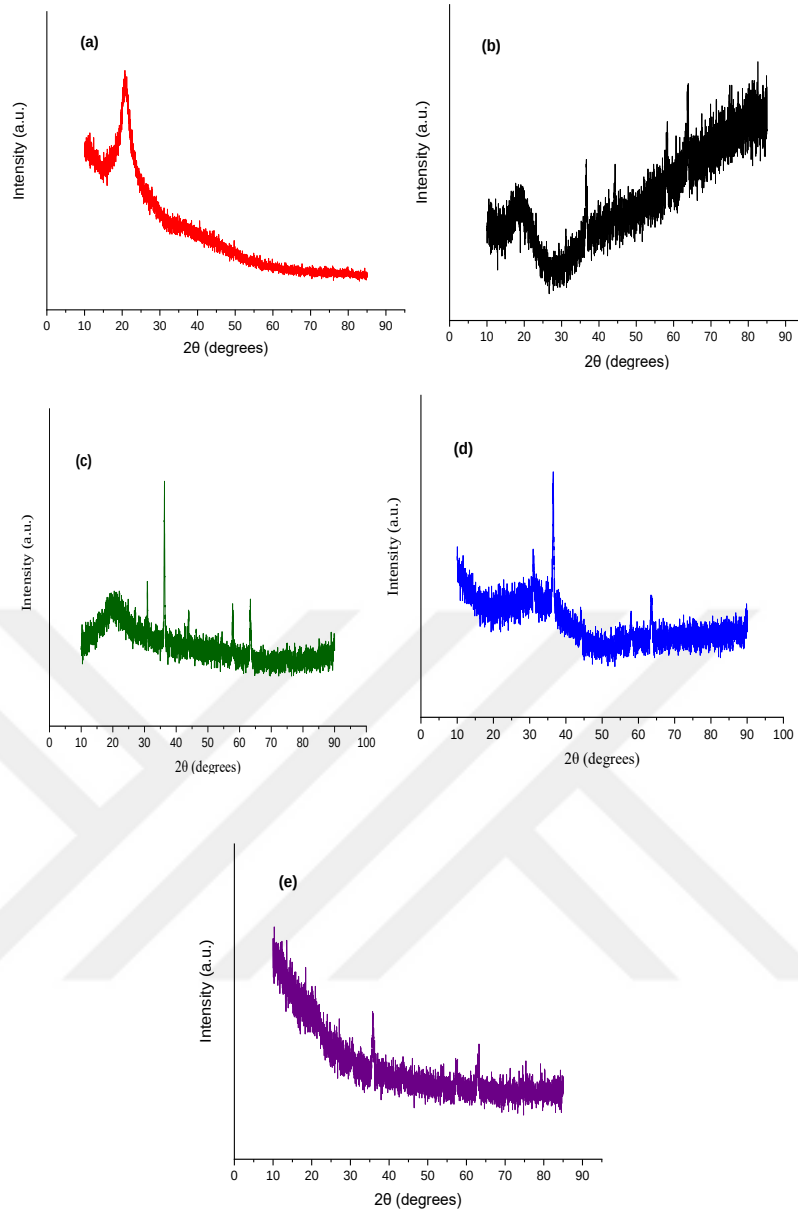
Şekil 6.6.1.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ 'nin FTIR spektrumunda; 3300 cm^{-1} 'de gözlenen band yüzeyde OH ve N-H gruplarının varlığını göstermektedir (Şekil 6.6.1.3a). Glutaraldehit ile çapraz bağlanan boncuğun, 2872 cm^{-1} 'deki pik bulunmaktadır. Bu, C-H₂ ve C-H' nin simetrik gerilmesinin varlığını temsil eder. Bunun açıklaması ise glutaraldehit molekülünün reaksiyona katkısıyla çapraz bağlı zincirde artışa neden olabilmesidir. 2112 cm^{-1} 'de

gözlemlenen pik ise NHCOCH_3 grubunda C=O gerilme titreşimine ait olabilir (Olafadehan ve ark. 2019). $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kompozitindeki 1652 cm^{-1} ' de bulunan pik amid I ve II gruplarına ait olup İY yapılarının ve kitosanın karakteristik pikleridir. Bileşikteki bu tepe değeri, bitkisel atıklar ile kitosanın başarıyla birleştirildiğini gösterir. Kompozit adsorbanların yapısında kitosana ait amin grubundaki NH- bağlanma titreşimlerine tekabül eden pik 1557 cm^{-1} ' de gözlenmektedir. Ayrıca 1420 cm^{-1} ' deki pik alifatik zincirlerden ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$) kaynaklanmaktadır (Terzioğlu ve ark. 2021). 1022 cm^{-1} civarında oluşan pik lakton veya karboksil gruplarının C-O gerilmelerinden kaynaklanabilir. 870 cm^{-1} ' deki keskin pik ise C-H gruplarında esneme titreşimini göstermektedir. 552 cm^{-1} ' deki keskin pikler Fe_3O_4 ' ün Fe-O absorpsiyon bantlarını temsil eder (Parlayıcı ve Pehlivan, 2021). $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kompozitinin MM adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumunda 3300 cm^{-1} ' de tespit edilen pikin 3359 cm^{-1} ' e kaydığı, 2872 cm^{-1} ' deki pikin 2915 cm^{-1} ' e, 1652 cm^{-1} ' deki pikin 1655 cm^{-1} ' e, 1420 cm^{-1} ' deki pikin 1415 cm^{-1} ' e, 1022 cm^{-1} ' deki pikin 1025 cm^{-1} ' e, 552 cm^{-1} ' deki pikin 556 cm^{-1} ' e kaydığı görüldü (Şekil 6.6.1.3b). Ayrıca MM adsorpsiyonu sonrasında spektrumunda $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için sırasıyla 3300 cm^{-1} civarındaki bandın daraldığı görülmektedir. Bu keskin düşüşün nedeninin yapıdaki $-\text{OH}$ grupları ile boyarmaddeler arasındaki iyonik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bantların kayması bu fonksiyonel grupların MM molekülleri ile etkileşime girdiğini gösterebilir.

6.6.2. XRD analizi

Adsorpsiyon çalışmalarında bir adsorban malzemenin yüzeyindeki kristal yapıların belirlenmesi, kristal yapıların dağılımı ve kristal düzeninin analizi için kullanılır (Chen ve ark., 2024). Adsorban malzemeler X-ışınlarına (X-ışını) maruz bırakılarak, X-ışınlarının madde içindeki atomların ve kristal düzenlemelerin saçılma özelliklerini ortaya çıkarır. Deneyde Fe_3O_4 ve kitosan kaplı adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası örneklerin kristal yapılarını belirleyebilmek için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.6.2.1.). XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tanecik boyutlarının küçük olduğunun göstergesidir.



Şekil 6.6.2.1. (a) Kitosan (b) Nano Fe_3O_4 (c) $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ (d) $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ (e) $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ XRD grafiği

XRD spektrumunda 2θ karakteristik yansıma piki 22° de görülmüştür. Görülen bu pikler ile kitosan ve Nano Fe_3O_4 ün amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

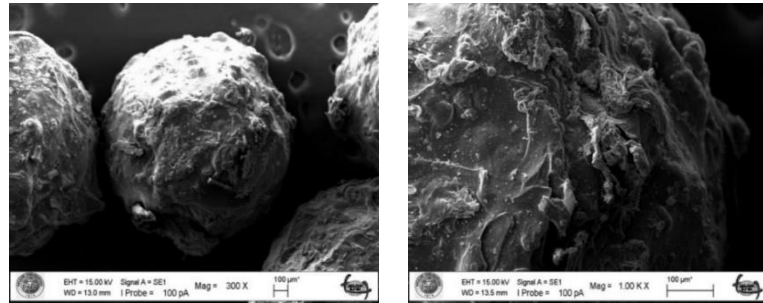
Yapılan XRD analiz sonuçları kitosanın (Şekil 6.6.2.1a), nano Fe_3O_4 (Şekil 6.6.2.1b), $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ kompoziti (Şekil 6.6.2.1c) ve $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ kompoziti (Şekil 6.6.2.1d) ve $\text{nFe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kompoziti (Şekil 6.6.2.1e) gösterilmiştir. Geniş tepe noktaları çok ince ve küçük kristali boyutlarını gösterirken, keskin tepe noktaları çok kristalli bir yapıyı gösterir. ZY, CY ve İY esas olarak kristalin selüloz, kristalin olmayan hemiselüloz ve ligninden oluşur (Panneerselvam ve ark. 2011). Çoğu doğal selüloza atfedilen selüloz

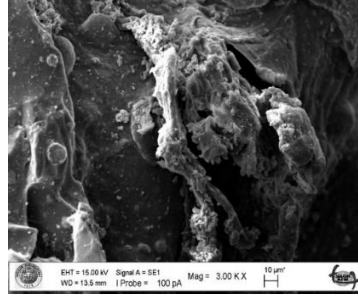
I' in kristal formu için kırınım zirveleri $2\theta=16.11$ ve 22.41° dir (Liu ve ark. 2005). Öte yandan karakteristik Fe_3O_4 pikleri açıkça gözlemlendi. Bu zirveler $2\theta=20.02^\circ$, 36.59° , 44.31° , 58.29° ve 63.92° idi (Ren ve ark. 2013). Bu çalışmada kitosan XRD deseni $2\theta=20.80^\circ$ yi göstermektedir. (Karimi ve ark., 2018) kitosanın $2\theta=19^\circ$ - 20° 'de tipik zirveye sahip olduğunu bildirmiştir. Nano- Fe_3O_4 ve ağaç yaprağının kitosan ile birleştiğini doğrulamaktadır. Tepe yoğunluğu azalır ve tepe noktasının tam genişliği artar; bu Fe_3O_4 parçacıklarının düşük kristallikliğini ve küçük kristal boyutunu gösterir.

6.6.3. SEM analizi

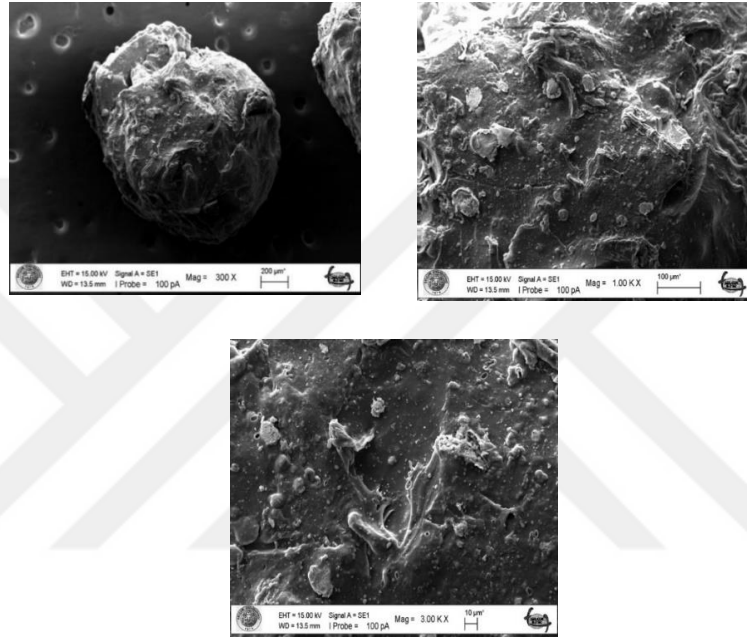
SEM, mikroskopik boyutların genişletilmesi ve görselleştirilmesi için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu teknik, numunelerin yüzeylerini yüksek verimli ve büyütülmüş görüntüleri elde etmek amacıyla kullanılır. Makro, mikro ve mezo boyutta gözeneklilik, adsorbanların adsorpsiyon proseslerinde oldukça etkili olabileceğini göstermektedir (Önen ve ark., 2024).

Deneylerde SEM analiz metodu kullanılarak MM adsorpsiyonu öncesinde nFe_3O_4 -Kts-CY, nFe_3O_4 -Kts-ZY ve nFe_3O_4 -Kts-İY biyokompozitlerinin yüzey morfolojisini araştırmak için 300X, 1000X, 3000X büyütülerek, yakınlştırılan görüntülerde taneciklerin gözenekli yapıları görüntüleri sırasıyla Şekil 6.6.3.1., Şekil 6.6.3.3., Şekil 6.6.3.5. ve MM adsorpsiyon sonrasında görüntüler sırasıyla Şekil 6.6.3.2., Şekil 6.6.3.4., Şekil 6.6.3.6.' da verilmiştir. Yüzey morfolojisi ve yapıdaki taneciklerin formu SEM görüntüleri yardımıyla, elementel analiz hakkındaki veriler ise EDX analizi yardımıyla elde edilmiştir.





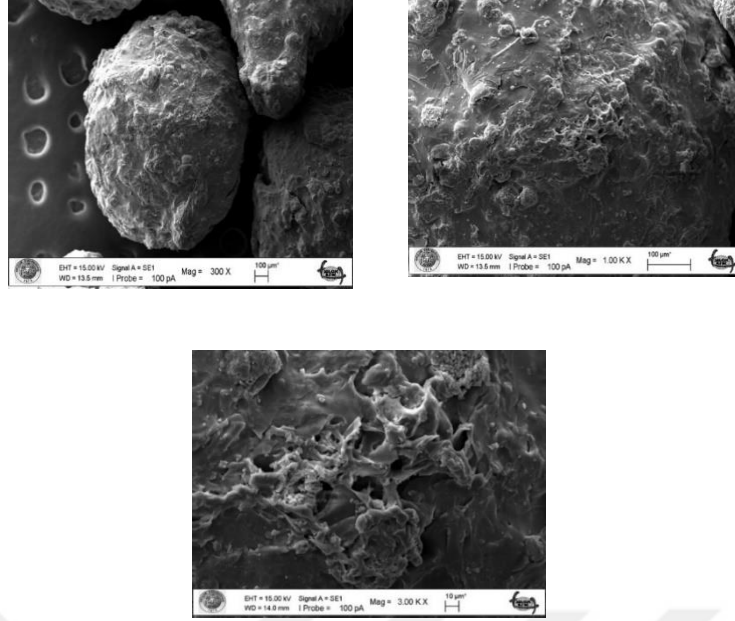
Şekil 6.6.3.1 nFe₃O₄-Kts-CY yaprağı adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri



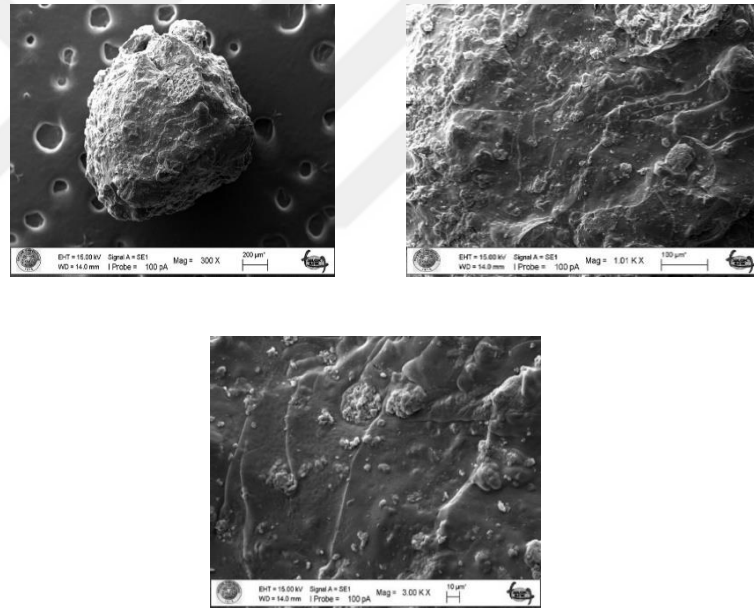
Şekil 6.6.3.2. nFe₃O₄-Kts-CY MM adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

nFe₃O₄-Kts-CY adsorpsiyon öncesi partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, partiküllerin homojen bir dağılımının olmadığı ve pürüzlü, gözenekli, boşluklu bir yapının olduğu görülmektedir (Şekil 6.6.3.1). Bu tür yapılar adsorban maddenin farklı bölgelerine MM moleküllerinin bağlanması için yapısal olarak uygun olduğunu temsil eder.

nFe₃O₄-Kts-CY adsorpsiyon sonrası partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek; yüzey morfolojisinde kümeleşme, sık istiflendiği ve gözenek/boşlukların dolması gibi değişikliklerin olduğu görülmektedir (Şekil 6.6.3.2.). Adsorpsiyon işlemi sonrasında yapıda oluşan bu gözenekler kullanılan adsorbanın adsorpsiyon işlemi için uygun olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



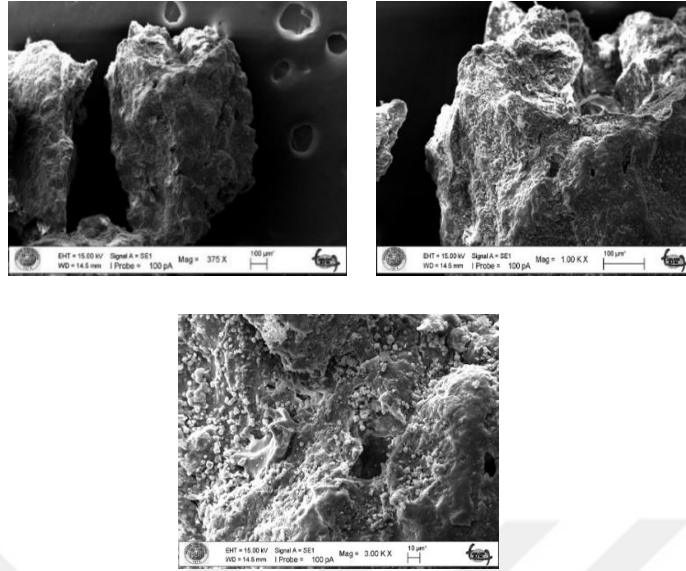
Şekil 6.6.3.3. nFe₃O₄-Kts-ZY adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri



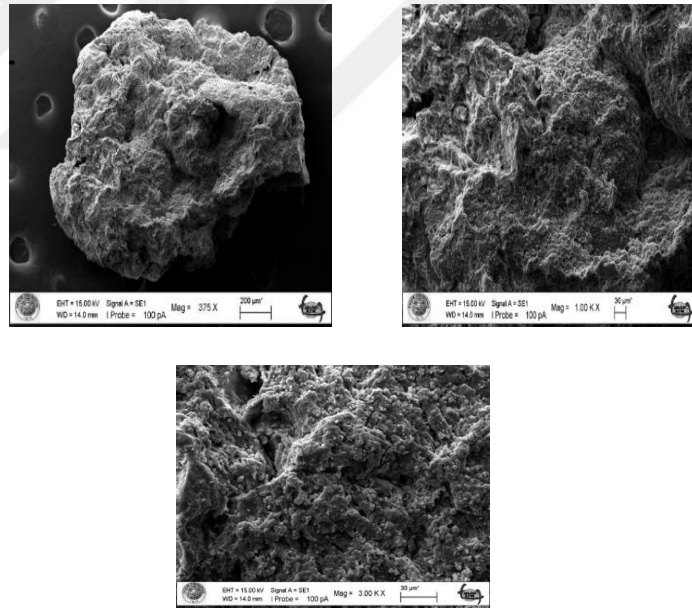
Şekil 6.6.3.4. nFe₃O₄-Kts-ZY adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

nFe₃O₄-Kts-ZY adsorpsiyon öncesi partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, SEM görüntülerine göre adsorpsiyon sonrasına kıyasla bir dağılımının olmadığı ve pürüzlü, gözenekli bir yapının olduğu görülmektedir (Şekil 6.6.3.3.).

nFe₃O₄-Kts-ZY adsorpsiyon sonrası partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, yüzey morfolojisindeki partiküllerin homojen olarak küresel, nano boyutlarda ve sık istiflendiği gibi değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu morfolojideki değişim adsorpsiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştiğini gösterir (Şekil 6.6.3.4.).



Şekil 6.6.3.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonu öncesine ait SEM görüntüleri



Şekil 6.6.3.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon öncesi partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, homojen bir dağılımın olmadığı ve pürüzlü, gözenekli bir yapının olduğu görülmektedir (Şekil 6.6.3.5.).

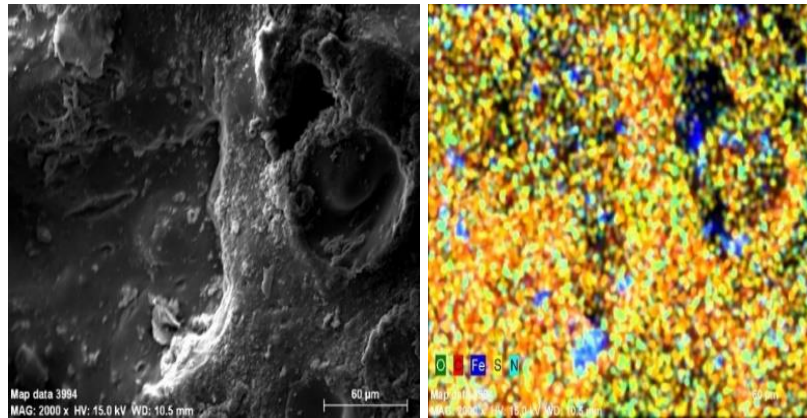
$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonundan sonra, kompozit adsorbanların yüzeylerindeki boşluklar, çukurlar ve gözeneklerin azaldığı ve daha az gözenekli bir yapıya dönüştüğü

net bir şekilde görülmektedir. Bu, adsorbanların yapısındaki bu farklılıkların, MM moleküllerinin kompozit yüzeyindeki boşluklara dolduğunu göstermiştir (Şekil 6.6.3.6.).

6.6.4. SEM/EDX mapping

SEM/EDX mapping görüntüleri, malzemenin yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşenlerini aynı anda görselleştirmek için kullanılır. Bu görüntüler, özellikle adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban malzemenin yüzeyindeki değişiklikleri ve adsorbat moleküllerinin dağılımını incelemek için kullanılır (Erol ve Ceyhan, 2024). Sonuç olarak, SEM/EDX mapping görüntüleri adsorpsiyon çalışmalarında malzeme-yüzey etkileşimlerini anlamak için önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Adsorbanlar ile ilgili element yapısını öğrenebilmek amacıyla SEM görüntülerinden yararlanarak EDX analizi yapılmıştır (Şekil 6.6.4.1.-12.).

EDX analizi ile; her üç adsorbanın yapılarındaki sülfür, karbon, azot, demir ve oksijenin varlığı teyit edilmiştir. Ayrıca element haritası verilerinden, yapıdaki tüm elementler adsorpsiyon sonrasında adsorban yüzeyine homojen bir şekilde dağılmış olduğu sonucuna da varılmıştır.



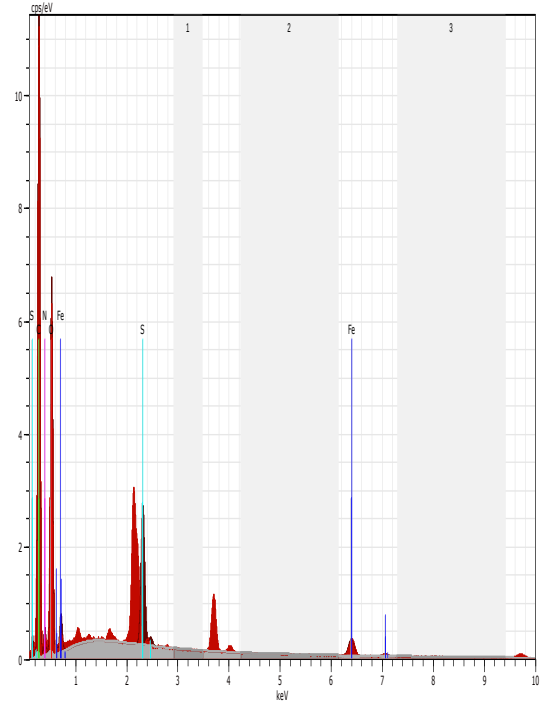
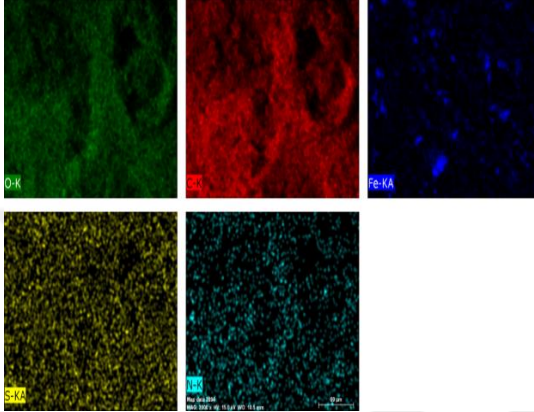
Şekil 6.6.4.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonu öncesinde elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası.

Spectrum: Map

Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]

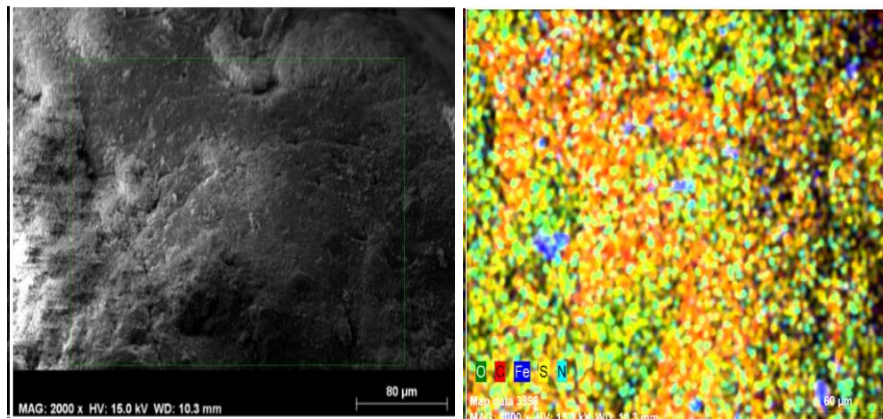
Oxygen	K-series	54.75	54.75	50.80	17.0
Carbon	K-series	28.32	28.32	34.99	8.9
Iron	K-series	2.45	2.45	0.65	0.1
Sulfur	K-series	2.99	2.99	1.38	0.1
Nitrogen	K-series	11.49	11.49	12.17	4.0

Total: 100.00 100.00 100.00



Şekil 6.6.4.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorpsiyon öncesi partiküllerinin EDX analizi % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. Saf yapının en fazla % 54.75 O, % 28.32 C ile % 2.45 Fe, % 2.99 S, %11.49 N elementlerinin de içerdiği görülmektedir (Şekil 6.6.4.2.).



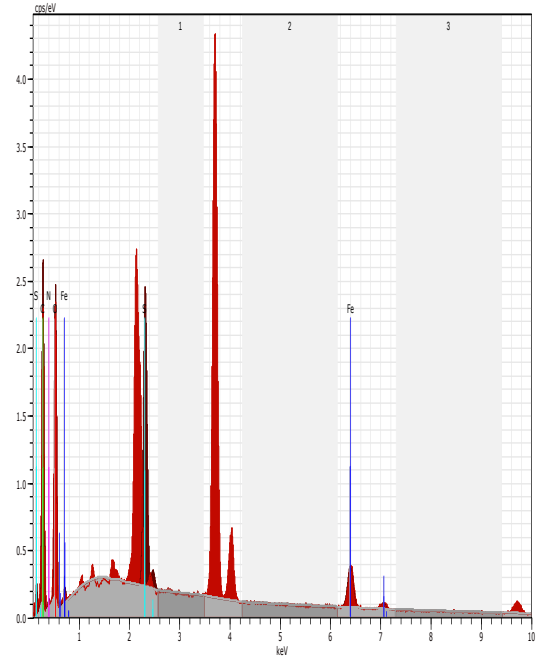
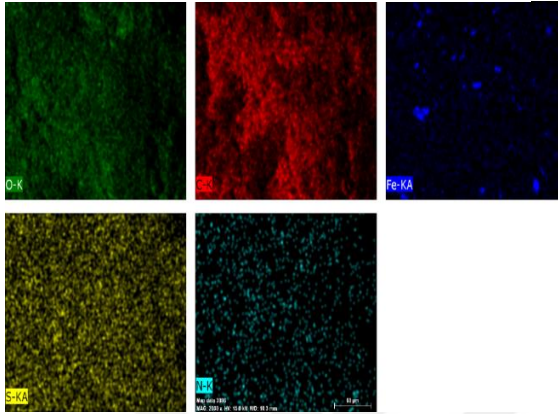
Şekil 6.6.4.3. (a) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri, (b) elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası.

Spectrum: Map

Element Series un. C norm. C Atom. C Error
[wt.%) [wt.%) [at.%) [%]

Oxygen K-series 59.25 59.25 55.10 18.5
Carbon K-series 26.16 26.16 32.41 8.3
Iron K-series 1.15 1.15 0.31 0.1
Sulfur K-series 3.50 3.50 1.62 0.1
Nitrogen K-series 9.94 9.94 10.56 3.6

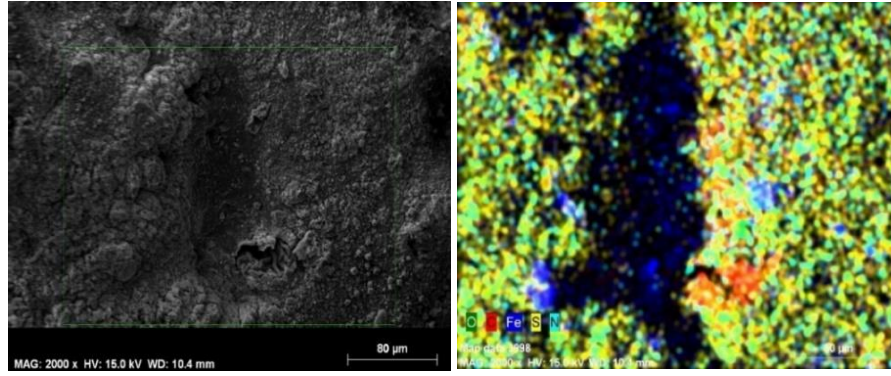
Total: 100.00 100.00 100.00



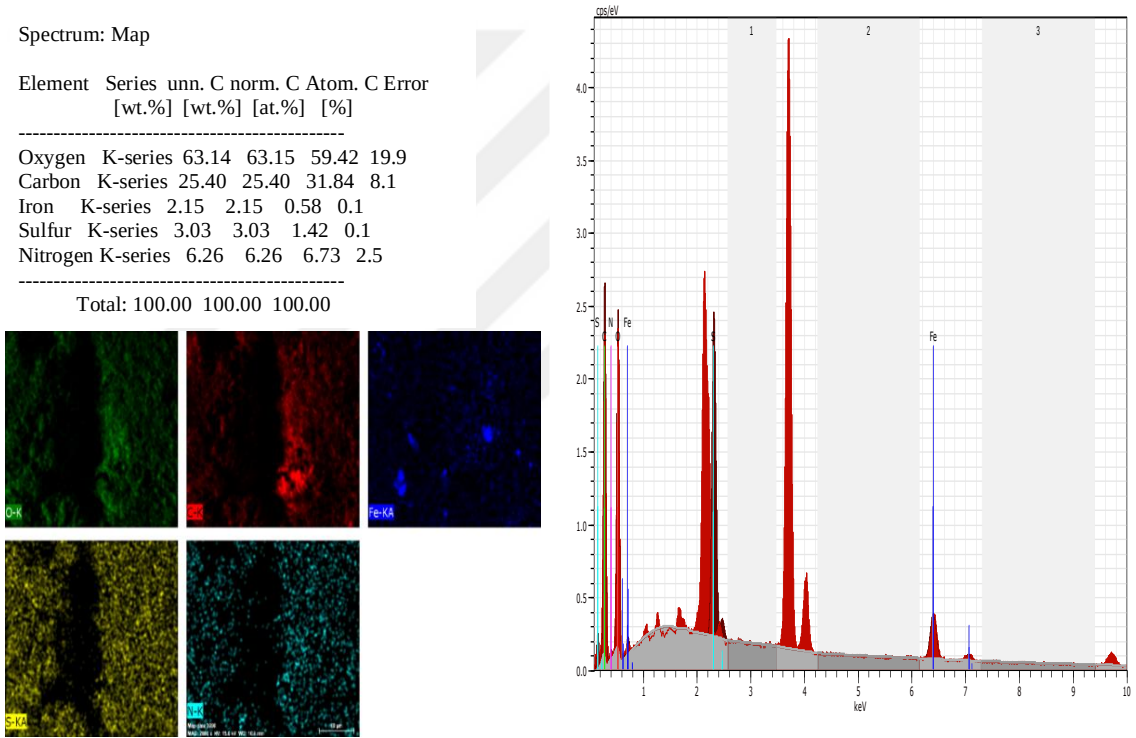
Şekil 6.6.4.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ MM adsorpsiyonuna ait EDX analizi sonuçları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ' nin element yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM görüntüsünden EDX analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM/EDX görüntüleri gösterilmiştir (Şekil 6.6.4.3-4.).

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorpsiyon sonrası partiküllerinin EDX analizleri incelendiğinde, yapıdaki % ağırlıkça oranı en yüksek olan % 59.25 O elementi sırasıyla % 26.16' s C, % 1.15' i Fe, % 3.50' si S ve % 9.94' ü N olarak bulunmuştur (Şekil 6.6.4.4.). % 59.25 O elementinin bulunması genellikle organik bileşenlerin bir parçası olan su ve karbonhidratlardan kaynaklanabilir. Ayrıca, metal oksitlerin varlığı da mümkündür. Bitki hücresinin içindeki organik moleküllerin varlığını ve miktarını gösterir.

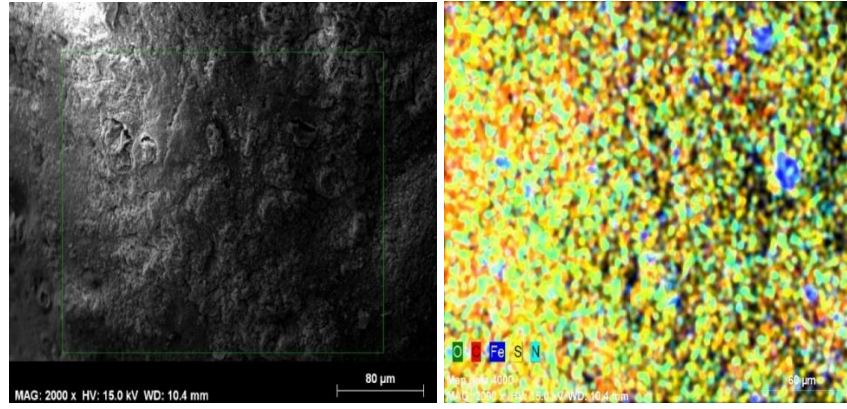


Şekil 6.6.4.5. (a) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonu öncesine ait SEM-EDX görüntüleri, (b) elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası



Şekil 6.6.4.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları

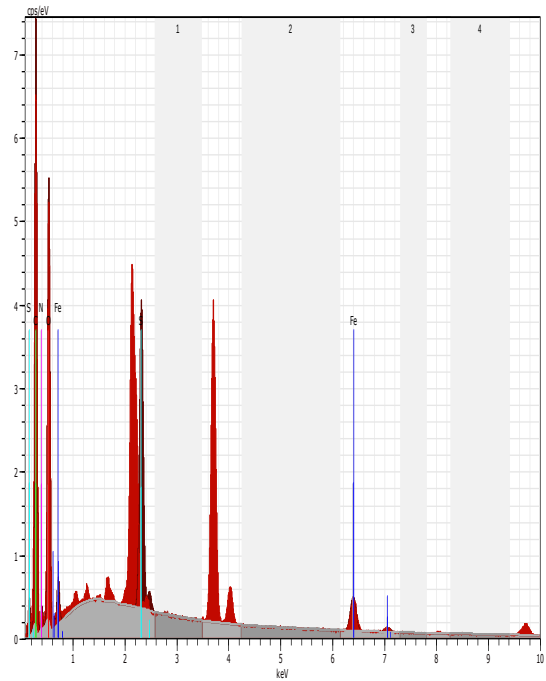
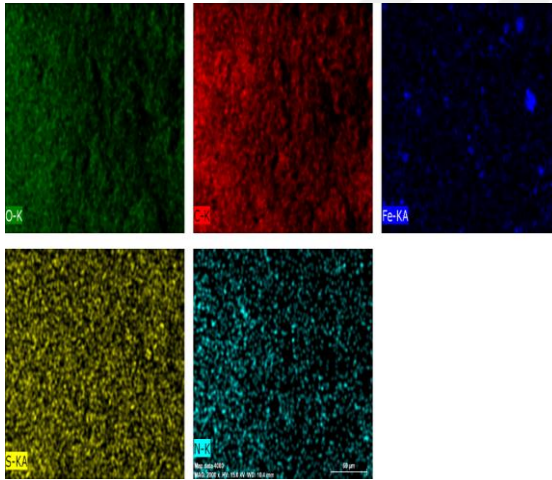
Şekil 5.6.4.6.' da görüldüğü gibi adsorpsiyon öncesi biyokompozitin içeriğini % 63.14 O, % 25.40 C, % 2.15 Fe, % 3.03 S ve % 6.26 N elementleri oluşturmaktadır (Şekil 6.6.4.6.). SEM görüntülerini incelediğimizde $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorpsiyon öncesi dış yüzeyinde fazlaca girinti-çıkıntı, oyuk bir yapının olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.6.4.7. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası

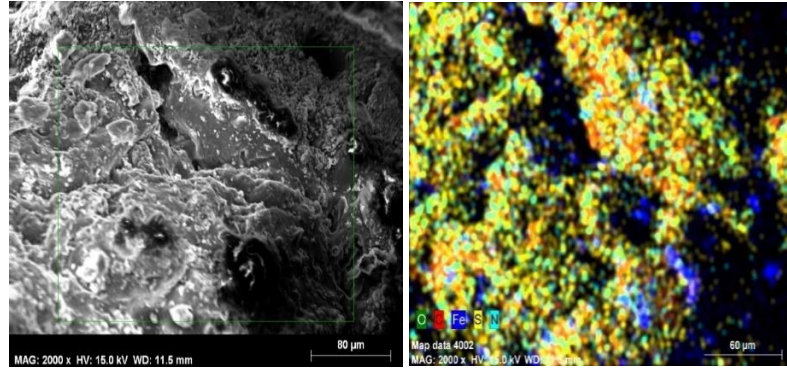
Spectrum: Map

Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Oxygen	K-series	59.13	59.13	55.42	18.5
Carbon	K-series	25.97	25.97	32.42	8.2
Iron	K-series	2.31	2.31	0.62	0.1
Sulfur	K-series	3.23	3.23	1.51	0.1
Nitrogen	K-series	9.36	9.36	10.02	3.4



Şekil 6.6.4.8. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorpsiyona ait EDX analizi sonuçları

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ partiküllerinin EDX analizleri incelendiğinde, yapıda % ağırlıkça oranı %59.13' ü O, %25.97' si C, %2.31' i Fe, %3.23' ü S ve %9.36' sı N olarak belirlendi (Şekil 6.6.4.8.). Bitkilerde, fotosentez süreci sırasında karbondioksit alınır ve oksijen üretilir. Bu nedenle, yüksek oksijen oranı normaldir. %25.97 oranında bulunan karbon ise, bitkilerin temel yapı taşlarından biridir ve organik bileşenlerin bir parçasıdır. Bu oran, bitki dokularındaki organik madde içeriğini yansıtabilir, örneğin, selüloz, lignin gibi karbohidratlar ve proteinler.



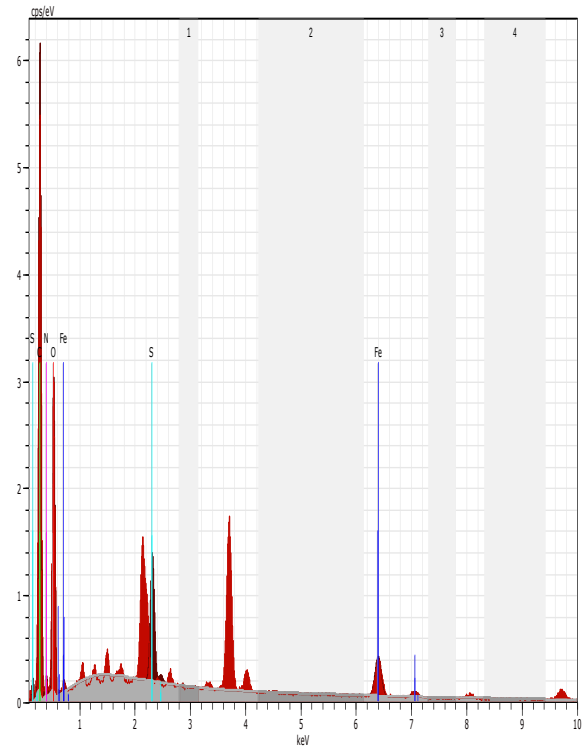
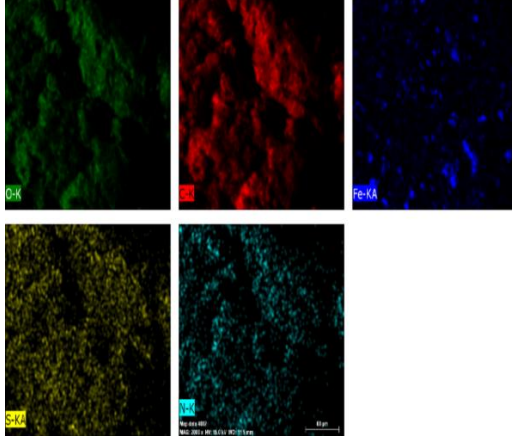
Şekil 6.6.4.9. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonu öncesine ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası

Spectrum: Map

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
---------	--------	-------------	----------------	----------------	-------------

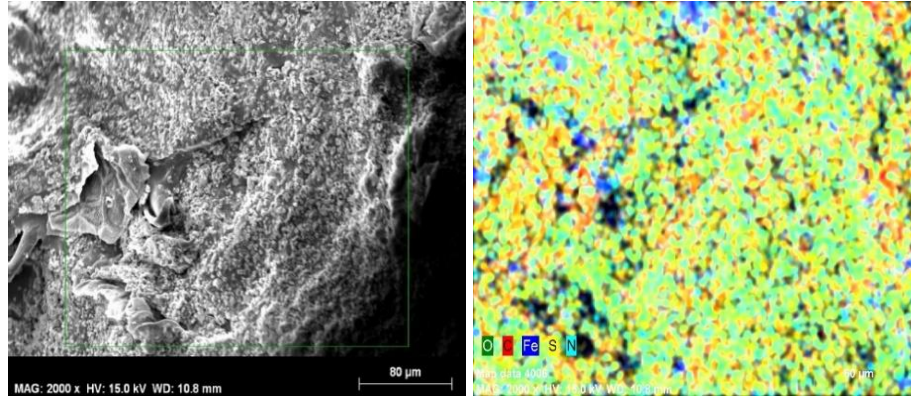
Oxygen	K-series	54.06	54.06	49.95	17.2
Carbon	K-series	30.04	30.04	36.97	9.5
Iron	K-series	3.25	3.25	0.86	0.1
Sulfur	K-series	1.89	1.89	0.87	0.1
Nitrogen	K-series	10.76	10.76	11.35	4.0

Total: 100.00 100.00 100.00

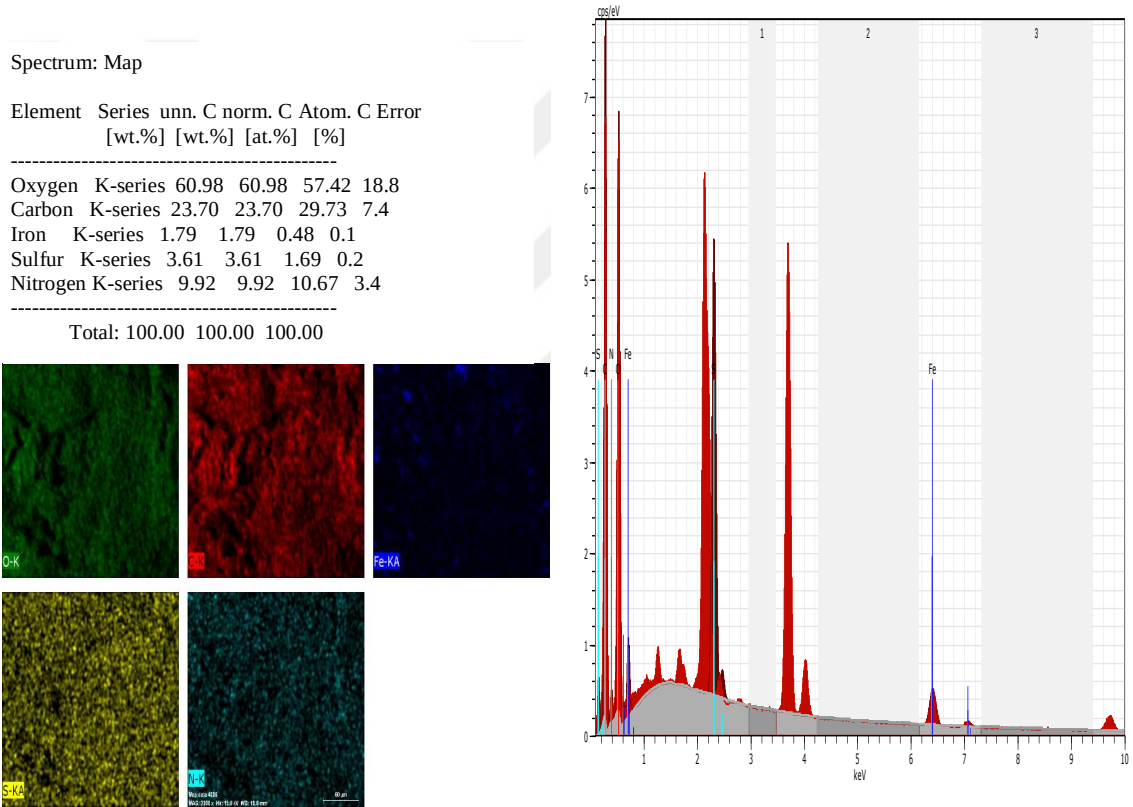


Şekil 6.6.4.10. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyonu öncesine ait EDX analizi sonuçları

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon öncesi EDX analizi % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. Yapıda en fazla % 54.06 O ve sırasıyla % 20.04 C, %3.25 Fe, % 1.89 S ve %10.76 N elementleri bulunmaktadır (Şekil 6.6.4.10.). S ve N elementleri, bitki proteinlerinin ve diğer biyolojik moleküllerin bir parçası olabilir.



Şekil 6.6.4.11. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts İY}$ MM adsorpsiyonuna ait SEM-EDX görüntüleri b- elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası



Şekil 6.6.4.12. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ MM adsorpsiyonuna ait EDX analizi sonuçları

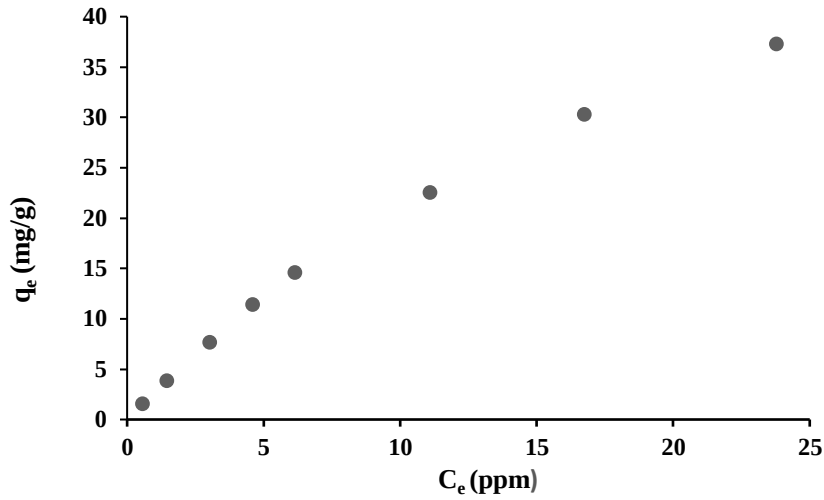
$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon sonrası EDX analizleri incelendiğinde ise % ağırlıkça oranı % 60.98 O, % 23.70 C, %1.79 Fe, % 3.61 S ve % 9.92 N olarak belirlenmiştir (Şekil 6.6.4.12.).

6.7. Adsorpsiyon Deneyleri

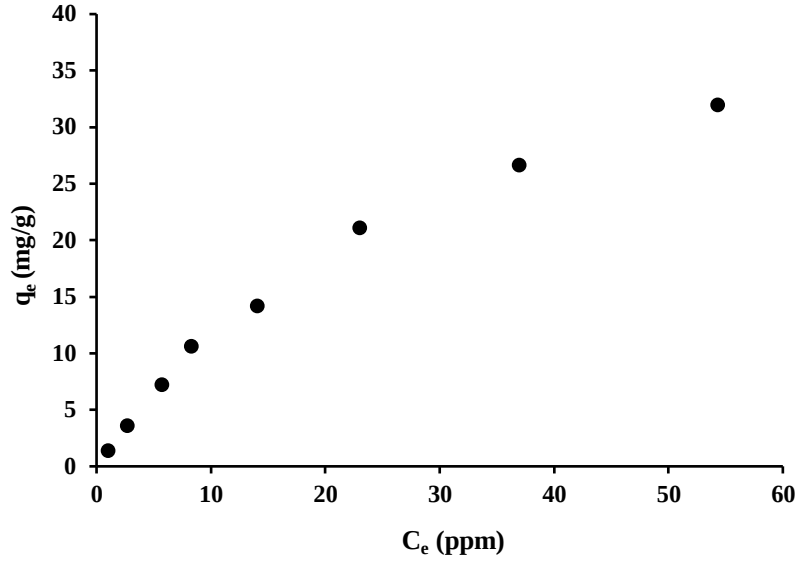
6.7.1. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerinden 6 g/L alınarak kapaklı şişelere eklenmiştir ve her bir kompozit boncuk üzerine farklı konsantrasyonlardaki (10 ppm, 25ppm, 50ppm, 75 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm derişimdeki) MM çözeltisinden eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler 25 °C de 120 dak. çalkalama cihazında çalkalanmıştır.

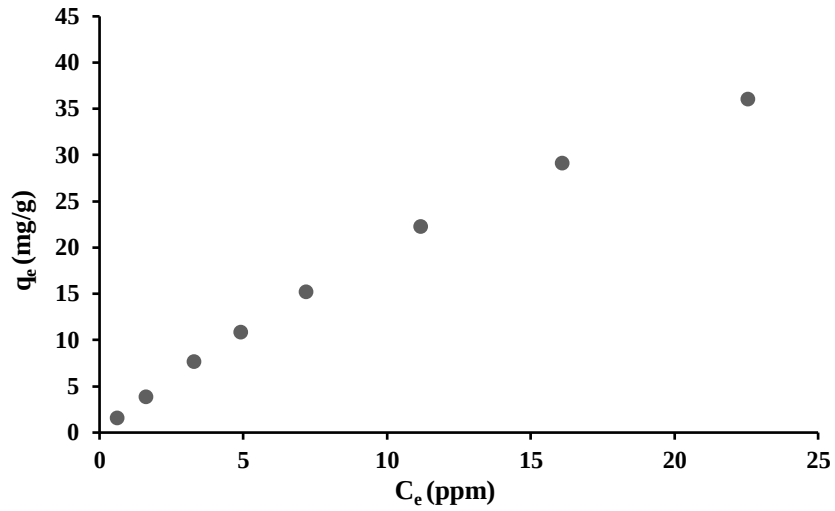
Daha sonra karıştırıcıdan alınan çözeltilerde bulunan kompozit boncuklar mıknatıs ile uzaklaştırılmıştır. Kalan MM çözeltisi UV spektrofotometrede ölçülerek okunan konsantrasyon değerlerine karşı, adsorbanın hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri grafiklere geçirilmiş ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitleri için sırasıyla Şekil 6.7.1., Şekil 6.7.2. ve Şekil 6.7.3.'te sunulmuştur.



Şekil 6.7.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi



Şekil 6.7.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi.



Şekil 6.7.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine MM başlangıç konsantrasyonu etkisi.

6.7.2. Adsorban dozajının adsorpsiyon üzerine etkisi

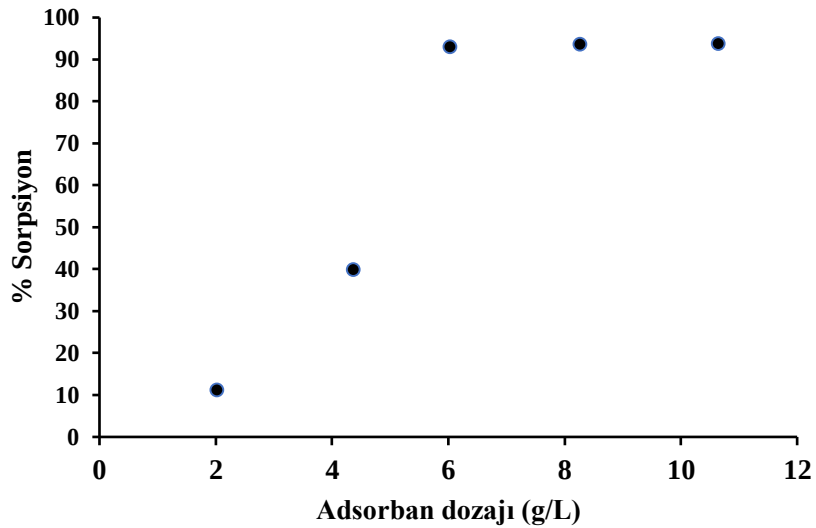
Adsorpsiyon proseslerinde önemli rol oynayan bir diğer parametre ise kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesidir. Adsorban dozajının MM adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için her üç adsorbanın farklı adsorban dozajlarında (2 /L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L, 10 g/L) bir dizi deneyler yapılmıştır. Deneyler 200 rpm karıştırma hızında, pH:6, temas süresi 120 dak. ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon

sonrasında biyokompozitler mıknatıs yardımı ile çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Kalan çözeltideki MM konsantrasyonu ise UV-Vis spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

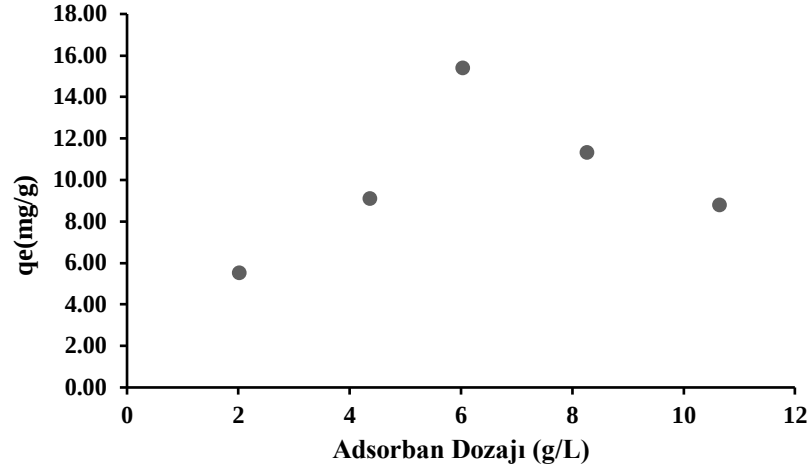
$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ kullanılarak MM gideriminde deneylerde kullanılan adsorban madde miktarının % sorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalara ait veriler sırasıyla Şekil 6.7.2.1., Şekil 6.7.2.3. ve Şekil 6.7.2.5.'de gösterilmiştir. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için adsorban dozajına karşılık adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla Şekil 6.6.2.2, Şekil 6.6.2.4. ve Şekil 6.6.2.6. da gösterilmiştir.

Çizelge 6.7.2.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, $C_e(\text{mg/L})$ adsorpsiyon kapasitesi, $q_e(\text{mg/g})$, ve sorpsiyon (%) verileri

Adsorban dozajı (g/L)	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	Sorpsiyon (%)
2,02	88,81	5,54	11,19
4,36	60,19	9,13	39,80
6,03	7,06	15,41	92,94
8,26	6,39	11,33	93,61
10,6	6,33	8,80	93,67



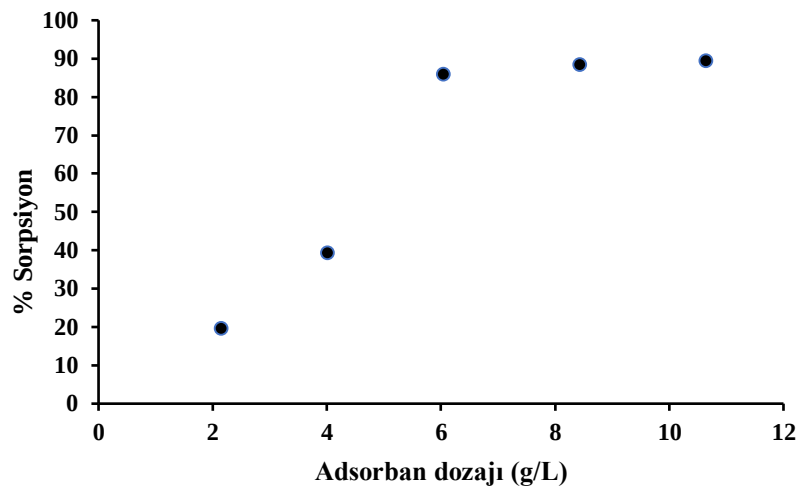
Şekil 6.7.2.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri



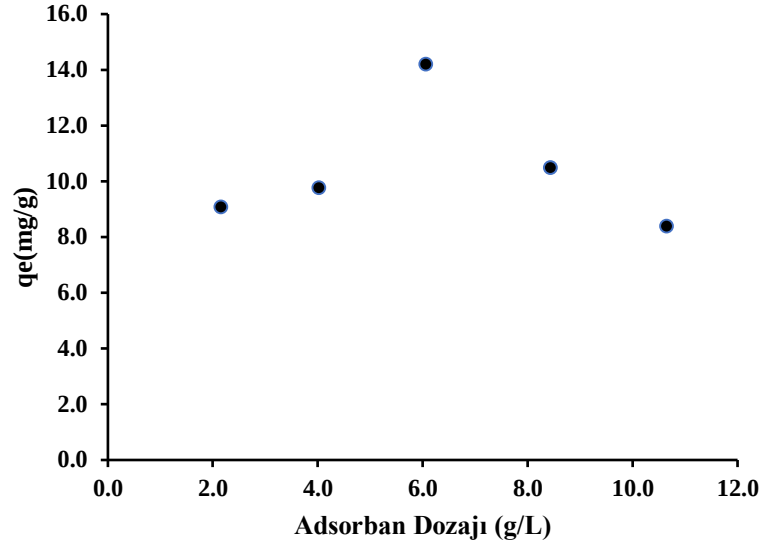
Şekil 6.7.2.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

Çizelge 6.7.2.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, C_e (mg/L) adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g), ve sorpsiyon (%) verileri

Adsorbant dozajı (g/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Sorpsiyon (%)
2,15	80,44	9,09	19,6
4,01	60,76	9,78	39,2
6,05	14,04	14,20	86,0
8,43	11,56	10,49	88,4
10,6	10,69	8,394	89,3



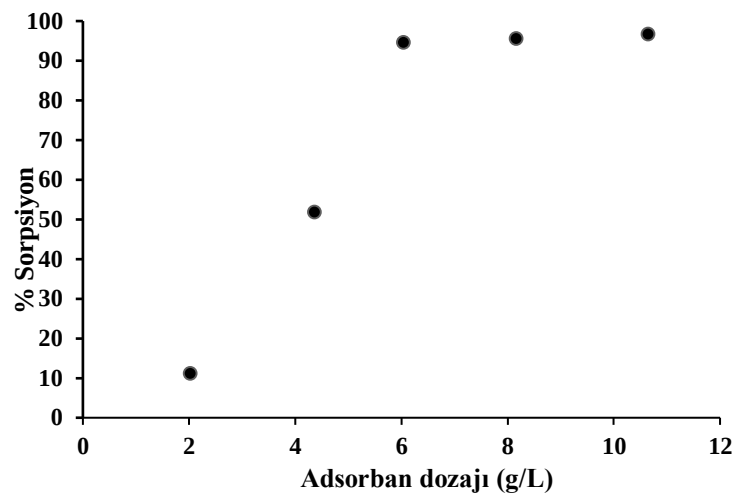
Şekil 6.7.2.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri.



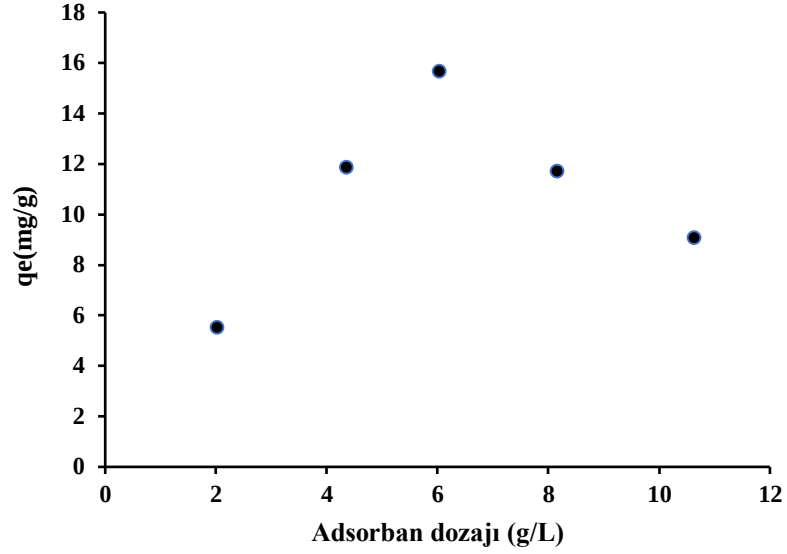
Şekil 6.7.2.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

Çizelge 6.7.2.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı konsantrasyon, C_e (mg/L) adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g), ve sorpsiyon (%) verileri

Adsorbant dozajı (g/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Sorpsiyon (%)
2,02	88,81	5,54	11,2
4,36	48,19	11,88	51,8
6,03	5,35	15,70	94,7
8,16	4,39	11,72	95,6
10,64	3,33	9,08	96,7



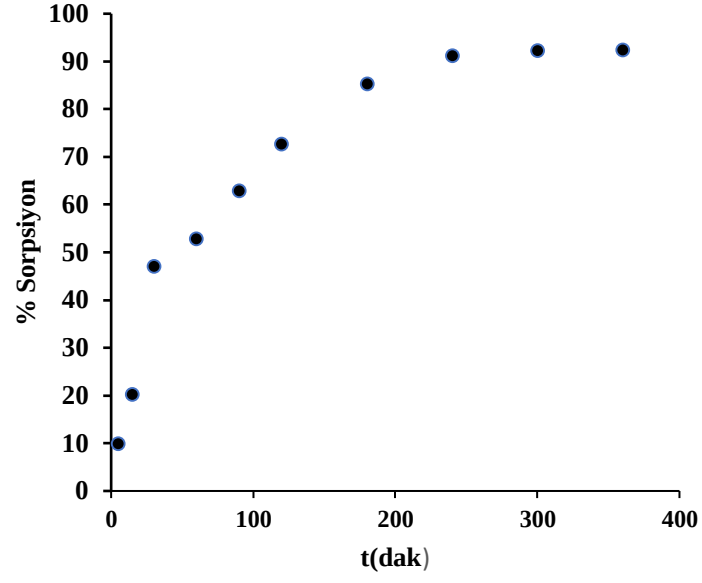
Şekil 6.7.2.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak MM % Sorpsiyon verileri



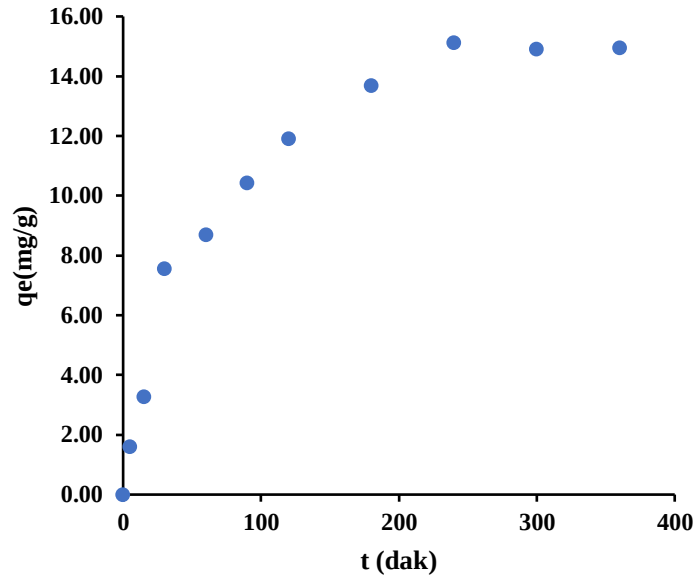
Şekil 6.7.2.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) verileri

6.7.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

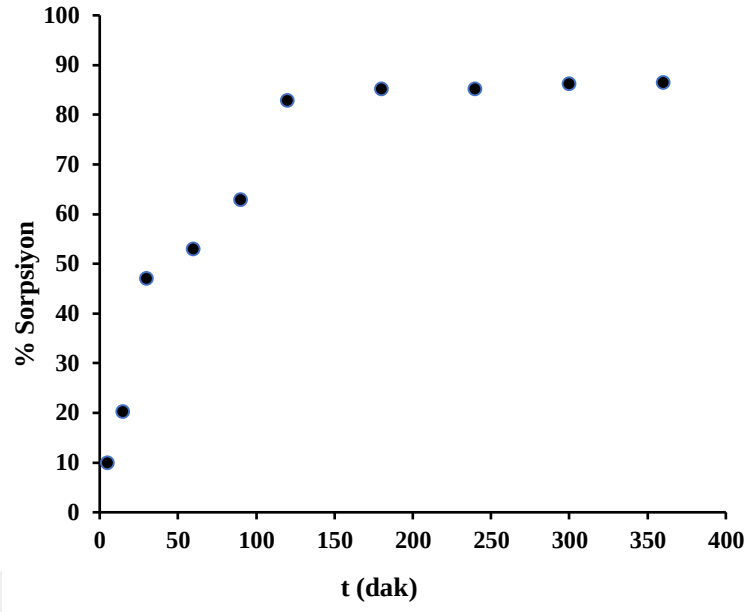
$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM' nin adsorpsiyonu üzerindeki zaman değişiminin etkisi; 5 dak., 15 dak., 30 dak., 60 dak., 90 dak., 120 dak., 180 dak., 240 dak., 300 dak., ve 360 dak. aralığında incelenmiştir. Deneylerde her üç biyokompozit adsorban için 100 ppm 10'ar ml MM çözeltisi ile 6 g/L dozunda hazırlanan karışımlar 200 rpm'de belirlenen sürelerde ayrı ayrı çalkalanmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra her bir şişedeki kompozit boncuklar mıknatıs yardımıyla çözülden ayrılmıştır ve kalan çözeltideki MM konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Zamana karşı boyar madde giderim grafikleri çizilerek karşılaştırılmıştır (Şekil 6.7.3.1.-6.). Adsorpsiyon üzerinde denge temas süresinin etkisini inceleyebilmek için ideal şartlar kullanılmıştır.



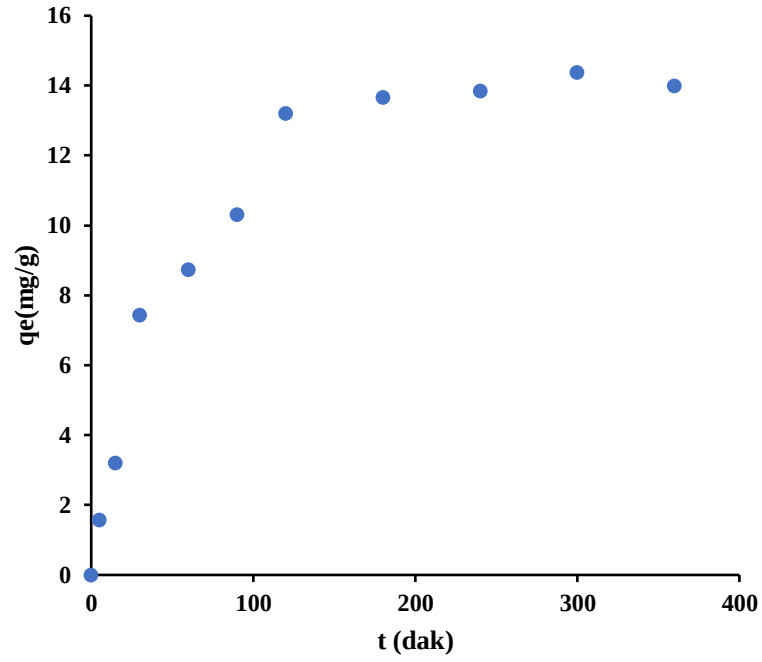
Şekil 6.7.3.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi



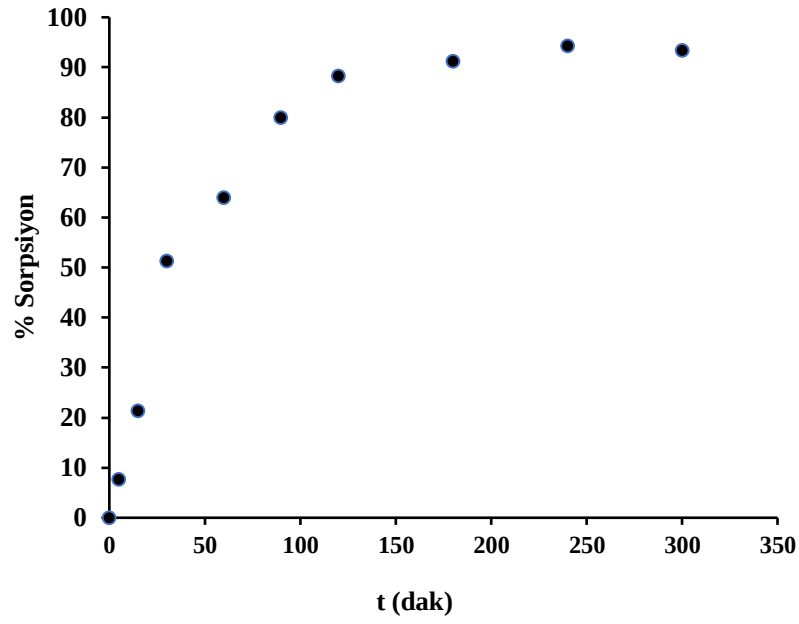
Şekil 6.7.3.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



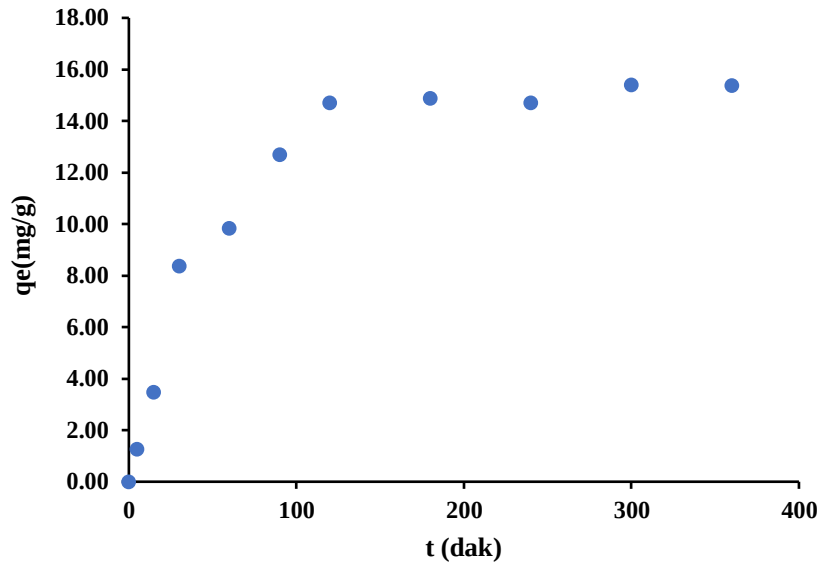
Şekil 6.7.3.3. nFe₃O₄-Kts-ZY ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi



Şekil 6.7.3.4. nFe₃O₄-Kts-ZY ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 6.7.3.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin % Sorpsiyona etkisi



Şekil 6.7.3.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

6.7.4. pH' ın adsorpsiyon üzerine etkisi

Boya giderimi için temel faktörlerden biri çözeltinin pH'ıdır. Asitlik derecesi, çözeltideki hidrojen ve hidroksil iyonları nedeniyle adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Şekil 6.7.4.1.-6. iyonların eklenmesiyle artan biyokompozit adsorbentlerin, aktif bölgesi

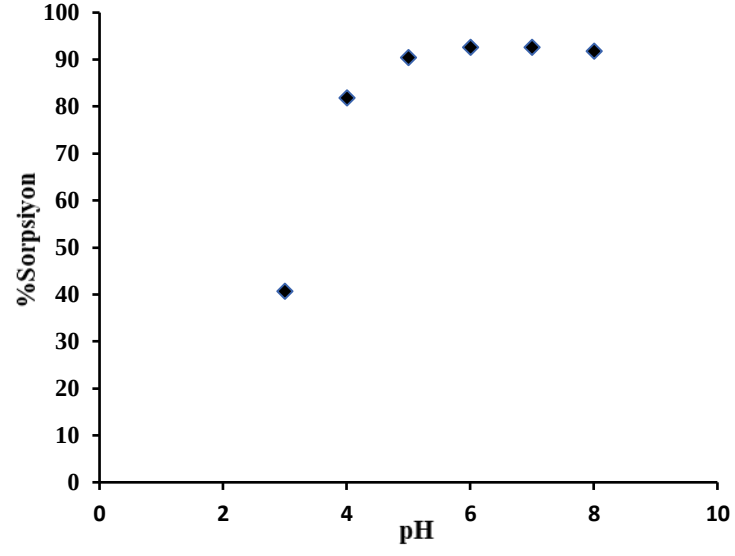
negatif yüklüken, pozitif yüklü MM' nin adsorpsiyonu üzerinde pH' ın etkisini göstermektedir. MM adsorpsiyonuna pH'ın etkisini inceleyebilmek için her bir biyokompozit için ayrı ayrı kapaklı şişelere 0,06 g adsorban üzerine farklı pH değerlerindeki (3, 4, 5, 6, 7, 8) 10'ar ml MM çözeltileri eklenmiş ve 120 dakika boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra mıknatıs yardımı ile kompozit boncuklar çözelti ortamından uzaklaştırılmış kalan çözeltideki MM konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçülmüştür.

nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY için başlangıç pH değerlerine karşı MM giderimine ait konsantrasyon (C_e) , kapasite (q_e) ve % sorpsiyon verileri Çizelge 6.7.4.1 de gösterilmiştir.

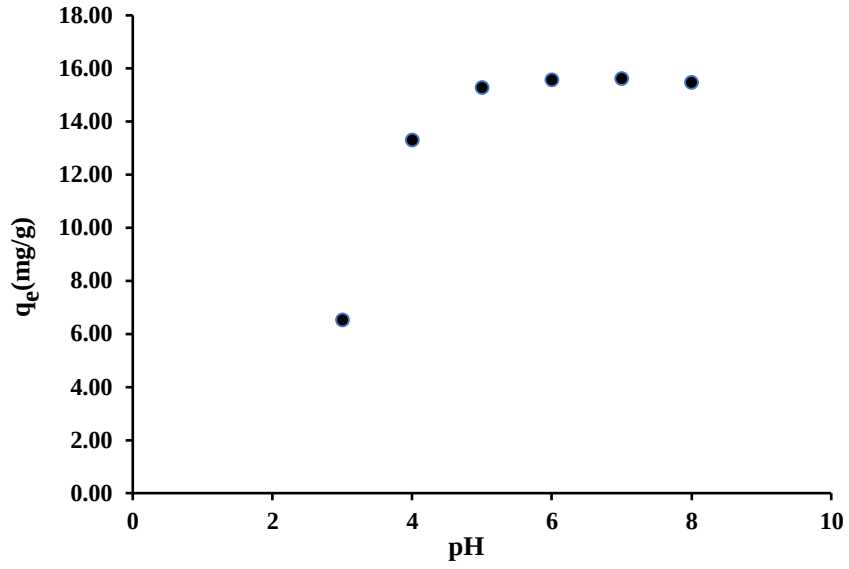
nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY için pH' a bağlı % sorpsiyon değerleri sırasıyla Şekil 6.7.4.1., Şekil 6.7.4.3 ve Şekil 6.7.4.5'de gösterilmiştir. nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY için pH' a bağlı q_e değerleri sırasıyla Şekil 6.7.4.2. , Şekil 6.7.4.4 ve Şekil 6.7.4.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.7.4.1. Farklı adsorbanların MM adsorpsiyonunda pH'a bağlı olarak konsantrasyon, C_e (mg/L, adsorpsiyon kapasitesi q_e(mg/g), ve MM adsorpsiyonunda % Sorpsiyon verileri.

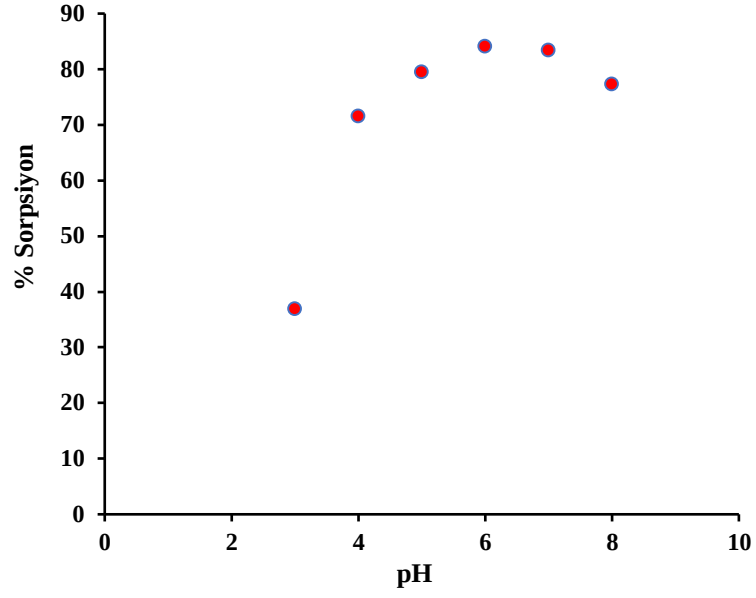
nFe ₃ O ₄ -Kts-CY				nFe ₃ O ₄ -Kts-İY				nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY			
pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	Sorpsiyon (%)	pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	Sorpsiyon (%)	pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	Sorpsiyon (%)
3	59,2	6,6	40,8	3	59,4	6,5	40,6	3	63	6	37
4	18,1	13,1	81,9	4	18,1	13,3	81,9	4	28,4	11,3	71,6
5	9,6	14,8	90,4	5	6,6	15,3	93,4	5	20,4	12,8	79,6
6	7,4	15	92,7	6	5,4	15,6	94,7	6	15,8	13,9	84,2
7	7,3	15,4	92,7	7	4,3	15,6	95,7	7	16,5	13,9	83,5
8	8,1	14,7	91,9	8	3,1	15,5	96,9	8	22,6	12,8	77,4



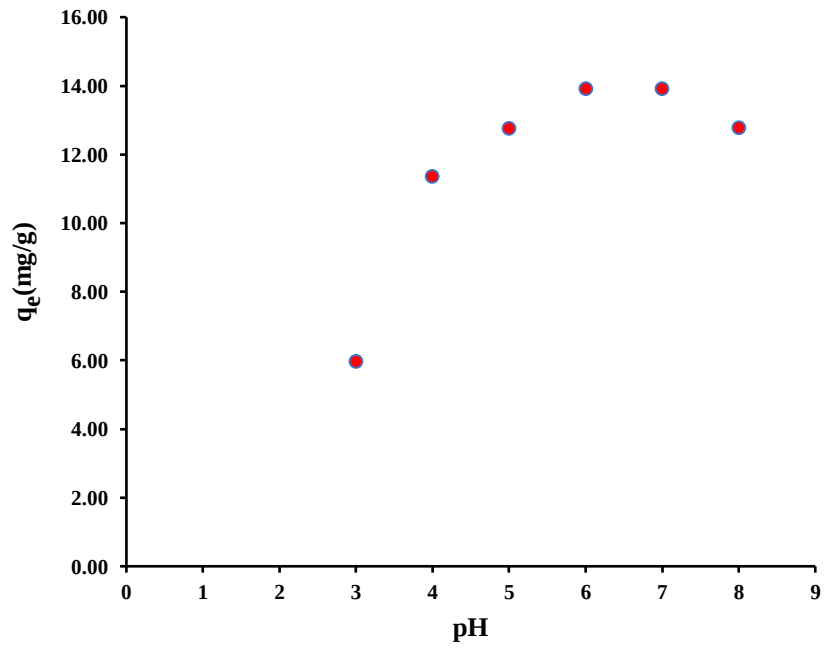
Şekil 6.7.4.1. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın % Sorpsiyona etkisi.



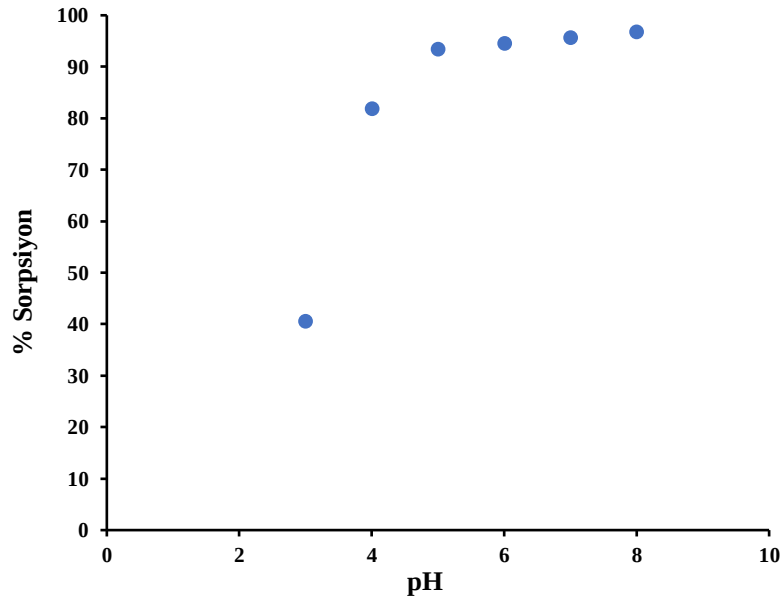
Şekil 6.7.4.2. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın q_e etkisi.



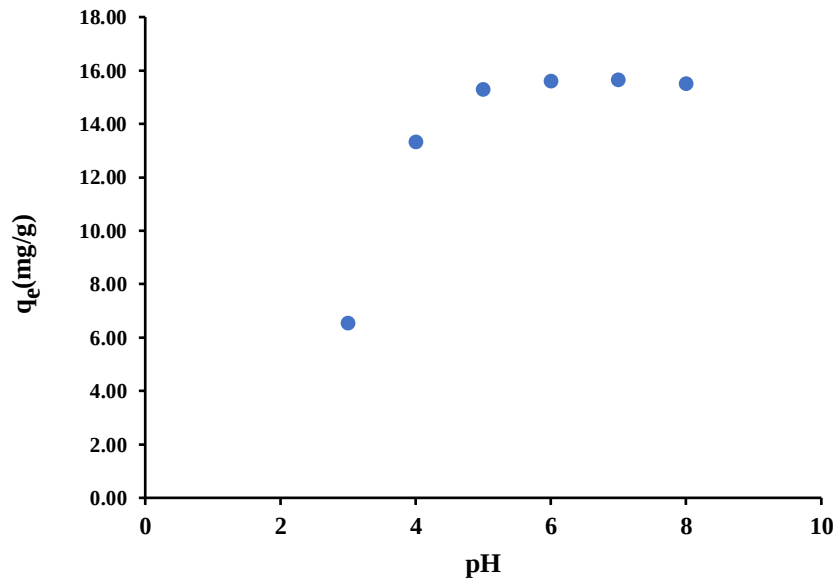
Şekil 6.7.4.3. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın % Sorpsiyona etkisi.



Şekil 6.7.4.4. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın q_e etkisi.



Şekil 6.7.4.5. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın % Sorpsiyona etkisi.



Şekil 6.7.4.6. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonunda pH'ın q_e etkisi.

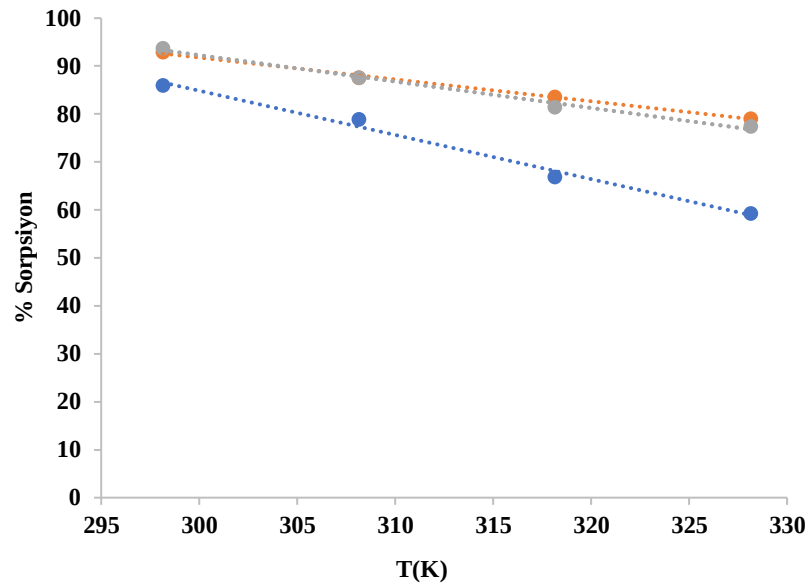
6.7.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Her üç adsorban için 0,06 g tartılarak kapaklı şişelere ilave edilen biyokompozitler üzerine 10 ml olacak şekilde MM çözeltisi eklenmiştir ve 120 dak. boyunca farklı sıcaklıklarda (55°C , 45°C , 35°C , 25°C) çalkalanmıştır. 120 dak. sonunda mıknatıs

yardımıyla, kompozit boncuklar çözeltiden uzaklaştırılmıştır ve kalan çözeltideki MM konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçülmüştür.

Çizelge 6.7.5.1. Sıcaklığın farklı adsorbanlardaki % Sorpsiyon üzerinde etkisi.

T(K)	% Sorpsiyon		
	nFe ₃ O ₄ -Kts-CY	nFe ₃ O ₄ -Kts-İY	nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY
298,15	92,88	93,69	85,95
308,15	87,64	87,64	78,91
318,15	83,58	81,42	66,89
328,15	79,05	77,43	59,24



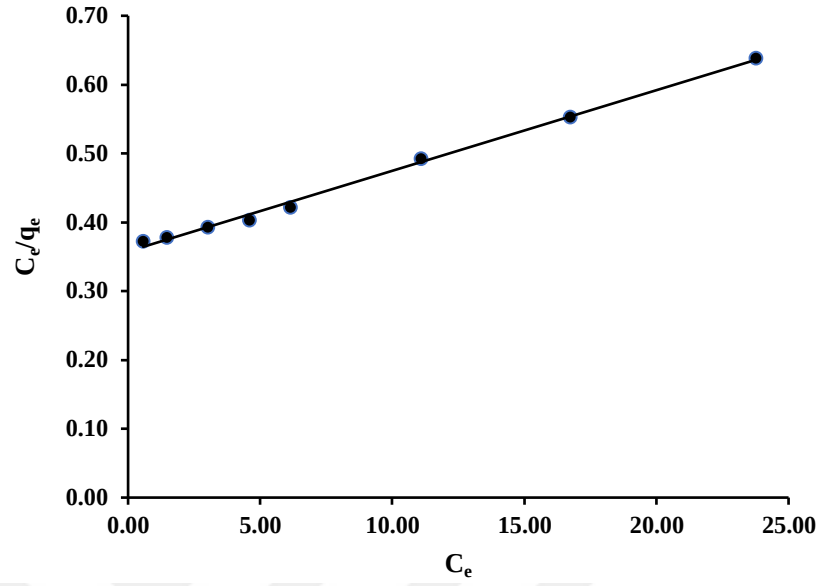
Şekil 6.7.5.1. Sıcaklığın MM adsorpsiyonunda % sorpsiyon üzerindeki etkisi

6.7.6. Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi

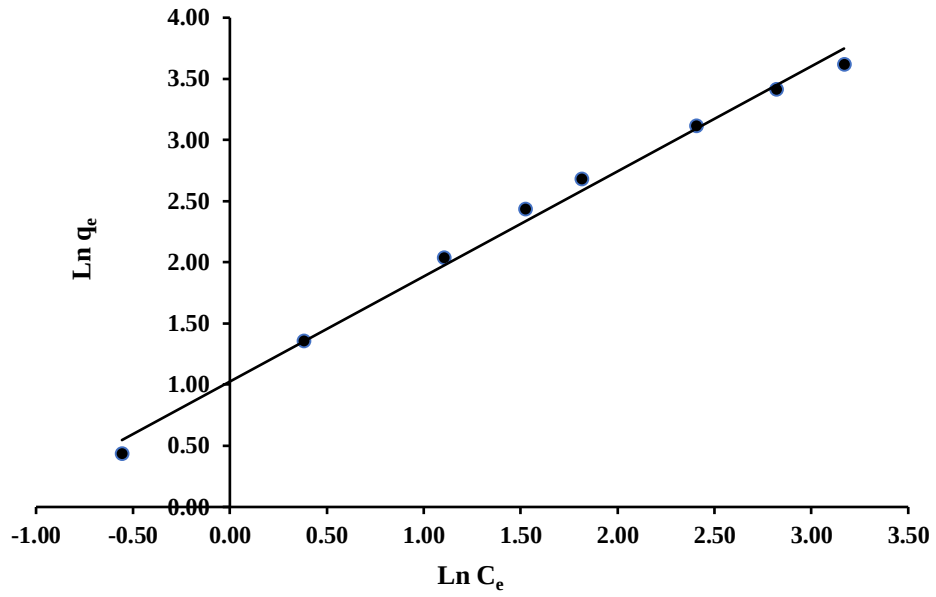
Elde edilen denge konsantrasyonlarıyla birim adsorban başına adsorplanmış maddenin miktarı arasındaki bağlantıyı göstermek amacıyla adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. MM ile kullanılan adsorbanlar arasındaki adsorpsiyonuna ait izotermeler arasında en yaygın kullanılan üç izoterm modeli olan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak modelleme yapılmıştır.

İzoterm grafikleri nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-İY ve nFe₃O₄-Kts-ZY biyokompozitleri için sırasıyla Şekil 6.7.6.1-3., Şekil 6.7.6.4-6. ve Şekil 6.7.6.7-9.' da

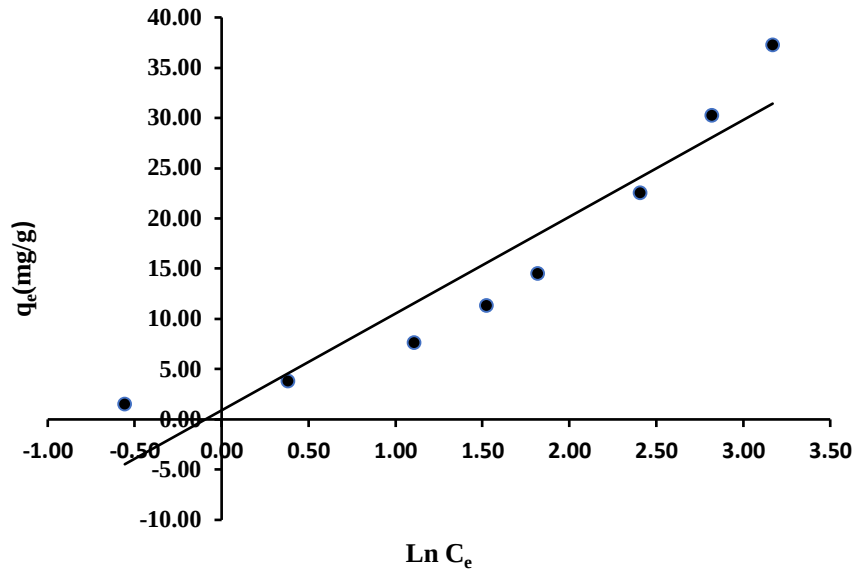
gösterilmiştir. Her üç izoterm modelinden elde edilen R^2 ve model sabitleri değerleri Çizelge 6.7.6.1. de özetlenmiştir.



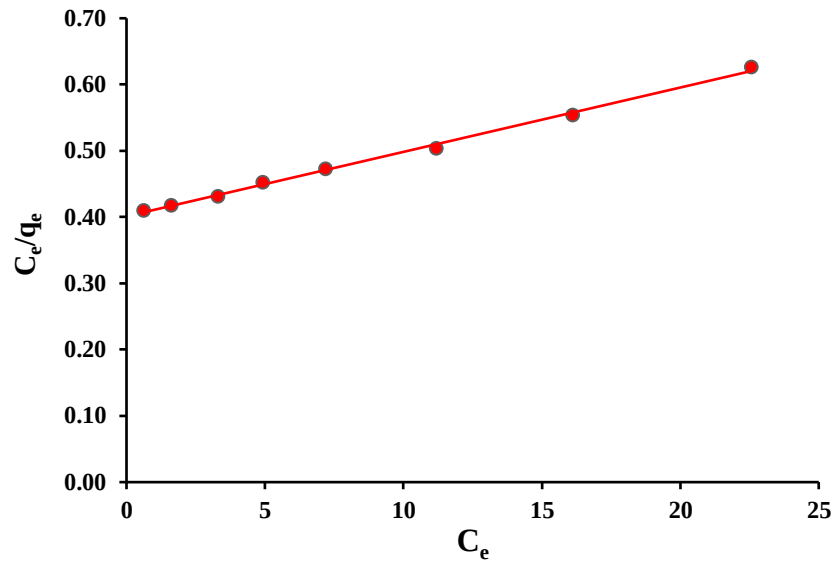
Şekil 6.7.6.1. nFe₃O₄-Kts-CY Langmuir izoterm grafiği



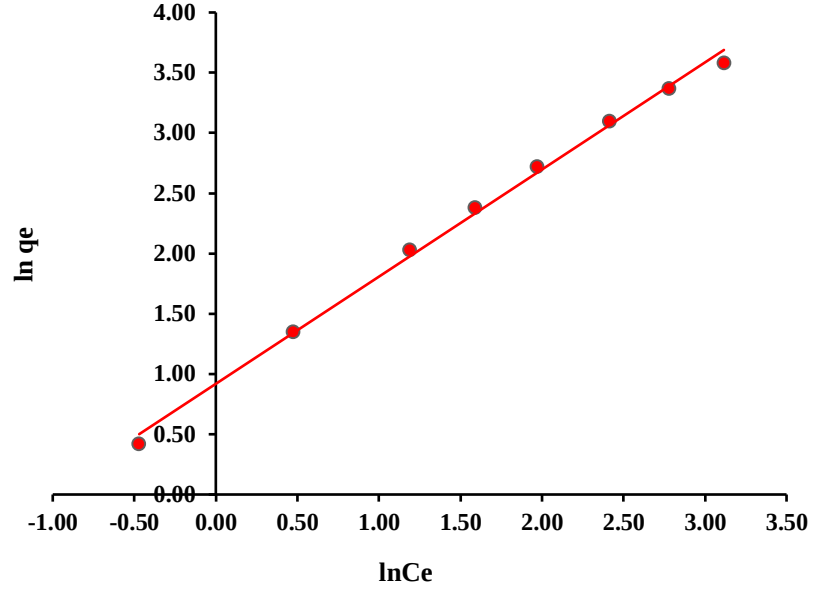
Şekil 6.7.6.2. nFe₃O₄-Kts-CY Freundlich izoterm grafiği



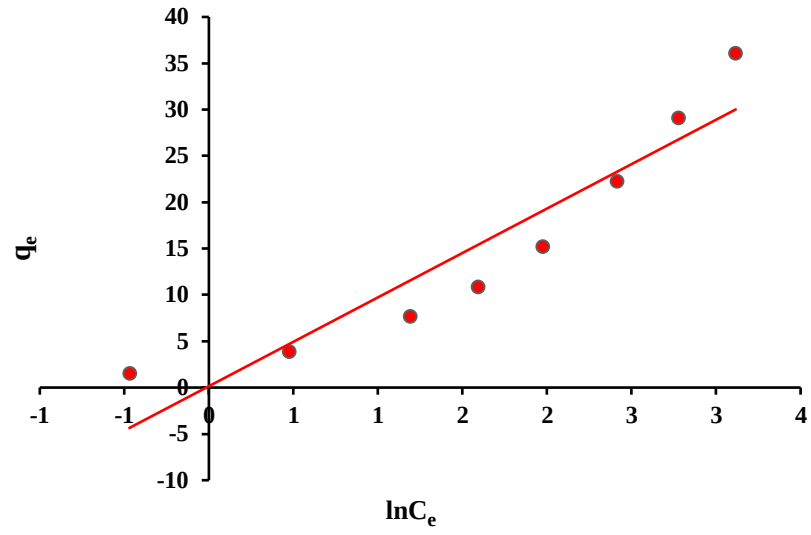
Şekil 6.7.6.3. nFe₃O₄-Kts-CY Temkin izoterm grafiği.



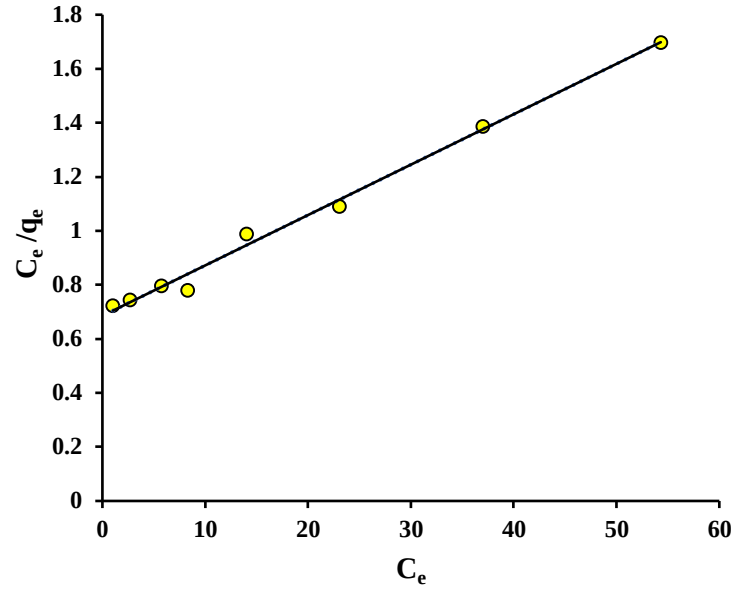
Şekil 6.7.6.4. nFe₃O₄-Kts-İY Langmuir izoterm grafiği.



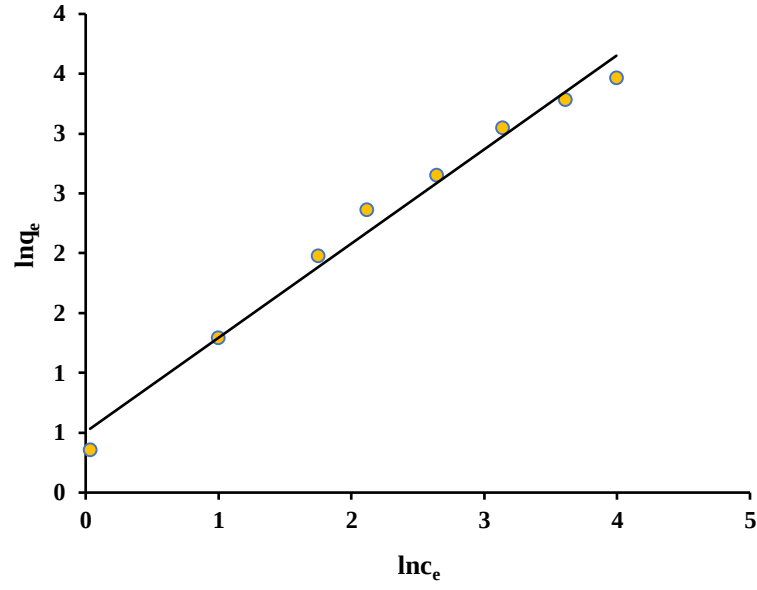
Şekil 6.7.6.5. nFe₃O₄-Kts-İY Freundlich izoterm grafiği



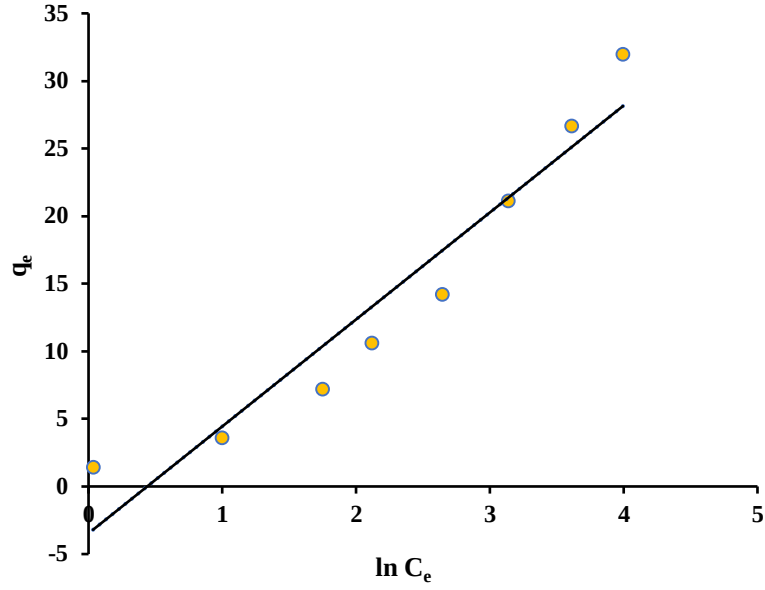
Şekil 6.7.6.6. nFe₃O₄-Kts-İY Temkin izoterm grafiği



Şekil 6.7.6.7. nFe₃O₄-Kts-ZY Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 6.7.6.8. nFe₃O₄-Kts-ZY Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 6.7.6.9. nFe₃O₄-Kts-ZY Temkin izoterm grafiği.

Adsorpsiyon izoterm incelemeleri için 25⁰ C sıcaklıkta, pH:6' da 10, 25, 50,75, 100, 150, 200 ve 250 ppm başlangıç derişimleri ile yapılan deneysel çalışmalara ait veriler kullanılmıştır (Çizelge 6.7.6.1.).

Çizelge 6.7.6.1. Biyokompozitler ile MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin model sabitleri ve R² değerleri.

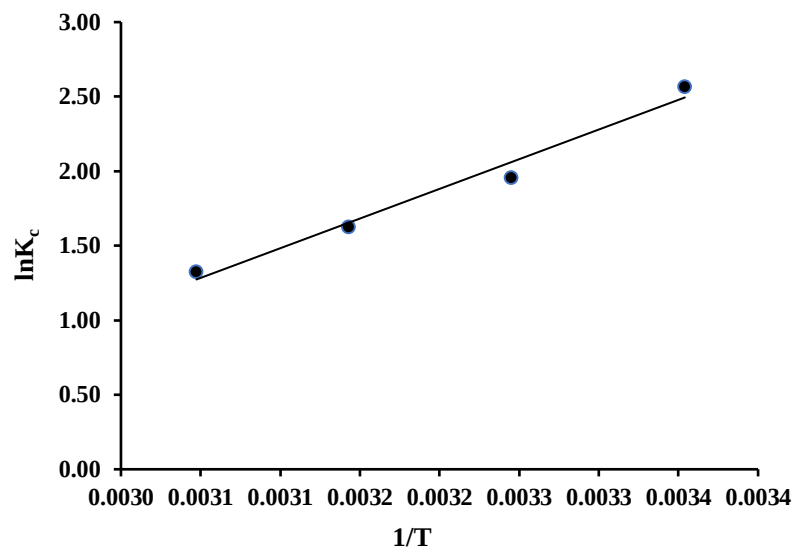
Adsorban	Langmuir Parametreleri			Freundlich Parametreleri			Temkin Parametreleri		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	1/n	K _f (L/mg)	R ²	b ₁ (J/mol)	K _t (L/g)	R ²
nFe ₃ O ₄ -Kts-CY	85,47	0,03	0,996	0,85	2,78	0,993	9,63	1,09	0,89
nFe ₃ O ₄ -Kts-İY	103,09	0,02	0,997	0,88	2,50	0,997	9,58	1,01	0,87
nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY	53,47	0,02	0,993	0,78	1,66	0,984	7,91	1,55	0,92

6.7.7. Termodinamik Çalışmalar

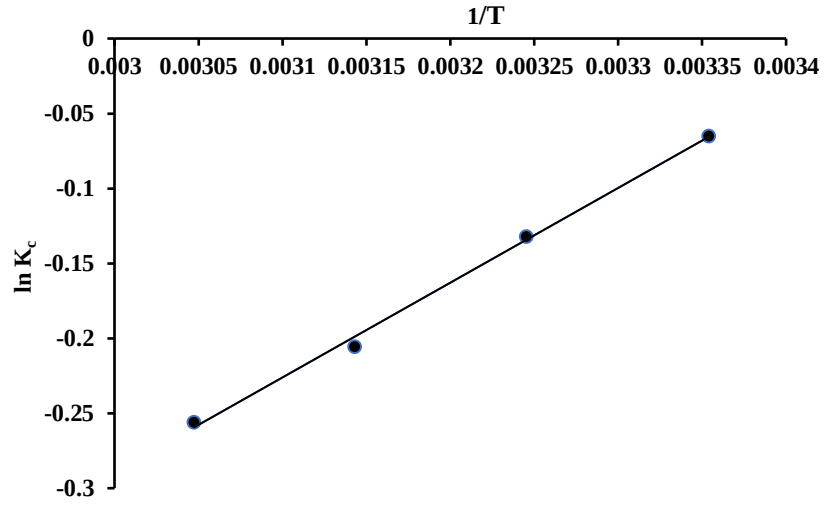
Termodinamik çalışmalar için 6 g/L adsorban dozajında, MM çözeltileri daha önce belirlenen optimum pH ve temas süresi koşullarında, 200 rpm’de, farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrası karışımdaki kompozitler mıknatıs ile ayrıldıktan sonra kalan MM çözeltisinin absorbansı 664 nm’ de, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan Denklem 3.10 yardımıyla elde edilen $\ln K_c$ verileri, $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafiklerde oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır. (Çizelge 6.7.7.1.).

Çizelge 6.7.7.1. Farklı adsorbanlar üzerinde MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

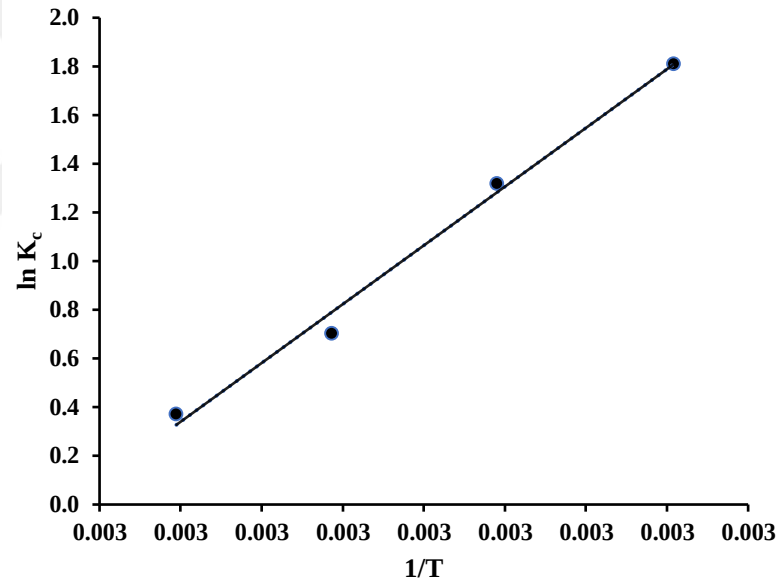
Adsorban	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)	R^2
nFe ₃ O ₄ -Kts-CY	298,15	-6366,6	-33105	-89,679	0,977
	308,15	-5019,7			
	318,15	-4305,2			
	328,15	-3623,6			
nFe ₃ O ₄ -Kts-İY	298,15	-161,3	-5256	-17,087	0,997
	308,15	-337,7			
	318,15	-543,4			
	328,15	-697,7			
nFe ₃ O ₄ -Kts-ZY	298,15	-4489,9	-40147	-119,594	0,991
	308,15	-3381,3			
	318,15	-1860,8			
	328,15	-1020,1			



Şekil 6.7.7.1. nFe₃O₄-Kts-CY için $\ln K_c$ ’ ye karşı $1/T$ grafiği.



Şekil 6.7.7.2. nFe₃O₄-Kts-İY için lnK_c' ye karşı 1/T grafiği.



Şekil 6.7.7.3. nFe₃O₄-Kts-ZY için lnK_c' ye karşı 1/T grafiği.

7. METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNA İLİŞKİN DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLAR

7.1. Başlangıç MM Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerinde Etkisi

MM çözeltisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerinin yüzeyinde, adsorbata bağlı adsorpsiyon meydana gelemeyinceye kadar adsorpsiyon işlemine devam edilmiştir. Her bir biyokompozit malzemeden 6 g/L alınarak farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır ve başlangıç MM konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

Şekil 6.6.7.1.-3. incelendiğinde, başlangıç MM konsantrasyonu arttıkça gram adsorban başına adsorbe edilen boyar madde miktarının (q_e) arttığı sonucuna varılmıştır. Düşük konsantrasyonlarda daha yüksek MM giderimi gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, boya molekülü sayısının adsorbanın mevcut aktif bölgelerine oranının düşük olmasıdır; bu, MM molekülleri ile biyokompozit adsorbanın mevcut aktif bölgeleri arasında daha büyük bir etkileşim olasılığını göstermektedir. Ancak MM boya molekülü sayısının adsorban üzerindeki yüzey aktif bölge sayısına oranı arttıkça aktif bölgeler doymuş hale gelir. Boyanın molekülleri için adsorban üzerinde daha fazla aktif bölge bulunmaz, bu da gram adsorban maddenin adsorpladığı MM moleküllerinin miktarının azalmasına neden olur. Yani adsorban konsantrasyonlarının artışına bağlı olarak, adsorban yüzeyindeki uygun bölgeler adsorpsiyon sonucunda doygunluğa ulaşır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, adsorplanan boyar madde üzerinde önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

7.2. Adsorban Dozajının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde önemli rol oynayan bir diğer parametre ise kullanılacak en uygun adsorban dozajının belirlenmesidir. Çünkü bu, belirli bir başlangıç MM konsantrasyonu için adsorpsiyonun kapasitesini belirler. Adsorban miktarının MM adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanlarından farklı adsorban dozajlarında (2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L, 10 g/L) bir dizi deneyler yapılmıştır. Deneyler 200 rpm karıştırma hızında, pH:6, 120 dak. süre ile

ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir ve adsorban dozajının adsorpsiyon üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitleri için adsorban dozajı 6,0 g/L den sonra % sorpsiyon değerleri maksimum değere ulaşmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için 6,0 g/L adsorban dozajı optimum değer olarak seçilmiştir.

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ biyokompoziti için adsorban dozajı 2 g/L' den 6 g/L' ye çıkarıldığında MM giderim verimi %11,19' dan %92,94' e yükselmiş ve q_e değeri ise 5,41 mg/g' dan 15,41 mg/g' a yükselmiştir. Adsorban dozajı 6 g/L den 10 g/L ye çıkarıldığında ise MM giderim verimi %92,94'ten %93,67' ye yükselmiş ve q_e değeri ise 15,41 mg/g 'dan 8,80 mg/ g' a düşmüştür (Şekil 6.7.2.1., Şekil 6.7.2.2.).

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompoziti için adsorban dozajı 2 g/L' den 6 g/L' ye çıkarıldığında MM giderim verimi %11,19'dan %94,65' e yükselmiş ve q_e değeri ise 5,54 mg/g' dan 17,70 mg/g' a yükselmiştir. Adsorban dozajı 6 g/L den 10 g/L ye çıkarıldığında ise MM giderim verimi %94,65' ten %96,67' ye yükselmiştir ve q_e değeri ise 15,70 mg/g' dan, 9,09 mg/g' a düşmüştür (Şekil 6.7.2.5, Şekil 6.7.2.6.).

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ biyokompoziti için ise adsorban dozajı 2 g/L den 6 g/L ye çıkarıldığında MM giderim verimi %19,55' den %85,95' e yükselmiştir ve q_e değeri ise 9,09 mg/g dan, 14,21 mg/g' a yükselmiştir. Adsorban dozajı 6 g/L den 10 g/L ye çıkarıldığında ise MM giderim verimi %85,95'ten %89,31'e yükselmiştir ve q_e değeri ise 14,21 mg/g dan, 8,39 mg/g' a düşmüştür (Şekil 6.7.2.3., Şekil 6.7.2.4.).

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozit malzemeler için Şekil 6.7.2.1-6 grafikleri incelendiğinde MM giderim verimindeki artış ve q_e değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun dozla artması, yüzey alanının artması ve adsorban üzerinde daha aktif bölgelerin bulunması nedeniyledir. Her üç adsorban için adsorban dozunun 6 g/L'den daha yüksek dozlara arttırılması ile sorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış göstermediği diğer taraftan adsorplama kapasitesinde düşme gözlemlendi; bu, boyanın katı adsorban ve sıvı faz arasında dengede olduğunu doğruladı. Bu nedenle elde edilen sonuçlara göre $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanlarından 6 g/L için adsorban dozajının denge anındaki optimum dozaj olduğu belirlenmiştir.

7.3. pH Değişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

MM adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisini belirleyebilmek amacıyla hazırlanan biyokompozitlerden 6 g/L alınarak kapaklı şişelere eklenmiştir, kapaklı şişeler üzerine pH değerlerinde (3, 4, 5, 6, 7, 8) gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda ideal pH'ın $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitleri için Çizelge 6.7.4.1 de gösterildiği gibi pH:6 (çözeltinin doğal pH değeri) olduğu sonucuna varılmıştır.

Düşük pH değerlerinde H^+ iyonları ile MM moleküllerinin aktif bölgeleriyle (katyonik boya) rekabet eder ve bu da MM'nin giderimini azaltabilir. MM adsorpsiyonu, sorbentlerin yüzeyindeki karboksilat anyonunun ($-\text{COO}-$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) gibi fonksiyonel gruplarının deprotonasyonuna bağlı olarak pH'ın artmasıyla artmaktadır. Alkali bir ortamda, OH^- iyonları kompozit yapıdaki kitosandaki $-\text{NH}_2$ 'nin pozitif yükünü azaltarak kitosanın negatif yüzey yüküne yol açarak pozitif MM moleküllerinin bağlanmasına neden olabilir. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ pH değeri >7 olduğunda, aşırı bazik bir çözeltide sorbentlerin yüzeyini sınırlayan aşırı OH^- iyonları nedeniyle biyokompozit adsorbanların adsorpsiyonu hafifçe azaldığı görülmüştür. Amode ve ark. (2016), bir bitkisel atığı adsorban olarak kullandığında aşırı alkali bir ortamda MM gideriminde bir azalma olduğunu bildirmiştir (Amode ve ark, 2016).

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozit maddeleri için sırasıyla Şekil 6.7.4.1. , Şekil 6.7.4.3. ve Şekil 6.7.4.5. incelendiğinde pH:6' dan daha yüksek pH değerlerinde, % sorpsiyon kapasite değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir, Şekil 6.7.4.2. , Şekil 6.7.4.4. ve Şekil 6.7.4.6. incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri ise pH:6 ya kadar artmıştır ancak sonrasında gözle görülür bir artış meydana gelmemiştir. Bu nedenle optimum pH olarak pH:6 kabul edilmiştir. Deneylerde çalışılan MM çözeltisinin doğal pH değeri 6,1 olarak bulunmuştur. Bu nedenle deneylerde çözelti pH'ı kullanılmıştır.

7.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde ideal pH derecesi belirlendikten sonra temas süresinin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Deney koşullarında temas süresi belirlenmesi amacıyla her bir adsorban madde için 100 ppm başlangıç konsantrasyonu, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-}$

CY, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerinden 6,0 g/L adsorban dozajı, 200 rpm karıştırma hızı, pH: 6 ve 10 ml MM çözeltisi alınarak adsorpsiyon deneyleri 5 dak, 15 dak, 30 dak, 60 dak, 90 dak, 120 dak, 180 dak, 240 dak, 300 dak. ve 360 dak. olacak zaman aralıklarında çalışılmıştır. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ adsorbanı için ilk 5 dakikada 1,60 mg/g uzaklaştırma sağlanırken, temas süresi arttıkça 120. dakikada 11,91 mg/g uzaklaştırma sağlanmıştır. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts ZY}$ adsorbanı için ilk 5 dakika içerisinde 1,57 mg/g uzaklaştırma sağlanırken, temas süresi arttıkça 120. dakika' da 13,22 mg/g uzaklaştırma sağlanmıştır. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanı için ilk 5 dakikada 1,26 mg/g uzaklaştırma sağlanırken, temas süresi arttıkça 120. dakika' da 14,72 mg/g uzaklaştırma sağlanmıştır.

Sırasıyla $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitleri' nin adsorpsiyonunda temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine ve % sorpsiyona etkisi sırasıyla Şekil 6.7.3.2, Şekil 6.7.3.4, Şekil 6.7.3.6, Şekil 6.7.3.1, Şekil 6.7.3.3, ve Şekil 6.7.3.5'te gösterilmiştir şekillerden de görüldüğü üzere her üç adsorban için; çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonu, absorplayıcı madde yüzeyinin konsantrasyonu ile dengeye ulaşana kadar artmaya devam etmiştir. MM uzaklaştırılması sırasında kullanılabilir yüzey alanı sayesinde, uzaklaştırma hızı ilk aşamada hızla artmıştır. Bu artışın olası nedeni, yüksek başlangıç konsantrasyonunda adsorban malzemeler ve çözelti ortamı arasında yüksek itme kuvvetinin etkisiyle difüzyon hızının artmasıdır (Temel, 2024). Adsorbanlar tarafından gözeneklerin kademeli olarak dolması nedeniyle, hızla artan adsorpsiyon kapasitesi yavaşlayarak neredeyse dengeye ulaşmaktadır (Wu ve ark., 2006). Grafiklerde adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu 120 dak. sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Kullanılan her bir adsorban için optimum temas süresi 120 dak. olduğu sonucuna varılmıştır.

7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklık faktörünün adsorpsiyon üzerinde etkilerini belirlemek için 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitlerinden 6 g/L adsorban dozajı, 100 ppm 10 ml MM çözeltisi, karıştırma hızı: 200 rpm ve çözelti pH'ı ise 6 da 120 dak. çalkalamalı karıştırıcıda çalışılmıştır.

Sıcaklık değişimlerinin MM adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir (Çizelge 6.7.5.1.). $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitleri için Şekil

6.7.5.1. de sıcaklığa karşı % sorpsiyon grafiğine bakıldığında, sıcaklık artmasıyla 25⁰C den çok etkili bir değışikliğin olmadığı sonucuna varılır. Dolayısıyla ideal sıcaklık değeri normal şartlara yakın olması kaynaklı 25 ⁰C uygun sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan sıcaklığın artış göstermesiyle birlikte % sorpsiyon değeri azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak sıcaklık artışıyla adsorbanların yüzeyinde bulunan adsorplanmış MM miktarında (q_e) belirgin bir değışiklik gözlenmemiştir ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin, düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

7.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izotermi için deneylerinde, nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY biyokompozitleri için 6 g/L adsorbent dozajı, pH:6 (çözelti doğal pH'ı) ve başlangıç MM konsantrasyonu 10–250 ppm olan koşullarında gerçekleştirilmiştir. MM çözeltileri 298K de, 120 dak. boyunca bir karıştırıcıda ayrı ayrı çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında kompozit boncuklar mıknatıs yardımıyla çözülden uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan MM konsantrasyonu ise UV-Viskozimetre ile tayin edilmiştir.

nFe₃O₄-Kts-CY, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY biyokompozitlerinin adsorpsiyon çalışmalarından alınan verilerinin; Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir, izoterm için hesaplanan değerler Çizelge 6.7.6.1'de gösterilmiştir.

İzoterm modelleri, adsorban olarak kullanılan maddelerin yüzey özellikleri ile çözeltide adsorban tarafından adsorplanan adsorbat madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklar. Langmuir izoterminde adsorpsiyon homojen bir yüzeyde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini kabul eder (Parlayıcı ve Aras, 2024a). Freundlich izotermi, adsorpsiyonun birkaç katmanlı olarak gerçekleştiğini kabul eder (Bayça, 2024). Temkin izotermine ise bütün molekülerde adsorpsiyon ısısının azalmasıyla, doğrusal bir düzen içerisinde gerçekleşir. Böylece bağlanma enerjisi homojen yapıda gerçekleşmiş olur (Temkin ve Pyzhev, 1940).

Freundlich denkleminde K_f (L/mg) adsorpsiyon kapasitesinin değeri ne kadar yüksekse adsorpsiyon işleminin daha iyi kapasitesi olduğunu göstermiştir (Çizelge 6.7.6.1.). Freundlich izoterm sabitinin (K_f) sonuçları incelendiğinde, nFe₃O₄-Kts-CY kompozitinin K_f değeri, nFe₃O₄-Kts-ZY ve nFe₃O₄-Kts-İY adsorbanlarına göre daha

yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ nın, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ na göre daha iyi adsorban olduğu tahmin sonucuna varılmıştır.

$n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için Çizelge 6.7.6.1. verilen Langmuir izotermi R^2 değerleri sırasıyla 0,996, 0,993 ve 0,997 olarak bulunması adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığını göstermiştir. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanlarının maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 85,47, 53,47 ve 103,09 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sıralaması $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY} > n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY} > n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ şeklindedir.

$1/n$ değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunun ve heterojenliğin bir ölçüsüdür. $1/n$ değeri 0-1 arasında olduğu durumlar olumlu adsorpsiyon koşullarına karşılık gelmektedir. $1/n$ değeri sıfıra yaklaştıkça adsorpsiyon işlemi daha heterojen koşullarda gerçekleştiği söylenebilir. Her üç adsorban içinde $1/n$ değerinin 0 ile 1 aralığında olması izoterm modeli için kısmen açıklayıcı olmuştur (Çizelge 6.7.6.1.). Ayrıca, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorbanının, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanlarına göre heterojenliğe daha yakın olduğu göstermiştir.

Temkin modelindeki adsorpsiyon ısıyla ilgili olan sabitin (B) 8-16 kJ/mol aralığında olması iyon değişim mekanizmasına, başka bir ifadeyle kimyasal adsorpsiyonun varlığını işaret eder. MM' nin her üç adsorbana ait adsorpsiyonunun kimyasal etkileşimlerle yürüdüğü anlaşılmaktadır (Çizelge 6.7.6.1.).

R^2 değerlerinin 1' e yakın olması, kullanılan $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozitler' inin adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. MM' nin her üç biyokompozit adsorbanın adsorpsiyon deneysel verilerine göre Langmuir modelinin korelasyon katsayısının diğer iki izoterm modeline göre daha yüksek çıkmıştır, bu da deneysel verilerin Langmuir izoterm modelinin, Freundlich izotermi ve Temkin izoterm modeline kıyasla daha uyumlu olduğu göstermektedir. Bu durumda MM adsorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen yüzeyde gerçekleştiği, adsorban merkezlerinin eş enerjili olduğu söylenebilir.

7.7. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° , entalpi değişimi ΔH° ve entropi değişimi ΔS° çeşitli sıcaklıklardaki (25 $^\circ\text{C}$, 35 $^\circ\text{C}$, 45 $^\circ\text{C}$ ve 55 $^\circ\text{C}$) adsorpsiyon deneylerinden elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge

6.7.7.1. de sunulmuştur. Termodinamik çalışmayla elde edilen sonuçlar, MM' nin $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ tarafından adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla azaldığını, bu durum gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin ekzotermik reaksiyon olduğu anlamına geldiğini göstermiştir. Reaksiyonun ekzotermik olduğunu hesaplanan ΔH° değerlerinin negatif olması desteklemektedir. Gibbs'in serbest enerji değişimi ΔG° ' in negatif değeri, MM' nin $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ 'ye adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değişimi (ΔS°) $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ adsorbanları ile MM' nin boncuklar üzerine adsorpsiyon süreci için negatif değerler bulunmuştur. Entropi değişiminin negatif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat çözelti arayüzünde rastgeleliğinin azaldığını göstermektedir.

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada MM moleküllerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için yeni ve yenilikçi $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ biyokompozit adsorbanları kitosan ve bitkisel atıklar (zeytin yaprakları, ceviz yaprakları, iğde yaprakları) kullanılarak sentezlenmiştir. Biyokompozitlere manyetik özellik yapıya eklenen nano Fe_3O_4 ile sağlanmıştır.

Sentezlenen bu yeni adsorbanların karakterizasyon analizleri SEM, EDX, FTIR ve XRD yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen adsorbanların yapısındaki fonksiyonel grupları, örneğin $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$, ester, $-\text{Fe}$, $-\text{NH}_2$ gibi yapıları FTIR analizleri ile tanımlanmıştır. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ile MM adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında biyokompozitlerin FTIR analizlerinde piklerde meydana gelen değişiklikler MM gideriminin gerçekleştiğini desteklemiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM/EDX görüntüleri, adsorbanların yapısının adsorpsiyondan önce boşluklu, girinti/çıkıntılı olduğu MM adsorpsiyonu sonrasında ise bu alanların doymuş hale geldiğini göstermiştir. Bu da gözenek yüzeyinde MM moleküllerinin birikimini kanıtlamıştır.

Başlangıç MM konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi araştırılan deneylerde optimum konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon çalışmaları 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm derişimdeki konsantrasyonlarında çalışılmıştır. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ için 100 mg/L'de %92,94 $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ için 100 mg/L'de % 86, ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ için 100 mg/L'de %94,65 değer elde

edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek verim değerleri elde edilirken, yüksek konsantrasyonlarda adsorban dozajı artırıldıkça % sorpsiyon azalmıştır, birim adsorban başına giderilen MM miktarı ise artmıştır. Bu durum adsorban yüzeyindeki uygun alanların dolması ile doygunluğa ulaştığı sonucuna varılabilir. Sonuç olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonları arttığında verim düşerken adsorplanan madde miktarı artmıştır.

Adsorban dozajının MM adsorpsiyonuna etkisi deneylerinde ise $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L ve 10 g/L için yapılan çalışmada adsorban dozajı arttıkça % sorpsiyon artmıştır ancak 6 g/L adsorban dozajından sonra % sorpsiyon’ da çok büyük artışlar görülmemiştir. Diğer taraftan 6 g/L adsorban dozajında maksimum adsorplama kapasitesi gözlemlenmiştir. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$ ise 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L, ve 10 g/L adsorban dozajlarına karşılık gelen % sorpsiyon da 6 g/L adsorban dozajından sonra bir artış olmamıştır. Diğer taraftan 6 g/L adsorban dozajında maksimum adsorplama kapasitesi gözlemlenmiştir. $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ adsorbanında ise 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L, ve 10 g/L adsorban dozajlarında 6 g/L sonrasında verimde bir artış gözlenmemiştir. % sorpsiyon’ daki artışın dengeye ulaştığı nokta optimum adsorban dozajı olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan 6 g/L adsorban dozajında maksimum adsorplama kapasitesi gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlardan optimum adsorban dozajının 6 g/L olduğu sonucuna varılmıştır.

MM adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi çalışmalarında 5 dak, 15 dak, 30 dak, 60 dak, 90 dak, 120 dak, 180 dak, 240 dak, 300 dak. ,360 dak.’ da bir dizi deneyler yapılmıştır. Temas süresi arttıkça % sorpsiyon artmıştır ancak 120 dak. sonrasında % sorpsiyonda ve adsorpsiyon kapasitesinde gözle görülür bir artış olmamıştır. Bu noktada her üç adsorban içinde optimum süre 120 dak. olarak belirlenmiştir.

MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda pH: 3,4,5,6,7, 8 de deneyler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Her üç adsorban için pH arttıkça adsorpsiyon % sorpsiyon değerinin ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda pH’ın artması adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH:6’ ya kadar hızlı bir artış göstermiştir ve sonrasında yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır. Dolayısıyla adsorpsiyon prosesi için optimum pH değeri olarak pH:6 (çözelti doğal pH değeri) kabul edilmiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi çalışmasında 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C’ de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-ZY}$, $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-İY}$ ve $n\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Kts-CY}$ biyokompozitleri için adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışıyla %

sorpsiyon optimum değere ulaşana kadar giderek azalmıştır. Sonuç olarak sıcaklık artışıyla % sorpsiyonun azalması adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları üç farklı izoterme göre değerlendirilmiştir. İzoterm sonuçlarına göre Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi için uygunluk hesapları yapılmıştır. Bu üç izoterm modellemelerinin R^2 değerleri kıyaslandığında Langmuir izotermi için R^2 değerlerinin 1'e çok yakın çıkması nFe_3O_4 -Kts-ZY, nFe_3O_4 -Kts-CY ve nFe_3O_4 -Kts-İY adsorbanlar ile MM giderimi prosesinin Langmuir izotermine daha çok uyduğunu göstermiştir. nFe_3O_4 -Kts-CY, nFe_3O_4 -Kts-ZY ve nFe_3O_4 -Kts-İY adsorbanlarının maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 85,47, 53,47 ve 103,09 mg/g olarak hesaplanmıştır. nFe_3O_4 -Kts-ZY, nFe_3O_4 -Kts-CY ve nFe_3O_4 -Kts-İY adsorbanlarının Langmuir izotermine uyması, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmış olup Gibbs serbest enerjisi değerinin, entalpinin ve entropinin negatif olduğu sonucuna varılmıştır. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini, entalpi değerinin negatif olması ise adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir, entropi değerinin negatif olması ise adsorbanın yapısındaki düzensizliğin adsorpsiyon sürecinde giderek azaldığı sonucuna varılmıştır.

Çalışmadan çıkan sonuçlardan görüleceği üzere, bitki bazlı adsorbanlar ve biyopolimerik yapılar suların arıtımında önemli potansiyele sahiptir ve doğru olarak kullanıldığında çevresel kirliliği önleme ve ülkelerin ekonomisine katkı sağlama potansiyeline sahiptir. Ayrıca çevre dostu olmaları gibi avantajların yanı sıra kolay erişilebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve düşük maliyete sahiptirler. Tüm bu değerlendirmelerin sonucunda nFe_3O_4 -Kts-CY, nFe_3O_4 -Kts-ZY ve nFe_3O_4 -Kts-İY biyokompozit adsorban olarak kullanmak suretiyle, su kaynaklarında MM gideriminde kullanılabilir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abacı, A.K., Güler, B., Gürel, A., 2024, İncirde (*Ficus carica* L.) in vitro doku kültürü tekniklerinin uygulanma potansiyelinin değerlendirilmesi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(1), 393-412.
- Alizadeh, N., Shariati, S., Besharati, N., 2017, Adsorption of crystal violet and methylene blue on azolla and fig leaves modified with magnetite iron oxide nanoparticles, *International journal of environmental research*, 11, 197-206.
- Aljamali, N. M., Khdur, R., Alfatlawi, I. O., 2021, Physical and chemical adsorption and its applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8.
- Alongamo, B. A. A., Ajifack, L. D., Ghogomu, J. N., Nsami, N. J., Ketcha, J. M., 2021, Activated carbon from the peelings of cassava tubers (*Manihot esculenta*) for the removal of nickel (II) ions from aqueous solution, *Journal of Chemistry*, 2021, 1-14.
- Algethami, J. S., Alhamami, M. A., Alqadami, A. A., Melhi, S., Seliem, A. F., 2024, Magnetic hydrochar grafted-chitosan for enhanced efficient adsorption of malachite green dye from aqueous solutions: Modeling, adsorption behavior, and mechanism analysis, *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127767.
- Alkur, M. A., Uyanık, P., Göncü, S., Avdan, Z. Y., Gedik, K., 2024, Endüstriyel atıkların proseste tekrar kullanılabilirliğine yönelik metodolojik değerlendirme, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(1), 383-393.
- Akter, S., Islam, M. S., Kabir, M. H., Shaikh, M. A. A., Gafur, M. A., 2022, UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry*, 15(7), 103900.

- Aksoy, U., Can, H.Z., 2001, Hepaksoy, S., Şahin, N., İncir Yetiştiriciliği, TÜBİTAK *Tarap Yayınları*, İzmir, 45.
- Aksoy, U., 2012, Kuru İncir Yetiştiriciliği ve Aflatoksin Yönetimi El Kitabı, Editör: Uygun AKSOY, Erbeyli İncir Araştırma Enstitüsü, İzmir, 70.
- Ainane, T., Khammour, F., Talbi, M., Elkouali, M. H., 2014, A novel bio-adsorbent of mint waste for dyes remediation in aqueous environments: study and modeling of isotherms for removal of methylene Blue, *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (3), 1183-1189.
- Altundal, Z., ve Bayrak, Y., 2021, Sulu çözeltiden katyonik boyar madde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 63.
- Bakar, N. A., Othman, N., Yunus, Z. M., Altowayti, W. A. H., Tahir, M., Fitriani, N., Mohd-Salleh, S. N. A., 2021, An insight review of lignocellulosic materials as activated carbon precursor for textile wastewater treatment, *Environmental Technology & Innovation*, 22.
- Bayça, F., 2024, Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions with Natural Limonitic Laterite, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16 (1), 141-149.
- Belcaid, A., Beakou, B. H., El Hassani, K., Bouhsina, S., Anouar, A., 2021, Efficient removal of Cr (VI) and Co (II) from aqueous solution by activated carbon from Manihot esculenta Crantz agricultural bio-waste, *Water Science and Technology*, 83(3), 556-566.
- Belzer, A., and Krasowski, M. D., 2024, Causes of acquired methemoglobinemia—A retrospective study at a large academic hospital, *Toxicology Reports*, 12, 331-337.
- Behera, A. K., Shadangi, K. P., Sarangi, P. K., 2024, Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics,

thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability. *Chemosphere*, 354, 141702.

Bhattacharyya, and Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and pigments*, 65(1), 51-59.

Crini, G., 2006, Non-Conventional low cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technol.*, 97(9), 1061-1085.

Cebeci, M. S., ve Selçuk, S. F., 2020, Atık sudan fotokatalitik yöntemle boya giderimi ve mineralizasyonu, *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 8(3), 533-539.

Crini, G., and Lichtfouse, E., 2019, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environmental chemistry letters*, 17, 145-155.

Çavuşoğlu, F. C., Bayazıt, Ş. S., Salam, M. A., 2023, Montmorillonit bazlı nanokiller kullanılarak kristal viyoleto boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi: Kinetik ve denge çalışmaları. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 38(3), 1907-1918.

Çiğdem, Ö., 2021, Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(1), 480-492.

Çiçekçi, A., Dönmez, B., Kavcı, E., Laçın, Ö., 2020, Malahit yeşilinin şeftali çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 103-111.

Din, M. I., Hussain, Z., Mirza, M. L., Shah, A. T., Athar, M. M., 2014, Adsorption optimization of lead (II) using *Saccharum bengalense* as a non-conventional low cost biosorbent: isotherm and thermodynamics modeling, *International journal of phytoremediation*, 16(9), 889-908.

- Dub, P. A., and Gordon, J. C., 2018, The role of the metal-bound N–H functionality in Noyori-type molecular catalysts, *Nature Reviews Chemistry*, 2(12), 396-408.
- Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., Saroj, D., 2020, A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques, *Reviews in environmental science and bio/technology*, 19, 543-560.
- Dąbrowski, A., 2001, Adsorption from theory to practice, *Advances in colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Demir, A., 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- Erşan, M., and Düğenci, F., 2024, Investigation of the removal of tetracycline, a widely used antibiotic, from wastewater by using ulexite-based boron, *Journal of Boron*, 9(1).
- Erol, E., ve Ceyhan, G., 2024, Sepiyolit/Bentonit Killerin Saflaştırılması ve Yapısal Karakterizasyonu. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 9(1), 10-21.
- Esmaili, H., and Foroutan, R., 2019, Adsorptive Behavior of Methylene Blue onto Sawdust of Sour Lemon, Date Palm, and Eucalyptus as Agricultural Wastes, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40:7, 990-999.
- Emekdar K., and Şahin, U. K., 2024, Sustainable Extractions and Applications of Natural Dyestuffs, *In Natural Dyes and Sustainability Cham: Springer Nature Switzerland*, 25-44.
- Erdem, E., Aydın, G. M., Kılınçarslan, R., 2024, Production of high strength and colored concrete using textile waste reactive dyestuffs as superplasticizers, *Construction and Building Materials*, 418, 135-382.

- Erkan, G., ve Sevindik, D., 2023, Tekstil Endüstrisinde Kullanılan İnkjet Baskı Mürekkepleri, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(2), 430-444.
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Li, X., 2017, Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601–611.
- Farch, S, Yahoum, MM., Toumi S, Tahraoui H, Lefnaoui S, Kebir M, Zamouche M, Amrane A, Zhang J, Hadadi A, Mouni L, 2023, Application of Walnut Shell Biowaste as an Inexpensive Adsorbent for Methylene Blue Dye: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Modeling, *Separations*, 10(1), 60.
- Ferkous H., Rouibah K., Hammoudi N., Alam M., Djilani C., Delimi A., Laraba O., Yadav K.K., Ahn H.-J., Jeon B.-H., Benguerba Y., 2022, The Removal of a Textile Dye from an Aqueous Solution Using a Biocomposite Adsorbent, *Polymers*, 14, 2396.
- Freundlich, H., 1907, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
- Firat, B., Sericik, S., Çakmak, Y., Uğuzlu, S., Demir, Ö., 2024, Atık suların Yeniden Kullanımına Genel Bir Bakış, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 12(2), 612-630.
- Fiaz, R., Hafeez, M., Mahmood, R., 2018, Ficus palmata leaves as a low-cost biosorbent for methylene blue: Thermodynamic and kinetic studies. *Water Environment Research*, 91(8), 689-699.
- Gupta, N., Kushwaha, A. K., Chattopadhyaya, M. C., 2016, Application of potato (Solanum tuberosum) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 707-716.

- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., Gürses, M., 2016, Classification of dye and pigments. *Dyes and pigments*, 31-45.
- Holliday, M. C., Parsons, D. R., Zein, S. H., 2024, Agricultural pea waste as a low-cost pollutant biosorbent for methylene blue removal: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(5), 6671-6685.
- Islam, M. N., Khan, M. N., Mallik, A. K., Rahman, M. M., 2019, Preparation of bio-inspired trimethoxysilyl group terminated poly (1-vinylimidazole)-modified-chitosan composite for adsorption of chromium (VI) ions. *Journal of hazardous materials*, 379, 120792.
- İskeçeli, M., 2010, Kestane Kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 73.
- Jawad, AH, Sahu, UK., Jani NA, Othman, ZA., Wilson, LD., 2022, Magnetic crosslinked chitosan-tripolyphosphate/MgO/Fe₃O₄ nanocomposite for reactive blue 19 dye removal: optimization using desirability function approach, *Surf Interfaces*, 28, 101698.
- Karaca, B., ve Hatırlı, S. A., 2017, Türkiye İncir İhracatının Ekonometrik Analizi, *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 22(2), 439-448.
- Karaköse, E., ve Işık, M. A., 2024, Bölgesel Su Kalitesi Araştırmaları için Arduino Tabanlı Bir Su Analizi Sistemi Prototipinin Tasarımı, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 36(1), 179-191.
- Kaya, N., 2010, Mavi-Kırmızı boya ve karbon nanotüp katkıli nematik sıvı kristallerin karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 278.

- Karpuzcu, M. E., Doğan, F. N., Öztürk, İ., 2024, Arıtılmış Atık suların Çevresel Akış için İkame Amaçlı Kullanımı: Tampon Bölge olarak Yapay Sulak Alanların Rolü, *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik*, 25(1), 15-22.
- Karthik, R., Muthezhilan, R., Hussain, A.J., Ramalingam, K., Rekha, V., 2016, Effective removal of methylene blue dye from water using three different low-cost adsorbents, *Desalination and Water Treatment*, 57, 23, 10626-10631.
- Karimi, MH., Mahdavinia, GR., Massoumi B., Baghban, A., Saraei, M, 2018, Ionically crosslinked magnetic chitosan/ κ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T., *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 361-375.
- Kadakoğlu, B., Bayav, A., Karlı, B., 2022, Türkiye’de ceviz üretim projeksiyonu ve rekabet gücü analizi, *Meyve Bilimi*, 9(1), 8-15.
- Kundu, D., Sharma, P., Bhattacharya, S., Gupta, K., Sengupta, S., Shang, J., 2024, Study of methylene blue dye removal using biochar derived from leaf and stem of *Lantana camara* L., *Carbon Research*, 3(1), 1-14.
- Koçak Ö., Genç B., Yaman, B., 2024, Effect of *Streptomyces* sp VYN22 Strain on Dye Removal in Textile Wastewater. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 7(2). 1-5.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Liu R, Yu H, Huang Y. 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw, *Cellulose*. 12(1):25–34
- Mourya, V.K., Inamdar, N. N., 2008, Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive and Functional polymers*, 68(6), 1013-1051.

- Mohan, K., Rajan, DK., Rajarajeswaran, J., Divya, D., Ganesan, AR., 2023, Recent trends on chitosan based hybrid materials for wastewater treatment: a review, *Current Opinion in Environmental Science Health*, 33,100-473.
- Mokrani, T., Reenen, V., Albert, A., 2015, Molecular weight and toxicity effect on morphological and mechanical properties of Ziegler–Natta catalyzed isotactic polypropylenes, *Polímeros*, 25 (6), 556–563.
- Mohammed, IA., Jawad, AH., Abdulhameed, AS., Mastuli, MS., 2020, Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: statistical optimization and mechanism study, *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 503.
- Mosoarca, G., Vancea, C., Popa, S., Dan, M., Boran, S., 2023, A novel high-efficiency natural biosorbent material obtained from sour cherry (*Prunus cerasus*) leaf biomass for cationic dyes adsorption, *Materials* 16(12):4252
- Mohd, R., Shoparwe, N. F., Ahmad, M. A., 2023, Methylene blue removal using activated carbon adsorbent from Jengkol peel: kinetic and mass transfer studies, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(7), 8585-8594.
- Muzammal, S., Ahmad, A., Sheraz, M., Kim, J., Ali, S., Hanif, M. B., Motola, M., 2024, Polymer-Supported Nanomaterials for Photodegradation: Unraveling the Methylene Blue Menace. *Energy Conversion and Management: X*, 100547.
- Muniyandi M, Govindaraj P, Balji B.G., 2021, Potential removal of Methylene Blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from Palmyra (Palm) Shell, *Materials Today: Proceedings*, in press,47-1,299-311.
- Mustafa, I., 2019, Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads, *Microchemical Journal*, 144, 397-402.

- Namal, Ö., ve Kalıpçı, E., 2017, Sulu çözeltiden modifiyeli kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi boyasının giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi*, 54.
- Nas, M.S., Önen, M., Öztürk, E., Calimli, M. H., Bayat, R., Şen, F., 2024, A novel CeO₂/CuO-supported Fe₃O₄ sonocatalyst nanoparticle for highly efficient degradation of methylene blue dye, *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112050.
- Olafadehan, O., Abhulimen, K., Adeleke, A., Njoku C., Amoo, K., 2019, Production and characterization of derived composite biosorbents from animal bone, *African Journal Pure and Applied Chemistry*, 13(2), 12-26.
- Onay, M., ve Özdemir, Ç. S., 2023, Tarımsal Atığın Boyar Madde Giderimindeki Etkisinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 35(1), 61-70.
- Oyar, B., 2020, Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak atıksulardan boyarmadde gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi*, 36.
- Öden, M. K., Alkan, S., Kaşık, G., 2019, Farklı Mantar Türleri Kullanılarak Sentetik Atık sudan Adsorpsiyon Prosesi ile Boya Giderimi, *Mantar Dergisi*, 10(2), 151-158.
- Özkan, G., Subaşı, B. G., Beştepe, S. K., Güven, E. Ç., 2022, Sürdürülebilir gıda ve tarımsal atık yönetimi, *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik*, 23(2), 145-160.
- Panneerselvam, P., Morad N, Tan KA, 2011, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 160-168.
- Parlayıcı, Ş., & Aras, A., 2024a, Synthesis of a novel green biopolymer-based composites beads for removal of methylene blue from aquatic medium: isotherm, thermodynamic and kinetic investigation, *Polymer Bulletin*, 1-38.

- Parlayıcı, Ş., & Aras, A., 2024b, Chitosan coated biomass waste-based magnetic hydrogel beads for the removal of methylene blue, *International Journal of Phytoremediation*, 1-18.
- Parlayıcı, Ş., 2023, Facile preparation of chitosan-coated biomass-based magsorbent beads for effective uptake of methylene blue from aqueous solution, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(9), 10561-10584.
- Parlayıcı, Ş., 2024, Novel chitosan/citric acid modified pistachio shell/halloysite nanotubes cross-linked by glutaraldehyde biocomposite beads applied to methylene blue removal, *International Journal of Phytoremediation*, 26:1, 11-26.
- Pehlivan, E., & Parlayıcı, Ş., 2021, Fabrication of a novel biopolymer-based nanocomposite (nanoTiO₂-chitosan-plum kernel shell) and adsorption of cationic dyes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(12), 3378-3387.
- Rápó, E., and Tonk, S., 2021, Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years, *Molecules*, 26(17), 5419.
- Reghioua A., Barkat D., Jawad, AH., Abdulhameed, AS, Rangabhashiyam S, Khan MR, ALothman, ZA., 2021, Magnetic chitosan-glutaraldehyde/ zinc oxide/Fe₃O₄ nanocomposite: optimization and adsorptive mechanism of remazol brilliant blue R dye removal, *Journal of Polymers and the Enviroment*, 29(12), 3932–3947.
- Ren Y., Abbood HA., Peng, H., Huang, K., 2013, Magnetic EDTA modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 226, 300–311.
- Samimi, M., 2024, Efficient biosorption of cadmium by Eucalyptus globulus fruit biomass using process parameters optimization, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 10(1), 27-38.

- Sarısoylu, N., 2024, Amberlyst 15 polimerik reçinesi kullanılarak metilen mavisi boyasının atık sulardan giderim koşullarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*,74.
- Sahmoune, M., 2019, Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents, *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 697-704.
- Saheed, I. O., Da Oh, W., Suah, F. B. M., 2021, Chitosan modifications for adsorption of pollutants–A review, *Journal of hazardous materials*, 408, 124889.
- Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., 2011, Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 218, 499-515.
- Sohni, S., Gul, K., Ahmad, F., Ahmad, I., Khan, A., Khan, N. ve Khan, S.B., 2018, Highly efficient removal of acid red-17 and bromo phenol blue dyes from Industrial wastewater using graphene oxide functionalized magnetic chitosan composite, *Polymer Composite*, 39, 9.
- Soyyigit, S., ve Yavuzaslan, K., 2021, Zeytin ihracatı ve uluslararası piyasada Türkiye'nin rolünün ağ analizi yaklaşımı ile incelenmesi, *Akdeniz İİBF Dergisi*, 18(38), 47-84.
- Singh, R., Singh, T. S., Odiyo, J. O., Smith, J. A., Edokpayi, J. N., 2020, Evaluation of methylene blue sorption onto low-cost biosorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Chemistry*, 2020, 1-11.
- Singh, M., Hakimabadi, S. G., Van Geel, P. J., Carey, G. R., Pham, A. L. T., 2024, Modified competitive Langmuir model for prediction of multispecies PFAS competitive adsorption equilibria on colloidal activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 345, 127368.
- Şahankaya, S., ve Şahankaya, A., 2023, Çevre kirliliği ve çevreyi kirletenin hukuki sorumluluğunun şartları, *Karatekin Hukuk Dergisi*, 1(2), 71-92.

- Şentürk, İ., and Alzein, M., 2020, Adsorption of acid violet 17 onto acid-activated pistachio shell: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Acta Chimica Slovenica*, 67(1), 55-69.
- Şimşek, İ., Bahadır, T., Çelebi, H., Tulun, Ş., 2024, Selective adsorption of single and binary dyestuffs by citrus peel: Characterization, and adsorption performance, *Chemosphere*, 141475.
- Taner, T., 2006, Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Surfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4-11.
- Terzioğlu, P., Güney, F., Parın, FN., Şen, İ., Tuna, S., 2021, Biowaste orange peel incorporated chitosan/polyvinyl alcohol composite films for food packaging applications, *Food Packag Shelf Life*, 30, 100-742.
- Temel, F., 2024, Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıda Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(1), 194-210.
- Temkin, M., Pyzhev, V., 1940, Recent Modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 217–222.
- Tran, HTT, Hoang, LT, Tran, HV., 2022, Electrochemical synthesis of graphene from waste discharged battery electrodes and its applications to preparation of graphene/Fe₃O₄/chitosan-nanosorbent for organic dyes removal, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 648(3), 202-313.
- Uddin, MK., 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(1), 79-83.

- Ustabası, E., 2016, İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, 84.
- Ulutaş, Z. C., Koyuncu., Okur, M., 2023, Atık sulardan boyar madde giderimi için çeltik artıklarından karbon esaslı sorbentlerin hazırlanması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(2), 1271-1284.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Ang, H. M., 2012, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 5267-5282.
- Yalvaç, G., and Bayrak, B., 2020, Use of natural and effective mandarin peel in elimination of malachite green from the aqueous media: adsorption properties, kinetics and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, 177.
- Zhuang, Q., 2024, Chemistry and Industrial Synthesis. In *From Coal to Hydrogen: A Long Journey of Energy Transition*, Springer Nature Switzerland, 143-158.
- Zeytinbaş, G., 2003, Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Killerin Kullanılması, Anadolu Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 70.
- Wang, Y., Chen, L., Zhu, Y., Fang, W., Tan, Y., He, Z., Liao, H., 2024, Research status, trends, and mechanisms of biochar adsorption for wastewater treatment: a scientometric review, *Environmental Sciences Europe*, 36(1), 1-17.
- Xu, S.M., Wang, J.L., Wu, R.L., Wang, J.D., Li, H., 2006, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, 117, 161-167.