

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN BİYOKÖMÜR ELDESİ
VE BOYAR MADDE GİDERİM PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

Gehad Ezzat Youssef ELNEMR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN BİYOKÖMÜR ELDESİ
VE BOYAR MADDE GİDERİM PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

Gehaz Ezzat Youssef ELENRM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 14 /08 /2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Turan YILMAZ (Danışman)

: Prof. Dr. Birol KAYRANLI

: Doç. Dr. Çağatayhan Bekir ERSÜ

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	3
1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	6
1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	6
1.1.3. İyonik Adsorpsiyon.....	7
1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	7
1.2.1. PH	7
1.2.2. Adsorbanın Yüzey Alanı ve Adsorbe Edilen Madde Miktarı	7
1.2.3. Sıcaklık	7
1.2.4. Karıştırma Hızı.....	8
1.2.5. Temas Süresi	8
1.2.6. Adsorban Konsantrasyonu	8
1.3. Adsorpsiyon İzotermi	8
1.3.1. Langmuir İzotermi	9
1.3.2. Freundlich İzotermi.....	10
1.3.3. Temkin İzotermi.....	10
1.3.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi	11
1.4. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	12
1.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Modeli.....	13
1.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Modeli:	14
1.4.3. Elovich Hızı Modeli:.....	14
1.4.4. Partikül İçi Difüzyon.....	15
1.5. Biyokütle ve Biyokömür.....	16
1.6. Boyar Maddeler	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Zeytin Çekirdekleri	33

3.1.2. Metilen Mavisi	34
3.2. Metot	34
3.2.1. Analitik Metotlar	34
3.2.2. Deneysel Metotlar	35
3.2.2.1 Atık Zeytin Çekirdeğinin Özellikleri.....	35
3.2.2.2 Biyokömür Üretimi.....	35
3.2.2.3 Metilen mavisi Çözeltinin Hazırlanması	35
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri	35
3.3.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu.....	35
3.3.2. Adsorpsiyona Adsorban Dozu Etkisi	36
3.3.3. Adsorpsiyona Süresinin Metilen Mavisi Giderimine Etkisi	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	37
4.1.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Modeli.....	38
4.1.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Modeli.....	39
4.1.3. Elovich	40
4.1.4. Partikül İçi Difüzyon.....	41
4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	42
4.2.1. Freundlich İzoterm.....	43
4.2.2. Langmuir İzoterm	44
4.2.3. Tempkin İzoterm.....	45
4.2.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	54

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN BİYOKÖMÜR ELDESİ VE BOYAR MADDE GİDERİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Gehad Ezzat Youssef ELNEMR

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi TURAN YILMAZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, zeytin çekirdekleri gibi atık biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle elde edilen biyokömürün, metilen mavisi (MM) boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Tekstil ve boya sanayilerindeki organik kirleticiler, su kaynaklarını ciddi şekilde kirleterek çevresel sürdürülebilirliği olumsuz etkiler. Bu bağlamda, düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzemelerin geliştirilmesi kritik bir ihtiyaç haline gelmiştir.

Çalışma kapsamında zeytin çekirdekleri (ZÇ), biyokütle hammaddesi olarak seçilmiş ve piroliz işlemi 600°C sıcaklıkta belirli bir süre boyunca gerçekleştirilerek biyokömür elde edilmiştir. Üretilen biyokömürün adsorpsiyon performansı, metilen mavisi kullanılarak pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi farklı deneysel koşullar altında değerlendirilmiştir. En iyi adsorpsiyon performansı, 50 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, pH 2, ortam sıcaklığı ve 0,05 g adsorban miktarı koşullarında gözlemlenmiştir.

Deney sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri üzerinden analiz edilerek adsorpsiyon mekanizması ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Ayrıca kinetik analizlerde yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

Sonuç olarak, deneysel veriler temel alınarak çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri ve kinetik analiz yöntemleri incelenmiş ve belirli çıkarımlara ulaşılmıştır. Yapılan analizler, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin elde edilen verilere uyum sağladığını göstermektedir. Kinetik analiz sonuçları ise, metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele yüksek düzeyde bir uygunluk sergilediğini ortaya koymuştur. Tüm bu bulgular, zeytin çekirdeğinden elde edilen biyokömürün, metilen mavisi gibi organik boyaların gideriminde son derece etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini açıkça göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Biyokömür, Metilen Mavisi, Zeytin Çekirdekleri.

PRODUCTION OF BIOCHAR FROM OLIVE PITS AND INVESTIGATION OF ITS PERFORMANCE IN DYE REMOVAL

Gehad Ezzat Youssef ELNEMR

Advisor: Prof. Dr. Turan YILMAZ

Department of Environmental Engineering

ABSTRACT

This study evaluates the efficacy of biochar produced from waste biomass sources, specifically olive pits, via the pyrolysis process in removing methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. Organic pollutants generated by the textile and dyeing industries pose a substantial threat to water resources, undermining environmental sustainability. Consequently, the development of cost-effective, eco-friendly materials with high adsorption capacities has emerged as an urgent priority.

For this investigation, olive stones (OS) were chosen as the biomass precursor, and the pyrolysis procedure was conducted at 600°C for a designated time to produce biochar. The adsorption performance of the biochar was systematically assessed under various experimental conditions, including pH, contact duration, initial dye concentration, temperature, and adsorbent dosage. Optimal adsorption was achieved with a methylene blue initial concentration of 50 ppm, under acidic conditions (pH 2), at ambient temperature, and using 0.05 g of biochar.

The adsorption mechanisms were scrutinized through isotherm modeling using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R) models. Furthermore, the adsorption kinetics were investigated using multiple approaches, including pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion models. The findings confirmed that biochar effectively functions as an adsorbent for the removal of organic pollutants such as methylene blue.

In summary, the study integrates experimental data with adsorption isotherm and kinetic analyses to derive significant insights. The results demonstrated that the Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm models provided an excellent fit for the experimental data, while kinetic analyses indicated that methylene blue adsorption conformed to the pseudo-second-order model with high reliability. These findings underscore the potential of olive pit-derived biochar as an efficient and sustainable adsorbent for mitigating organic dye pollution in water systems.

Keywords: Adsorption, Biomass, Methylene Blue, Olive Stones

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmanın hayata geçirilmesi sürecinde, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak yoluma ışık tutan, her aşamada desteklerini esirgemeyen ve akademik anlamda önemli katkılar sağlayan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Turan YILMAZ'a içten şükranlarımı sunarım. Onun rehberliği ve özverili yaklaşımı, bu çalışmanın başarıyla tamamlanmasında en belirleyici unsurlardan birisi olmuştur.

Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki lisansüstü eğitimim boyunca hem akademik hem de kişisel gelişimime katkıda bulunarak bana örnek olan, bilgi birikimini ve deneyimlerini cömertçe paylaşan, rehberliğinden büyük ölçüde faydalandığım kıymetli hocam Sayın Araş. Gör. Dr. İsmail Yiğit SEÇKİN'e de en derin teşekkürlerimi iletmek isterim.

Bunun yanı sıra, bu süreçte her daim yanımda olan, sabır ve anlayışla bana destek veren, fedakârlıklarıyla yolumu kolaylaştıran ve sevgileriyle her adımda motivasyon olmamı sağlayan annem Mona ABDELHAEZ, babam Ezzat ELNEMR ve ağabeylerim Omer ELNEMR ve Youssef ELNEMR'e minnettarlığımı en içten duygularıyla ifade ederim. Onların varlığı olmasaydı, bu noktaya ulaşmak benim için mümkün olmayabilirdi.

Son olarak, bu süreçte doğrudan ya da dolaylı şekilde katkıda bulunan tüm hocalarıma, aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Hepinizin desteği, bu çalışmanın başarıyla tamamlanmasına önemli bir katkı sağlamıştır.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Yavaş piroliz ve hızlı piroliz üretimde kullanılan süreçler (Balat Vd. 2009).	21
Çizelge 1.2	Metilen Mavisi'nin Fiziksel Özellikleri (Wang, S., & Zhu, Z. H., 2005).	23
Çizelge 4.1	Çalışmada Yararlanılan Kinetik Modellerle İlgili Detaylı Bilgiler	37
Çizelge 4.2	Çalışmada Kullanılan İzoterm Modellerine Ait Bilgiler.....	42



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Metilen Mavisi'nin molekül yapısı (Serkan BAYAR, 2018).	24
Şekil 3.1	Çalışmada Kullanılan Atık Zeytin Çekirdeği Granülleri	33
Şekil 4.1	Ylanacı Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği Grafiği.....	38
Şekil 4.2	Yalanacı İkinci Derece adsorpsiyon kinetiği grafiği	39
Şekil 4.3	Elovich adsorpsiyon kinetiği grafiği.....	40
Şekil 4.4	Partikül İçi Difüzyon adsorpsiyon kinetiği grafiği	41
Şekil 4.5	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Grafiği.....	43
Şekil 4.6	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Grafiği	44
Şekil 4.7	Temkin Adsorpsiyon İzotermi Grafiği	45
Şekil 4.8	D-R Adsorpsiyon İzotermi Grafiği.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

(ΔG°)	: Negatif Gibbs serbest enerjisi
(ΔH°)	: Pozitif entalpi değişimi
(D-R)	: Dubinin-Radushkewich izotermi
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CAC	: Ticari Aktif Karbon
DEM	: Çift Üstel Model
FITR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MM	: Metilen Mavisi
NOS	: Nano Zeytin Çekirdeği
PPM	: Milyonda bir birime mg/L
RSM	: Tepki Yüzey Metodolojisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-VİS	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
ZÇ	: Zeytin Çekirdekleri
(m-OCH)	: Zeytin ağacı bazlı manyetik biyokompozit
(m-WCH)	: Ceviz ağacı bazlı manyetik biyokompozit
α (alfa)	: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk).
β (beta)	: Yüzey kaplaması veya adsorpsiyonun aktivasyon enerjisiyle (g/mg) ilgili bir sabit.
B	: Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit (J/mol).
C_e	: Adsorplanan madde derişimi (mg/L).
C_0	: Çözeltideki adsorbanın başlangıç derişimi (mg/L).
ε (epsilon)	: Polanyi potansiyeli.
K	: Adsorpsiyon için yalancı birinci dereceden hız sabiti (g/mg·dak).
K_2	: Adsorpsiyon için yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg·dak).
K_{DR}	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti.
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesini belirten sabit (Freundlich 1906).
K_i	: Herkes içi difüzyon hız sabiti (mg/g·dk ^{0.5}).
K_L	: Langmuir Sabiti (L/mol veya L/mg) (Langmuir 1916).
K_T	: Temkin izoterm sabiti.
N	: Adsorpsiyon şiddetini belirten sabit (Freundlich 1906).
Q	: Adsorpsiyon olayının t anındaki adsorban miktarı.

Q_e	: Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g).
Q_m	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).
Q_t	: t zamanında adsorbe edilen çözünen madde miktarı (mg/g).
R	: Evrensel gaz sabiti (8,3143 J/k.mol) veya Gaz sabiti (8.314 J/mol.K).
R_L	: Boyutsuz sabit ayırma faktörü.
t	: Zaman (dakika veya dak).
$t_{0.5}$	: Zamanın karekökü, qt ile $t_{0.5}$ arasında bir orantı ilişkisi göstermektedir.
T	: Mutlak sıcaklık (K).



1. GİRİŞ

Dünya genelinde, nüfus artışı, sanayileşme, tarımsal faaliyetlerin çoğalması, tüketim alışkanlıklarındaki değişiklikler ve kentleşme, su kütlelerinin organik mikro kirleticilerle ciddi şekilde kirlenmesine yol açmıştır (Ercin ve Hoekstra, 2014). Hayati öneme sahip temiz su kaynakları, özellikle toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticilerin insan kaynaklı ve sürekli deşarjı nedeniyle büyük ölçüde zarar görmüştür. Söz konusu su kirliliği kaynakları arasında, tekstil endüstrisi önemli bir yer tutmaktadır; çünkü boyar madde içeren atık sular sıklıkla doğal su kütlelerine boşaltılmaktadır (Sahu ve Poler, 2024).

Tekstil endüstrisinin atık su içeriği, üretim aşamalarında kullanılan ekipmanlara, uygulanan işlemlere, kumaş türüne, kimyasallara, mevsime ve moda trendlerine göre değişkenlik göstermektedir (Yaseen ve Scholz, 2019). Ancak genel olarak tekstil atıksuları; yüksek boyar madde içeriği, sıcaklık, pH, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı maddeler (AKM), klorürler, fosfatlar, sülfatlar, nitratlar, alkalinite ile Cr, Cd, Pb, Sb, As, Cu, Ni ve Zn gibi metaller açısından zengindir (Sharma, R. Ve Malaviya, P., 2022).

Boyar maddeler, tekstil endüstrisinden kaynaklanan su kirliliğinde en önemli kirleticilerdendir. Yılda dünya genelinde 10.000'den fazla farklı sentetik boyar maddenin toplamda 7×10^5 tonun üzerinde üretildiği tahmin edilmektedir (Ali ve Ismail, 2022; Raj, S., Singh ve Bhattacharya, J., 2023). Çevresel sürdürülebilirlik açısından bakıldığında tekstil endüstrisi, petrol endüstrisinin ardından çevreyi en fazla kirleten ikinci sektördür (Nerurkar, 2019). Bu sektör hem büyük miktarda su tüketmekte hem de yoğun miktarda organik ve inorganik içerikli atık su üretmektedir (Green America, 2019). Günümüzde bir kilogram kumaş üretimi için 95 ila 400 litre su kullanılmaktadır (Bailey, K., Basu, A. ve Sharma S., 2022). Ayrıca boyar maddelerin yalnızca tekstil değil plastik, deri ve kozmetik gibi sektörlerde de kullanımının artması atıksulardaki renk yoğunluğunu artıran bir diğer etkidir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, çeşitli lif ve kumaş türlerinin renklendirilmesinde temel bir öneme sahiptir. Bu boyar maddeler, kimyasal yapılarının yanı sıra uygulama yöntemlerine göre sistematik olarak sınıflandırılmaktadır. Başlıca kategoriler arasında reaktif boyar maddeler (örneğin, Reaktif Blue 19), dispers boyar maddeler (örneğin, Dispers Blue 56), asit boyar maddeler (örneğin, Asit Red 88) ve bazik boyar maddeler (örneğin, Metilen Mavisi) yer almaktadır. Her bir boyar madde türü, belirli liflerle etkileşime girerek kalıcı, dayanıklı ve estetik açıdan tercih edilen renklerin elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bu çeşitlilik, tekstil ürünlerini hem performans hem de görsellik açısından farklı ihtiyaçlara uygun bir şekilde renklendirme imkânı sunarak, sektörde geniş bir uygulama yelpazesi sağlamaktadır (Williams, M. A. J., John, K. L. St., 2022; Dawe, R. A. G. 2006).

Metilen mavisi, tekstil endüstrisinde hem renklendirme hem de çeşitli analiz süreçlerinde sıkça kullanılan temel boyar maddelerden biridir. Özellikle tekstil atıksularının arıtımında referans boya olarak kritik bir öneme sahiptir. Bu özelliği nedeniyle, metilen mavisi genellikle atıksu arıtma yöntemlerinin performansını değerlendirmek ve bu süreçleri standartlaştırmak amacıyla tercih edilmektedir. Bu çalışmada da adsorpsiyon süreçlerinin incelenmesi için metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır.

Doğal ve sentetik kumaşlarda geniş bir uygulama alanı bulan metilen mavisi, farklı boyama yöntemleriyle kullanılabilir. Ancak, bu maddeyi kullanırken çevresel ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin dikkate alınması önem arz etmektedir. Metilen mavisinin güvenli ve etkin kullanımı, tekstil endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi ve üretim kalitesi açısından büyük bir anlam taşımaktadır (McCormick, S. J. ve Schwartz, R. A., 2006).

Tekstil endüstrisindeki boyar madde giderimi, çevre üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılması ve atıksu kalitesinin artırılması açısından kritik bir role sahiptir. Boyar maddeler, atıksularda renk kirliliğinin başlıca kaynaklarından biri olup, çeşitli arıtma teknikleri ile bu maddelerin uzaklaştırılması hedeflenmektedir.

Tekstil endüstrisinde boyar maddelerin giderimi amacıyla kullanılan arıtma yöntemleri, atıksu yönetiminde kritik bir yere sahiptir ve çevresel etkilerin minimize edilmesinde önemli katkılar sunmaktadır. Bu bağlamda, membran filtrasyon yöntemi, fiziksel bir bariyer yardımıyla boyar maddelerin ve diğer kirleticilerin atıksudan ayrıştırılmasını sağlayarak öne çıkmaktadır. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi farklı membran türleri, bu sürecin etkin bir şekilde uygulanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Mahmoudi ve Abolhasani, 2020).

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri ise atıksuda bulunan kolloidal ve çözünmüş partiküllerin birleşerek iri yapılu floklar oluşturmasını hedeflemektedir. Elde edilen bu floklar, fiziksel yöntemlerle sudan kolaylıkla uzaklaştırılabilir, böylece arıtma işleminin verimliliği artırılabilir (Khandare ve Mulgund, 2009). Diğer yandan, kimyasal oksidasyon yöntemi, boyar maddelerin ozon, hipoklorit veya hidrojen peroksit gibi oksidatif kimyasallar kullanılarak kimyasal bağlarının parçalanmasını içerir. Bu işlem, boyar maddelerin moleküler yapısını bozarak etkili bir giderim mekanizması sağlar (Ho ve Zhang, 2007).

Adsorpsiyon yöntemi ise, kirleticilerin bir adsorban yüzeye tutunması ilkesine dayanır ve özellikle boyar madde gideriminde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon ve zeolit gibi adsorban malzemeler, yüksek giderim verimliliği sağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir (Ho ve McKay, 1999). Söz konusu yöntemlerin her biri, tekstil sektörünün neden olduğu çevresel etkilerin azaltılmasında kilit bir rol oynamakta ve sürdürülebilir su yönetimi hedeflerine ulaşılmasına katkıda bulunmaktadır.

Söz konusu yöntemler, boyar madde gideriminde farklı avantajlara sahip olup, tekstil sektörünün çevresel sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmasında önemli katkılar sunmaktadır.

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, ilk kez 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiş, daha sonra 1814 yılında Saussure tarafından sistematik bir şekilde araştırılmıştır. "Adsorpsiyon" terimi ise 1881'de Kayser tarafından literatüre kazandırılmıştır (Ekmekyapar, 2009). Bu kavramın temel mekanizması, gaz veya sıvı çözeltilerindeki atom, iyon ve moleküllerin bir adsorban yüzeyine bağlanması veya tutunması şeklinde açıklanır (Patrick, 1995; Bansal ve Goyal, 2005). Gaz ya da sıvı partikülleri, katı yüzeylerle etkileşime girerek burada adsorbe olur ve bu katı yüzeyler "adsorbent," yüzeye bağlanan maddeler ise "adsorbat" olarak adlandırılır (Tok, 2009). Adsorpsiyonun gerçekleştiği alan, iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeydir ve yalnızca bu yüzeye özgü moleküler etkilerle meydana gelir (Babşcu, 2007). (Patrick, 1995; Bansal ve Goyal, 2005).

Belirli koşullar altında adsorbatın adsorban ile kovalent bağlar oluşturabildiği genel olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, adsorban malzemenin geniş bir yüzey alanına ve çok sayıdaki küçük gözenekli yapıya sahip olması, adsorpsiyon sürecinin verimliliği açısından önemli bir unsur olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılması hedeflenen maddenin çözücünden uzaklaşma eğilimi ile katıya bağlanma isteği arasındaki ilişkiye dayanmaktadır. Bu tarz sistemlerde, söz konusu özelliklerin kombinasyonu kritik bir rol oynamaktadır. Sıvı-katı fazından oluşan sistemlerde, çözeltilen katı faz yüzeyine gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde, iki faz arasındaki maddelerin konsantrasyon oranlarında dinamik bir denge meydana gelir. Oluşan bu denge durumu, sıvı ve katı fazlarda gözlemlenen konsantrasyonların adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi bakımından oldukça önem taşımaktadır (Bozkan, 2012).

Adsorpsiyon sürecinin temel aşamaları, adsorbat moleküllerinin sıvı veya gaz fazından adsorbent yüzeyine doğru hareketiyle başlar. Bu hareket, genellikle çözeltilen kütlenin taşıyıcısı ya da gaz fazından adsorbente difüzyon yoluyla gerçekleşir ve bu aşama "taşınma" veya "difüzyon" olarak bilinir. Moleküller adsorbentin dış yüzeyine ulaştığında, yüzeyle etkileşime girerek tutunma işlemi başlar. Bu, adsorpsiyon sürecinin başladığı ve moleküllerin yüzeyle ilk temas ettiği kritik bir safhayı temsil eder.

Adsorpsiyon işlemi sırasında kullanılan adsorbentlerin yüzeyi genellikle oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekli malzemelerde, adsorbat molekülleri başlangıçta dış yüzeyde tutulur; ancak süreç ilerledikçe bu moleküller gözeneklerin iç kısımlarına doğru hareket eder ve orada bağlanır. Adsorpsiyonun bu aşaması, "gözenek difüzyonu" olarak adlandırılır ve sürecin temel dönemeçlerinden birini teşkil eder (Nas, 2006). Adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine bağlanması ise adsorpsiyonun en kritik ve nihai aşamasını oluşturur. Bu bağlanma fiziksel kuvvetlerle (fiziksel adsorpsiyon) veya kimyasal etkileşimlerle (kimyasal adsorpsiyon) gerçekleşebilir. Süreç, genellikle gözenekler ve kapiler yapıdaki yüzeyler boyunca moleküllerin tutulmasını içerir.

Adsorpsiyon hızının artırılması hedeflendiğinde, kirleticinin çözeltideki hareketini optimize etmek için karıştırma işlemi büyük önem taşır. Uygun şekilde gerçekleştirilen karıştırma, adsorbent ile çözelti arasındaki sınır tabakasının kalınlığını azaltır ve difüzyon hızını yükseltir. Buna ek olarak, gözenek içindeki difüzyonu da hızlandırarak adsorpsiyon sürecinin daha verimli bir şekilde ilerlemesini sağlar. Ayrıca, adsorbat moleküllerinin farklı fazlar arasında yüzey üzerinde birikimi, yüzey gerilimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişkiye dikkat çeken temel bir faktördür (Bozkan, 2012).

Adsorbentler; toksik olmayan, çevre dostu, ekonomik, kolayca temin edilebilir, geri dönüştürülebilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen ve bilimsel açıdan kabul görmüş özelliklere sahip olmalıdır. Genel olarak iki ana adsorbent türü bulunmaktadır: doğal adsorbentler ve sentetik adsorbentler. Doğal adsorbentler kendi içerisinde kökenlerine göre inorganik ve organik adsorbentler olarak ayrılmaktadır. İnorganik adsorbentler arasında zeolit, kil ve perlit gibi maddeler, doğada yaygın bulunmaları ve çeşitli kullanımlara uygun olmalarıyla öne çıkar.

Sentetik adsorbentler ise fabrikalarda üretilen, üretim süreci zor ve maliyetli olabilen, aynı zamanda çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratma potansiyeline sahip maddelerdir. Bununla birlikte, belirli tasarım ve özelliklere göre geliştirilme avantajı taşırlar. Sentetik adsorbentlerin en önemli örneklerinden bazıları aktif karbon ve oksit bazlı adsorbentlerdir. SiO_2 (kuvars tipi), Al_2O_3 (korund tipi), $\text{M}^{+2}\text{Fe}^{+2}\text{O}_4$ (spinel tipi), MgO (periklaz tipi), MnO_2 (piroluzit tipi) ve CaTiO_3 (perovskit tipi) bu gruba dahildir. Sentetik adsorbentler, aynı zamanda kullanım amaçlarına göre tarımsal ve endüstriyel adsorbentler olarak sınıflandırılır ve ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Organik adsorbentler, canlılık prensibine dayanarak "canlı organik adsorbentler" ve "cansız organik adsorbentler" olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Canlı organik adsorbentler esas olarak mikroorganizmaları kapsarken, cansız organik adsorbentler daha geniş bir yelpazeye sahiptir ve şu malzemelerden oluşmaktadır: kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabukları ve çekirdek posaları (örneğin Hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı ve zeytin); tahıllar (buğday ve pirinç); çay ve kahve posaları; çeşitli tarımsal atıklar (meyve ve sebze kabukları: portakal, limon, muz, karpuz, kavun, cassava ve mango); doğal lifler (yün ve pamuk); endüstriyel/sanayi kaynaklı atıklar (örneğin uçucu kül, yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri ve kağıt) ve son olarak evsel atıklar. Bu sınıflandırma kapsamında cansız organik adsorbentlerin kapsamlı bir çeşitlilik sunduğu görülmektedir (Demir, E. ve Yalçın, H., 2014).

Doğal adsorbentler, düşük maliyetli, çevreye duyarlı, toksik olmamaları ve geniş bir kullanım yelpazesi sunmaları sayesinde sentetik adsorbentlere kıyasla daha cazip bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Özellikle çevre kirliliğinin azaltılması, su arıtma süreçleri ve atık yönetimi gibi kritik alanlarda doğal adsorbentlerin sürdürülebilir ve etkili çözümler sunma potansiyeli oldukça yüksektir. Doğadan kolayca temin edilebilmeleri, ekstra bir ön işleme ihtiyaç duymadan üretilibilmeleri, düşük maliyetleri ve minimum düzeyde atık oluşturmaları gibi özellikleriyle doğal

adsorbentler, çevre dostu yapılarından ötürü yapay adsorbentlere göre daha avantajlı ürünler olarak değerlendirilmektedir (Akbal, F. 2005; Yiğitarıslan, S., 2015).

Adsorpsiyon yöntemi, çevre dostu bir uygulama olarak günümüzde giderek artan bir öneme sahiptir, zira çevresel tahribatların azaltılmasını ve doğal kaynakların korunmasını sağlayan etkili bir süreçtir. Bu yöntem hem su hem de hava kirliliğinin giderilmesine etkin bir şekilde katkıda bulunabilmektedir. Adsorpsiyon, atıksuların arıtılması ve kloroflorokarbonlar gibi zararlı gazların atmosfere salınımının önlenmesi gibi önemli çevresel işlevleri yerine getirebilir. Bunun yanı sıra, teknolojik gelişmelere paralel olarak, adsorpsiyonun ulaşım sektöründe de çeşitli uygulama alanları bulunduğu görülmektedir. Bu teknoloji, araçların egzoz gazlarından kaynaklanan hava kirliliğinin azaltılması ve araç içi klima sistemlerinin verimliliğinin artırılması gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca, özellikle uzun mesafe gıda taşımacılığı gibi uygulamalarda, nakliye sırasında gıda ürünlerinin korunmasını sağlamak için de adsorpsiyonun uygulanabilirliği dikkat çekmektedir.

Adsorpsiyon, su ve atıksu arıtımında kirleticilerin etkili ve maliyet açısından uygulanabilir bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayan yaygın bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu süreç, ağır metallerin bertaraf edilmesi, fenol gibi toksik bileşiklerin sudan ayrıştırılması, endüstriyel atıksulardaki dirençli organik maddelerin ve renklendirici bileşiklerin giderimi, istenmeyen tat ve kokuların ortadan kaldırılması, biyolojik arıtma yöntemleri ile elimine edilemeyen pestisitlerin uzaklaştırılması gibi çeşitli uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca deterjan kalıntılarının temizlenmesi ile nitro ve kloro bileşikler gibi spesifik organik maddelerin giderilmesi de adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilebilmektedir (Bailey, G. W., White ve J. L., 1970).

Adsorpsiyon, bilimsel literatürde önemli bir ayırma tekniği olarak kabul edilmekte ve basınç salınımlı adsorpsiyon, çeşitli membran teknolojileri, kromatografik yöntemler ve iyon değişim uygulamaları gibi farklı yöntemlerle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ruthven, D. M., Farooq, S., Knabel ve K. S., 1994). Özellikle adsorpsiyona dayalı iyon değişimi yöntemleri, ağır metallerin ve radyoaktif atıkların etkili bir şekilde ortamdan uzaklaştırılmasında büyük bir potansiyel sunmaktadır. Bu bağlamda gerçekleştirilen çalışmalarda, kristal yapının oluşumunda adsorpsiyonun belirleyici bir rol oynadığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda adsorpsiyon işlemi, eser miktardaki kirliliklerin giderilmesi yoluyla kristal yapının homojen oluşumunu olumsuz etkileyebilme potansiyeline sahiptir (Koçkaya, 2016).

Alümina, silika jel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon (biyokömür) en yaygın adsorbent maddeler arasında yer alır (Babşcu, 2007). Çevre sürdürülebilirliğine yönelik çalışmalar, adsorpsiyon süreçlerinde kullanılabilecek yeni, ekonomik, çevre dostu ve etkili adsorbentlerin geliştirilmesiyle desteklenmektedir (Bailey, G. W., White ve J. L., 1970). Bu bağlamda, özellikle su ve atıksu arıtma uygulamalarında biyokömür gibi adsorbentlerin tercih edilme oranı oldukça yüksektir.

Adsorpsiyon, atık sulardan boya, pigment ve benzeri renklendirici maddelerin ekonomik ve etkili bir biçimde giderilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Akbal, F., 2005). Atık sularda bulunan moleküller, adsorban yüzeyine bağlanarak çeşitli etkileşimler oluşturur. Bu etkileşimler, adsorpsiyon sürecinin dinamiklerinin ve ilgili fiziko-kimyasal süreçlerin açıklanması açısından kritik bir öneme sahiptir.

Adsorpsiyon, yüzeyde yer alan fonksiyonel grup atomlarının elektronları ile adsorban tarafından tutulan moleküller arasında meydana gelen verici-alıcı kompleksleşme mekanizmasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyon sistemlerinde, her iki bileşenin de analizde gözlemlenebilecek özellikler sergilemesi beklenir (Aydemir, Z., 2023). Bu sistemler içerisinde fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç farklı adsorpsiyon türü bulunmaktadır.

1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı yüzeyler ile moleküller arasında kendiliğinden gelişen zayıf etkileşimler sonucu ortaya çıkan bir olgudur (Aydemir, Z., 2023). Bu süreç, başlıca moleküller arası çekim kuvvetlerinden (Van der Waals kuvvetleri) ve adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzeyi oluşturan atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon olayı, genellikle adsorbent ile adsorbat arasındaki moleküler çekim kuvvetlerinin, adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha baskın olduğu durumlarda meydana gelir (Yığıtarıslan, S., 2015).

Adsorpsiyon sürecinin verimliliği üzerinde sıcaklık ve basınç gibi çevresel faktörlerin önemli bir etkisi bulunmaktadır. Özellikle sıcaklığın düşmesi ve basıncın artması, adsorpsiyon hızını optimize eden temel parametrelerdir. Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller adsorbent yüzeyine düzensiz bir biçimde yerleşerek yüzeyin tamamını kapsayabilir, bu da adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir (Webb ve Orr, 1997).

1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyindeki moleküller ile adsorplanan maddenin atomları arasında gerçekleşen bir reaksiyon sonucunda meydana gelir. Bu süreçte adsorbat, katı yüzeyle bağlanarak son derece güçlü bir şekilde tutunur. Sürecin ayrımını belirlemede entalpideki değişim önemli bir kriterdir. Kimyasal adsorpsiyonun entalpi değişimi, fiziksel adsorpsiyona kıyasla oldukça yüksek seviyelerde gerçekleşir (Aydemir, 2023).

Aynı zamanda, bu adsorpsiyon türü tek tabakalı ve geri dönüşü olmayan bir nitelik taşır; bu yönüyle fiziksel adsorpsiyondan ayrılır. Sürecin gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisinin yüksek olması gereklidir ve bu yüksek enerji sayesinde kimyasal adsorpsiyon daha hızlı bir şekilde tamamlanır (Savcı, 2005).

1.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların katı bir yüzeye tutunması, adsorpsiyon mekanizmasının temelini oluşturur. Bu süreçte, adsorbe edilen ve adsorban olarak rol oynayan maddelerin iyonik kuvvetleri kritik bir öneme sahiptir. Özellikle, küçük yarıçaplı ve yüksek derece elektrik yüküne sahip iyonların adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Tatlı, 2003). Adsorpsiyon süreçlerinde ise genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon türleri ya eş zamanlı olarak ya da ardışık bir şekilde gerçekleşir (Savcı, 2005; Kabak, 2008).

1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen temel faktörler; adsorbe edilen molekül miktarı, adsorbanın yüzey alanının genişliği, karıştırma hızı, temas süresi, adsorbatın çözünürlük ve moleküler boyutları, adsorbent konsantrasyonu, ortamın pH seviyeleri ve sıcaklık koşullarıdır. Bu bağlamda, adsorpsiyon işlemini belirleyen başlıca unsurlar ayrıntılı biçimde aşağıda tartışılmıştır.

1.2.1. PH

Asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyon sürecini etkileyen kritik bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Çözelti içerisinde öncelikli olarak H^+ ve OH^- iyonlarının adsorbe edilmesi, diğer iyonların adsorpsiyonunun çözeltinin pH seviyesine bağlı olarak farklılık göstermesine yol açmaktadır. Bununla birlikte, adsorbe olan maddenin partiküller üzerinde daha etkin bir etkileşim sergilediği belirli pH aralıklarının bulunduğu da tespit edilmiştir (İmdat, 2014).

1.2.2. Adsorbanın Yüzey Alanı ve Adsorbe Edilen Madde Miktarı

Adsorpsiyon işlemi, gerçekleşme mekanizması itibarıyla bir yüzey olayı olduğundan, adsorbanın en önemli özelliklerinden biri yüzey alanıdır. Her türlü katı madde adsorban olarak kullanılabilir de katının yüzey yapısı adsorpsiyon verimini doğrudan belirleyen kritik bir faktördür (Karakaş, G., 2017).

1.2.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon süreçlerinde, genellikle adsorpsiyon miktarı sıcaklık azaldıkça artış gösterir; bu da olayın genel olarak ekzotermik bir doğaya sahip olduğunu ifade eder. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, kritik sıcaklığın aşılmasıyla birlikte denge değeri oldukça düşük seviyelere iner. Bu durum, adsorpsiyon hızının belirli zaman dilimlerinde yeterince yüksek olmasından kaynaklanır ve böylece dengeye ulaşma eğilimi ciddi anlamda azalır.

1.2.4. Karıştırma Hızı

Optimum karıştırma hızı, dispersiyon yüzdesinin artışında belirleyici bir faktör olduğu için büyük önem taşımaktadır.

1.2.5. Temas Süresi

Adsorpsiyon, bir yüzey fenomeni olmasından ötürü, adsorpsiyon kapasitesinin büyük ölçüde yüzey alanıyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda, adsorbanın küçük partikül boyutuna sahip olması, geniş bir yüzey alanı sunması ve gözenekli bir yapıya sahip bulunması, adsorpsiyon kapasitesini kayda değer biçimde artırmaktadır (Kalaycı, 2008). Adsorpsiyon işleminin başlangıç evresinde çözeltiyle kurulan temas sonucunda adsorpsiyon hızı oldukça yüksek seyretmekte; ancak süreç ilerledikçe bu hız giderek azalma eğilimi göstermektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar için adsorban ve adsorbat arasındaki en uygun temas süresinin titizlikle belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır (Karakaş G., 2017).

1.2.6. Adsorban Konsantrasyonu

Çözelti içerisindeki adsorbat miktarının artışına bağlı olarak adsorban konsantrasyonundaki yükselme, adsorpsiyon derecesinin artmasına katkı sağlar. Bunun temel nedeni, artan adsorban konsantrasyonunun, sistem içerisinde aktif bir şekilde dönüşen ve yüzeyde etkileşime giren adsorpsiyon bölgelerini genişletmesidir. Çözeltideki farklı konsantrasyonlarda, birim hacim başına düşen adsorban katısı miktarının değişkenlik göstermesi bu durumu doğrudan etkiler. Bu süreçte, solüsyondaki adsorbat miktarı giderek azalır ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızı da düşer. (Karakaş G., 2017).

1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbanın, örneğin biyokömürün, bir maddenin adsorpsiyon kapasitesini nicel olarak açıklamak amacıyla kullanılan kritik veri setleridir. Bu izotermi, belirli bir sıcaklıkta ve denge koşulları altında, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide denge durumunda bulunan madde derişimi arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eden denklemleri içermektedir.

Adsorpsiyon, bir adsorban yüzeyinde madde tutulumunun, çözeltide kalan madde miktarı ile bir denge durumu oluşana kadar devam ettiği dinamik bir süreç olarak tanımlanabilir. Bu dengeyi açıklayan ve adsorban üzerindeki adsorplanan madde miktarının çözeltideki derişim veya basınca bağlı olarak nasıl değiştiğini grafiksel biçimde sergileyen ifadeler, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır (Ateş, A., 2010; Liv et al., 2008; Hussain, 2018).

Adsorpsiyon süreçlerini açıklamak amacıyla farklı araştırmacılar tarafından çeşitli izoterm denklemleri geliştirilmiştir. Bu modeller arasında en yaygın olarak tercih edilenler Freundlich ve Langmuir izotermeleridir. Ancak, bazı özel durumlarda Temkin, Dubinin-Radushkevich, Toth ve Sips gibi diğer izoterm modellerine de başvurulabilmektedir. Özellikle çözeltilerden adsorpsiyon çalışmalarında Freundlich ve Langmuir izotermeleri sıkça kullanılmakta, bu izotermelerde basınç yerine genellikle çözeltideki adsorban iyonlarının veya moleküllerinin derişimleri göz önünde bulundurulmaktadır (Burak, 2008)

1.3.1. Langmuir İzotermi

1916'da Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak amacıyla basit bir izoterm denklemi geliştirilmiştir. Bu denklem, yüzey üzerinde yalnızca tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir ve adsorpsiyon sürecinin dengede olduğunu, işlem tamamlandıktan sonra adsorban madde giriş veya çıkışının olmadığını varsayar. Langmuir izoterminin lineer şekli, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon miktarının da doğrusal bir şekilde arttığını belirtir. Ancak doyma noktasına ulaşıldığında, adsorpsiyon miktarı sabitlenir ve adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplandığı kabul edilir. Langmuir izoterminin lineer formu şu şekilde ifade edilir:

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

q_e = Adsorbanın birim miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_m = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_e = Adsorplanan madde derişimi (mg/L),

K_L = Langmuir Sabiti (L/mol veya L/mg), (Langmuir 1916).

Langmuir izoterminin önemli özelliklerini açıklamak için RL (Boyutsuz sabit ayırma faktörü) kullanılır. RL değeri hesaplanarak, sıfır ile bir arasında bir değer alırsa, adsorpsiyonun bu izoterm ile uyumlu olduğu söylenebilir. (Başibüyük ve Forster, 2003; Sarıkaya, 2000; Aksu ve Yener, 2001).

$$RL = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1-)$$

R_L = Boyutsuz sabit ayırma faktörü,

K_L = Langmuir sabiti (L/mol veya mg/L),

C_0 = Çözeltideki adsorbanın başlangıç derişimi (mg/L).

1.3.2. Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilen Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı adsorpsiyon durumlarında kullanılabilmektedir (Sarıkaya, 2000; Freundlich, 1906). Bu model, adsorban bir maddeye ait belirli miktarın ilk etapta hızla adsorbe edileceğini ve zamanla adsorbentin yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla birlikte bu artış hızının yavaşlayacağını öngören bir prensibe dayanmaktadır (Aydemir, Z., 2023). Sıvı çözeltilerdeki iyonların adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için kullanılan bu izoterm, şu şekilde ifade edilir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

(1-3)

q_e =Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e =Adsorplanan madde derişim değeri (mg/L),

K_f =Adsorpsiyon kapasitesini belirten sabit,

n =Adsorpsiyon şiddetini belirten sabit, (Freundlich 1906).

1.3.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, Sovyet bilim insanları M. I. Temkin ve V. Pyzhev tarafından geliştirilmiş ve 1940 yılında ilk kez amonyak sentezine yönelik araştırmalar kapsamında tanıtılmıştır. Bu model, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin doğasına odaklanarak, adsorpsiyon ısısının adsorban yüzeyindeki kaplama oranının artışıyla birlikte doğrusal bir şekilde azaldığını öne sürmektedir (A. Oluwasogo Dada ve ark., 2012). Model, bir yüzey tabakasında mevcut olan tüm moleküller için adsorpsiyon ısısının, yüzey kaplamasındaki artışla doğrusal bir ilişkide azaldığını varsayar. Bu bağlamda, Freundlich izoterm modelindeki logaritmik enerji azalışı öngörüsünden farklı olarak, Temkin modeli doğrusal bir enerji azalmasını esas alır (A.A. Inyinbor ve ark., 2016).

Temkin izoterm denklemi, yüzey bağlanma enerjilerinin belli bir maksimum değeri aşmadığı ve bu enerjilerin yüzey boyunca eşit bir şekilde dağıldığı varsayımına dayanmaktadır. Bu yaklaşım, adsorplanan madde miktarının (q_e) denge konsantrasyonunun doğal logaritmasına ($\ln C_e$) bağlı bir fonksiyon olarak grafikte gösterilmesiyle doğrulanmıştır. İlgili izoterm sabitleri, elde edilen grafiğin eğimi ve y eksenini ile kesişim noktası temel alınarak hesaplanmıştır (A. O. Dada ve ark., 2012; J. Nyirenda ve ark., 2021). Logaritmik biçimde ifade edilen Temkin izotermi, adsorpanın denge konsantrasyonuna (C_e) bağlı olarak adsorplanan maddenin miktarını (q_e) açıklayan bir matematiksel çerçeve sunmaktadır.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_f C_e \quad (1-)$$

$$\ln K_f C_e = \ln K_f + \ln C_e \quad (1-)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_f + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1-)$$

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

R: Evrensel gaz sabiti (8,3143 J/k.mol),

T: Mutlak sıcaklık (k),

B: Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit (J/mol),

K_T : Temkin izoterm sabiti,

C_e : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L, mol/L).

1.3.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, 1947 yılında Mikhail M. Dubinin ve Leonid V. Radushkevich tarafından ilk kez tanımlanmıştır. Bu model, gazların katı yüzeylere adsorpsiyon süreçlerini incelemek amacıyla geliştirilmiştir. Çalışmaları sırasında Dubinin ve Radushkevich, D-R izotermi Polanyi teorisinin bir türeği olarak formüle etmiş ve enerji heterojenliği kavramını adsorpsiyon mekanizmalarına entegre etmeyi başarmışlardır. Model, aynı yıl bilimsel literatürde yayımlanarak özellikle aktif karbon gibi gözenekli malzemelerdeki gaz adsorpsiyon davranışlarını analiz etmek amacıyla uygulanmıştır. Adsorpsiyon süreçlerinde enerji heterojenliğini daha iyi anlamak üzere çeşitli matematiksel yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar, heterojen sistemlerde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmalarının ve bu süreçlerin enerji gereksinimlerinin detaylı incelenmesine önemli katkılar sağlamıştır (Okumuş Z. Ç., Doğan T. H., 2019). D-R izotermi özellikle gözenekli adsorbanların karakteristik yapısını, yüzey heterojenliği özelliklerini ve adsorpsiyon enerjilerinin tahmin edilmesini temel alan bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Güne K., 2023). D-R izotermi lineer formu şu şekilde belirtilmiştir:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (1-)$$

$$q_e = q_m e^{-K_{DR}(RT(1+\frac{1}{C_e})^2)} \quad (1-)$$

$$q_e = \ln q_e - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (1-)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (1-)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (1-)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
 R : Gaz sabiti (8.314 J/mol.K),
 T : Mutlak sıcaklık (K),
 K_{DR} : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti,
 ϵ : Polanyi potansiyeli.

1.4. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorbanın yüzeyindeki adsorbat tabakasının analizi, hangi mekanizmanın adsorpsiyonda rol oynadığını belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. Farklı kinetik modeller mevcuttur ve adsorpsiyon kinetiğinin tam anlaşılabilmesi için etkili bir şekilde adsorban-adsorplanan madde temas süresi belirlenebilir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun basamağına göre nasıl belirlendiği de anlaşılabilir.

Kinetik analiz, adsorpsiyon süreçlerinin kontrol mekanizmasına yardımcı olarak kimyasal reaksiyonlar, kütle transferi ve difüzyon üzerinde etkilidir. Bu nedenle, toplu deneylerde en sık kullanılan kinetik modeller arasında yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon bulunmaktadır (Kayranlı B., 2018).

Matematiksel modellemeler genellikle adsorpsiyon verilerini tanımlamak için iki ana kategoriye ayrılır: adsorpsiyon difüzyon modeli ve adsorpsiyon reaksiyon modeli. Bu modeller, adsorpsiyon süreçlerinin analitik bir çerçevede anlaşılmasına ve açıklanmasına yardımcı olur. Adsorpsiyon difüzyonu üç ardışık adımda incelenir:

- Film difüzyonu, sıvı film tarafından adsorban parçacıklarının dış difüzyonuyla gerçekleşir.
- Gözeneklerde veya gözenek duvarları boyunca meydana gelen sıvı difüzyonunu kapsar. Bu durum ayrıca iç difüzyon ya da iç parçacık difüzyonu olarak adlandırılır.
- Adsorbe edilen maddenin aktif bölgeler arasında adsorpsiyon veya desorpsiyon olayını içerir. Bu adımlar, adsorpsiyon difüzyonunun temelini oluşturur. (Doruköz Bilgiç Ö., 2023)

Adsorpsiyon difüzyon modelleri:

- Sıvı film difüzyon modeli
- İç parçacık difüzyon modeli
- Çift üstel model (Double- exponential model (DEM))

Adsorpsiyon kinetik sürecini tanımlarken genellikle adsorpsiyon reaksiyon modelleri yoğun bir şekilde kullanılır. Ancak bazı sorunlar mevcuttur. Kimyasal adsorpsiyona dayalı yanıltıcı ikinci dereceden hız denklemleri, polar olmayan organik kirleticilerin polimerik adsorbent ile adsorpsiyonunda istikrarlı değildir.

Adsorpsiyon işleminin mekanizması, kinetik denklemler aracılığıyla incelenir; bunlar arasında birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemler ile yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemler ile Elovich modeli yer almaktadır (Aydemir, Z., 2023).

1.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Modeli

1898 yılında Lagergren tarafından yazılan birincil derece hız denklemi, oksalik ve malonik asidin mangal kömüründe katı-sıvı faz adsorpsiyonunun kinetik sürecini açıklar. Bu model, adsorpsiyon kapasitesine dayanan ilk adsorpsiyon hızı modeli olarak bilinir. Yalancı birincil dereceden kinetik modeli ise denge ve mevcut adsorpsiyon arasındaki farkla orantılıdır. Bu model, adsorpsiyon kapasitesine dayanan ilk adsorpsiyon hızı modeli olarak kabul edilir. Yalancı birincil derece kinetik, özellikle reaktanlardan birinin diğerine kıyasla büyük miktarda olduğunda, adsorpsiyon veya reaksiyon süreçlerinin hızını tanımlamak için kullanılan bir modeldir. Bu model, bir reaktanın konsantrasyonunun reaksiyon sırasında neredeyse sabit kaldığı varsayımına dayanan bir basitleştirmedir ve sistemin değişken reaktanla ilişkili birincil derece kinetiği izliyormuş gibi ele alınmasına imkân verir.

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t) \quad (1-1)$$

Eşitliğin integrali alınır,

$$q_t = q_e(1 - e^{-Kt}) \quad (1-1)$$

Lineer denklemi,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - Kt \quad (1-1)$$

q_t : Adsorbe edilen çözünen madde miktarı (mg/g).

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (dengede adsorbent edilen çözünen madde miktarı).

K : Adsorpsiyon için yalancı birinci dereceden hız sabiti (g/mg·dak).

t : Zaman. (Dakika)

1.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Modeli:

Bu farklılığın karesiyle doğru orantılıdır. Ayrıca, adsorbatın kimyasal adsorpsiyonunun adsorban üzerinde gerçekleştiği varsayımını ele alalım, bu Ho ve McKay'nin öne sürdüğü bir iddiadır. Bu model, adsorpsiyon kapasitesine dayalı olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon hızı modeli olarak kabul edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1-1)$$

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

q_t : Adsorbe edilen çözünen madde miktarı (mg/g).

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (dengede adsorbe edilen çözünen madde miktarı).

K_2 : Adsorpsiyon için yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg·dak).

t : zaman (dak).

1.4.3. Elovich Hızı Modeli:

Kinetik denge kemisorpsiyonu kavramı, 1934 yılında Zeldowitsch tarafından literatüre kazandırılmıştır. Birol Kayranlı, karbon monoksitin mangan dioksit üzerindeki adsorpsiyonuyla ilgili yaptığı çalışmada, gaz adsorpsiyon miktarının artmasına paralel olarak adsorpsiyon hızının üssel şekilde azaldığını ortaya koymuştur. Elovich kinetik modeli, adsorbanın heterojen aktif bölgeler içerdiğini ve organik bileşiklerin adsorpsiyon sürecinde değişken aktivasyon enerjileri meydana geldiğini öne sürer. Bu model, adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak ilk kez adsorpsiyon hızı hakkında varsayımlar getiren bir model olarak kabul edilmektedir. ($q_t = 0$)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (1-1)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1-1)$$

q_t : t zamanında adsorbe edilen çözünen madde miktarı (mg/g).

α : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)

β : Yüzey kaplaması veya adsorpsiyonun aktivasyon enerjisiyle (g/mg) ilgili bir sabit.

t : Zaman (dakika).

1.4.4. Partikül İçi Difüzyon

Kimyasal hız yasalarının genellikle test edildiği bir diğer formül "partikül içi difüzyon" (IPD) denklemdir (Kushwaha ve Ark., 2010; Boparai ve ark., 2011; Tofighy ve Mohammadi, 2011). Partikül İçi Difüzyon Modeli, özellikle gözenekli malzemelerde difüzyonun önemli bir faktör olduğu durumlarda, adsorpsiyon sürecindeki hız sınırlayıcı adımları belirlemek için sıklıkla kullanılır. Bu model, adsorbatın adsorban partiküllerin gözeneklerinde nasıl taşındığını anlamaya yardımcı olur ve bu durum, bazen adsorpsiyon hızını sınırlandırabilir. Denklem ilk kez 1947'de Boyd ve diğerleri tarafından zeolitlerdeki iyon değişim kinetiğini modellemek amacıyla uygulanmıştır. Ancak bu formül başlangıçta sadece bir çözünen maddenin bir küre içinde serbest difüzyonunu tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir ve adsorpsiyonun etkisini net bir şekilde dikkate almaz (Simonin J.P., BoutéJ., 2016). Adsorpsiyon sürecindeki farklı aşamaları belirtmek gerekirse:

- Başlangıç Aşaması: Yüzey adsorpsiyonu veya film difüzyonu nedeniyle hızlı adsorpsiyon gerçekleşir.
- Ara Aşama: Genellikle partikül içi difüzyona karşılık gelir ve daha yavaş bir adsorpsiyon izlenir.
- Son Denge Aşaması: Partikül içi difüzyon daha da yavaşlar ve süreç dengeye ulaşır.

Partikül içi difüzyon modelinin lineer formu bu denkleme göre ifade edilmektedir;

$$dq/dt = k_i \cdot t^{0.5}$$

(1-1)

$$dq = k_i \cdot t^{0.5}$$

(1-2)

$$q = k_i \cdot t^{0.5}$$

(1-2)

$$q = k_i(t^{0.5} + C)$$

(1-2)

$$q = 2k_i \cdot t^{0.5} + C$$

(1-2)

(Not, Burada, $k_i = 2k_i$ değeri orijinal türevden elde edilmektedir.)

$$q = k_i \cdot t^{0.5} + C$$

(1-2)

q = adsorpsiyon olayının t anındaki adsorban miktarı,

k_i = herkeş içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{dk}^{0.5}$),

$t^{0.5}$ = Zamanın karekökü, qt ile $t^{0.5}$ arasında bir orantı ilişkisi göstermektedir.

C = Sınırlı katmanları hakkında bilgi veren kesişim noktası.

1.5. Biyokütle ve Biyokömür

Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, karbon içeriği ve oldukça gözenekli yapısı sayesinde biyokömür, geniş bir yüzey alanına sahip olarak filtreleme özelliklerini maksimum seviyeye çıkarır. Biyokömür, aktif bölgesi ile etkileşime giren kirleticileri adsorbe ederek suyun kokusunu ve rengini giderirken suyun tat ve kalitesini artırır (Narzari, R., 2015). Biyokömür yerel kaynakların değerlendirilmesi ve düşük maliyetlerle üretilebilmesi gibi avantajlar sağlayarak aktif karbonun kullanıldığı alanlarda tercih edilmektedir (Alhashimi ve Aktas, 2017; Ahmed Et Al., 2016).

Bitki ve hayvansal maddelerin temel bileşenleri olan karbonhidratlar biyokütle olarak adlandırılır. Bu organik maddeler, yenilenebilir bir enerji kaynağı olup karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşur (Yaman S., 2004). Biyokütle, canlı veya yakın zamanda ölmüş ancak fosilleşmemiş organizmalardan elde edilen organik malzemeleri ifade eder (Arabacı G., 2018). Genellikle bitkisel organizmalar olarak tanımlanan ve genellikle güneş enerjisini fotosentez yoluyla depolayan bitkilerin yanı sıra çeşitli kaynaklarda farklı şekillerde tanımlanan biyokütle için en kapsamlı tanımlardan bazıları şunlardır:

- Karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları da kapsayan organik maddeler, 100 yıldan daha kısa bir sürede yenilenebilir.
- Biyokütle terimi genellikle yeryüzünde yetişen tüm fotosentetik canlıları (algler, ağaçlar ve bitkiler) ifade eder.

Biyokütle kaynakları genellikle üç ana gruba ayrılır. Bu gruplar arasında tarımsal atıklar, orman ürünleri ve atık organik maddeler bulunmaktadır. Bu kaynaklar genellikle biyoyakıt üretiminde kullanılırken, enerji üretiminde de giderek daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca, biyokütle kaynakları yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Biyokütle kaynakları aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

- Hayvansal biyokütle kaynakları (Büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanlarının dışkıları, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünlerin atıklar) bu tür atıklar genellikle hayvansal gübre olarak kullanılır.
- Kentsel ve endüstriyel atıklardan elde edilen biyokütle kaynaklar (Biyolojik kökenli endüstri atıkları, belediye atıkları ve arıtma çamurları, evsel atıklar ve atık su arıtma tesislerinden atıkları).
- Bitkisel biyokütle kaynakları genellikle odunsu ve odunsu olmayan kaynaklar olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Odunsu biyokütle kaynakları, kâğıt, mobilya ve izolasyon malzemeleri üretimi için kullanılırken, tarım atıkları odunsu olmayan bitkisel biyokütle kaynakları kategorisine girer. Odunsu olmayan kaynaklar arasında yağlı tohumlu bitkiler (kanola,

ayçiçeği, soya vb.), şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı vb.) ve elyaf bitkileri (keten, kenevir, sorgum, miskantus, vb.) bulunmaktadır.

Biyokömür, organik bir kaynağa sahip ve yüksek miktarda organik karbon içeren bir kömür çeşididir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, hammadde kaynağının özelliklerine ve piroliz koşullarına bağlı olup sıcaklık da önemli bir rol oynamaktadır (Tan ve ark., 2014). Yüksek yüzey alanı, belirgin gözeneklilik ve üstün elektron iletim yeteneği, biyokömürün diğer malzemelerle karşılaştırıldığında temel avantajları arasında yer alır. Bu özellikler sayesinde anaerobik metan üretimini artırma, fizikokimyasal özellikleri hammadde türlerine göre optimize etme, sentez sıcaklığını ayarlama ve geniş kullanım alanına sahip olma avantajları bulunmaktadır (Zhao X. Ve Arkadaşları, 2021).

Toprak düzenleyici olarak kullanılan biyokömürün, düzenli karbon salınımıyla küresel ısınmayı engelleme, biyoenerji üretimi ve toprak verimliliğine katkı sağlama potansiyeli üzerinde durulmaktadır. Bu özellikleri sayesinde toprağın katyonik aktivitelerini artırarak kalsiyum, magnezyum, potasyum gibi besinleri tutma kapasitesini artırır. Ek olarak, aromatik ve humik maddeler açısından zengin bir yapıya sahip olduğu belirtilmektedir (Lorenz ve Lal, 2014). Biyokömürün enerji yoğunluğunun, aynı miktardaki biyokütle için daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu vurgulanmaktadır (Alhashimi ve Aktas, 2017).

Biyokömürün düşük maliyeti nedeniyle aktif karbona alternatif olarak büyük ilgi gördüğü ifade edilmekte ve biyolojik işlemlerin, fiziko-kimyasal işlemlere kıyasla daha az maliyetli ve çevre dostu olarak kabul edildiği belirtilmektedir (McNamara vd., 2008). Ayrıca, farklı biyokütle malzemelerinin kontrollü oksijen seviyelerinde piroliz işlemiyle elde edilen karbon açısından zengin bir malzeme olan biyokömürün adsorpsiyon uygulamaları için piroliz sıcaklığı, kalış süresi, reaksiyon ortamı (Li vd., 2018) ve malzeme özelliklerine (Chen, Y., ve Chen, B., 2009) bağlı olduğu üzerinde durulmaktadır.

Biyokömür endüstrisi, oldukça yenidir; ancak biyokömürün doğal oluşumu yüzyıllardır devam etmektedir. Bitkisel atıklar, karbonlaşma süreciyle toprak altında uzun zaman dilimlerinde biyokömür oluşturur. Biyokömür, saf karbon olmayıp, organik kaynaşmış moleküllerin bir karışımı olan ve hidrojen ile oksijen gibi yan fonksiyonel grupları içeren bir malzemedir. Organik atıklardan biyokömür elde etme işlemi, yüksek karbon içeriğine sahip malzemelerin, lignoselülozik biyokütlenin, alglerin, belediye katı atıklarının, kentsel organik atıkların ve hayvan atıklarının oksijen bakımından sınırlı bir ortamda termokimyasal dönüşümüyle oluşan katı ürünleri içerir.

Hammadde türlerinin fizikokimyasal özellikleri, biyokömür sentezi için hayati önem taşır. Yöntemler ve ilişkili işlem parametreleri (örneğin, sıcaklık, ısıtma hızı, pişirme süresi ve taşıyıcı gaz), biyokömürün özelliklerini değiştirebilir. Biyokömürün özellikleri, kullanılan hammadde ile yakından ilişkilidir. Hammadde içeriği, elde edilen biyokömürün sentezine yol açmaktadır.

Örneğin düşük sıcaklıkta sentezlenen biyokömürde daha yüksek oksijen, hidrojen ve azot içeriği görülebilir (Kumar A., 2021).



700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, kimyasal bağlar bozulmakta, büyük hidrokarbon molekülleri ise daha basit moleküllere parçalanmakta veya yeniden düzenlenmektedir. En yaygın biyokömür üretim yöntemi odun kömürü üretimidir. Biyokömür verimi, tepe sıcaklığı arttıkça azalır (Manyas ve ark., 2014); ancak daha yüksek sıcaklıklar daha etkili mikroyapı gelişimine yol açar. Biyokömürün kimyasal bileşimi, pH'ı, yüzey yükü, termal kararlılığı ve biyokömür gövdesindeki ağır metallerin kaderi de piroliz sıcaklığının fonksiyonlarıdır (Tan ve ark., 2014). Meyve çekirdekleri, şeker kamışı kabuğu ve fındık kabukları gibi tarımsal atıkların pirolizi ile düşük maliyetli biyokömür üretilmiştir (Zabaniotou ve Arkadaşları, 2008; Jaramillo ve ark., 2009).

Biyokömür elde etmek için genellikle tercih edilen termokimyasal dönüşüm süreçleri arasında piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon (HTC) ve torefaksiyon bulunmaktadır. Biyokömür elde etme işlemi, biyokütle üzerinde gerçekleştirilen termal dönüşüm ile gerçekleşir. Balat ve Arkadaşları tarafından 2009 yılında sunulan verilere göre, termokimyasal yöntemlerle elde edilen biyokömür verimleri açıklanmıştır. Biyokömürün üretim teknolojileri genellikle termal kimyasal proseslere dayanmaktadır ve bu prosesler arasında piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon göz ardı edilmiştir. Gazlaştırma işlemi kül oluşumuna yüksek düzeyde katkıda bulunurken, hidrotermal karbonizasyon ise sıvı yakıt içeren kömür üretmektedir.

Piroliz, esasen bitkilerin varoluşundan bu yana mevcut olan bir süreç olan termokimyasal bir prosedürdür. Petrol, kömür, doğalgaz ve odun kömürü gibi enerji kaynaklarının oluşumu, esasen piroliz adı verilen bir sürecin sonucudur. Petrolün çıkarılması ve yaygın olarak kullanılması ile bu süreç geri planda kalmıştır. Bununla birlikte, dünyada petrol sıkıntısının yaşanmaya başlamasıyla özellikle biyokütle pirolizine olan ilgi tekrar artmıştır. Endüstriyel ölçekte piroliz ve gazlaştırma, öncelikle kömürle başlamış ve evlerin ve sokakların aydınlatılmasında kullanılan etkin bir enerji kaynağı olmuştur.

En bilinen piroliz prosesi yavaş pirolizdir ve odun kömürü üretimiyle sonuçlanır; bu aynı zamanda de gazifikasyon olarak da bilinir. Yanma işleminden farklı olarak, piroliz hava emisyonlarına yol açmaz. Ayrıca ekonomik olarak uygulanabilir olması ve çevresel açıdan çekici olması için pirolizin optimize edilmesi gereklidir (Aljundi ve ark., 2008; Park ve ark., 2013; Zabaniotou ve ark., 2008). Genellikle odun kömürü üretimi sırasında oluşan gazlar atmosfere salınır. Bu süreçte gaz ürünleri (CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , N_2 gibi gazları içerir) oluşturulabilir (Norgate ve ark., 2012).

Piroliz işlemi sırasında biyokütlenin kimyasal bağları oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıkta termal olarak bozunur. Büyük hidrokarbon molekülleri daha basit moleküllere parçalanır veya düzenlenir. Hızlı piroliz 500°C civarında sıcaklıklarda ve basınç atmosfer basıncında, biyokütle oksijensiz veya çok az oksijen içeren ortamda 200°C civarında yavaş veya orta pirolize tabi tutulmaktadır. Bu termokimyasal hammadde dönüşümü sırasında, hammaddenin yapısındaki bağların kopması ya da zincir kırılmaları sonucunda organik madde bozunur ve katı, sıvı ve gaz

ürünlere dönüşür. Oluşan katı ürün biyokömürdür, sıvı ürün biyo-yag ve gaz ürünlerine ise sentez gazı denir (Turgut, 2020). Elde edilen ürünlerin cinsi ve miktarı, biyokütlenin türü, ısıtma hızı ve son sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır.

Piroliz, genelde üç ana aşamadan oluşan karmaşık bir termokimyasal süreçtir. İlk aşamada, biyokütle bünyesindeki su moleküllerinin $100-110^{\circ}\text{C}$ aralığında uzaklaştırılması sağlanır. Bu başlangıç aşaması, biyokütlenin kurutulurken termokimyasal dönüşüm için hazırlanmasını amaçlar. İkinci aşama, ön piroliz olarak adlandırılır ve sıcaklığın $100-300^{\circ}\text{C}$ aralığında yükselmesiyle birlikte biyoküttelede gözle görülür bir kütle kaybı meydana gelir. Bu aşamada bağ kırılmaları gerçekleşir ve düşük moleküler ağırlıklı gazlar, özellikle CO ve CO_2 , oluşmaya başlar. Üçüncü aşama ise esas piroliz işlemine tekabül eder ve sürecin yaklaşık 600°C 'de tamamlanmasıyla karakterizedir. Bu nihai aşamada biyokütle tamamen bozunarak katı (kömür benzeri karbonlu yapı), sıvı (biyoyakıt) ve gaz fazında (CO, CH_4 , H_2 , CO_2 gibi bileşenler) ürünlere ayrışır. Adıgüzel ve Demirci'nin 2016 tarihli çalışmasında belirtildiği üzere, bu süreçler pirolizin biyokütleden enerji üretimi ve kimyasal madde dönüşümü sağlamadaki yüksek verimliliğini gözler önüne sermektedir.

- Yavaş Piroliz

Torrefaksiyon, düşük sıcaklıkta piroliz anlamına gelir. Bu yöntem, biyokütle pirolizinden çeşitli organik asitlerin üretilebileceği bir tekniktir (Chen, Y., & Chen, B., (2015). Genellikle, bu işlem biyokütle örneklerinden uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması ve hazırlık amacıyla piroliz öncesi uygulanır.

- Hızlı Piroliz

Biyokütle hızlı piroliz ile yüksek sıcaklıkta ve akışkan yataklı reaktörlerde etkili bir şekilde gazlaştırılır. Elde edilen gaz, hızla uzaklaştırılır ve ardından soğutulur. Soğuyan gaz yoğunlaşarak katran benzeri bir sıvıya dönüşür. Bu sıvı, fenol ve furfural türevleri bakımından zengindir. Daha fazla sıvı ürün elde etmek amacıyla hızlı piroliz tercih edilen bir proses yöntemidir. Sıvı ürün, fenol ve furfural türevleri bakımından oldukça zengindir (Zellagui ve ark., 2016).

Çizelge 1.1. Yavaş piroliz ve hızlı piroliz üretimde kullanılan süreçler (Balat Vd. 2009).

PROSES	SICAKLIK(°C)	ISITMA HIZI(°C/dk)	BEKLEME SÜRESİ	BİYOKÖMÜR VERİMİ
YAVAŞ PİROLİZ	400	Çok yavaş (<10)	Saat-gün	35
HIZLI PİROLİZ	500	Çok hızlı (>50)	Saat-dakika	10-15

Biyokömür, tarım ve kent atıklarının termokimyasal dönüşümüyle elde edilen katı bir materyaldir ve yüksek karbon içeriğiyle bilinir (Taşkın, 2022). Biochar'ın önemli uygulamaları arasında toprak iyileştirmesi, bitki gübresi olarak kullanılması, toprakta karbon depolanması, agrokimyasalların tutulmasıyla toprak verimliliğinin artması, iklim değişikliğinin etkilerinin azaltılması (CO₂ ve CH₄ salınımının azaltılması), atık yönetimiyle çevre kirliliğinin azaltılması, malzeme akışı yönetimi maliyetlerinin düşürülmesi ve enerji üretimi gibi motivasyonlar bulunmaktadır (Lorenz ve Lal 2014). Son yıllarda, biyokömürlerin topraktan ve atık sulardan organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla yapılan araştırmalar da önem kazanmıştır (Tan ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2013).

Sulardaki ağır metaller ve organik kirleticiler insan sağlığını olumsuz etkilemenin yanı sıra çevreyi kirletir ve sucul yaşamı da olumsuz etkiler. Bu tür kirlilikler, genellikle insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkar ve biyokömür kullanılarak giderilebilir (Han ve ark., 2016; Jung ve ark., 2015; Ding ve ark., 2016; Ding ve ark., 2015). Biyokömürün gözenekliliği ve yüzeydeki fonksiyonel grupları, toprak ve suyun ağır metalleri ile fenolik bileşiklerini uzaklaştırmak için uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir. Aktif kömürün bir türü olan biyokömür, yerel kaynakların değerlendirilmesi ve düşük maliyetlerle üretilebilmesi gibi avantajlar sağlayarak aktif karbonun kullanıldığı alanlarda tercih edilmektedir (Alhashimi ve Aktas, 2017; Ahmed Et Al., 2016).

Organik bileşikler, pestisitler, uçucu bileşikler, klor ve belirli metaller gibi atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında en etkili ve yaygın kullanılan yöntem, biyokömürün kullanımıdır. Bu tür kirlilikler, genellikle insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkar ve biyokömür kullanılarak giderilebilir (Han ve ark., 2016; Jung ve ark., 2015; Ding ve ark., 2016; Ding ve ark., 2015). Ayrıca, biyokömür aktif bölgesi ile etkileşime giren kirleticileri adsorbe ederek suyun kokusunu ve klorunu giderirken suyun tat ve kalitesini artırır (Narzari, 2015).

Bu çalışma, zeytin çekirdeğinin düşük maliyetli bir biyolojik atık malzemesi ve etkili bir adsorban olarak kullanımına odaklanmaktadır, çünkü biyokömür olarak kullanılabilirliği nedeniyle çeşitli deneysel ortamlarda atık sulardan boyar maddelerin (metilen mavisi) giderilmesi için bir toplu adsorpsiyon sistemi sağlayabilir (Alardhi S. M.ve Salih H. G., 2023).

Zeytin çekirdeği, hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşan bir lignoselülozik malzeme olup biyokömür üretimine uygundur (Obregón-Valencia ve Sun-Kou, 2014). Elde edilen biyokömürün yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve dayanıklılığı, gelecekteki çevre koruma çalışmalarında kullanılabilme potansiyeli sunmaktadır (Yakout ve Sharaf El-Deen, 2012). Ayrıca zeytin çekirdeğinin, yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürülerek atık sulardan boyar maddelerin giderilmesine olanak sağlayacağı belirtilmektedir (Akyıldız, 2007).

1.6. Boyar Maddeler

Boya maddeleri, bazı ortamlarda çözünerek birlikte işlem gördükleri malzemelere renk katan kimyasal bileşiklerdir. İki tür boya maddesi bulunmaktadır: sentetik ve doğal boya maddeleri. Bugünlerde genellikle sentetik boya maddeleri tercih edilmektedir. Bir bileşikte (400-700) dalga boyunda absorpsiyon için çift bağların bulunması gerektiği elektronların kolayca etkin hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Günümüzde kullanılan sentetik boya maddelerinin çoğunda benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik halkalar içeren moleküller bulunmaktadır. Mor ötesi ışınları (UV) absorbe ederek etkin hale getirebilen bu halkalar tek başlarına renksiz olarak görünürler. Boya maddeleri genellikle kromofor ve fonksiyonel grup olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Renk oluşturmak için kromofor bileşeni önemlidir çünkü tek veya çift bağ içerebilir ve bu bağlar ışığı absorbe ederek boyanın canlı rengini sağlar. (Karakaş G., 2017) Boya maddeleri bu şekilde sınıflandırılır:

- Bazik boyar maddeler
- Asit boyar maddeler
- Substantif boyar maddeler
- Morban boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Küpe boyar maddeler
- İnkişaf boyar maddeler
- Metal kompleks boyar maddeler
- Dispersiyon boyar maddeler
- Pigment boyar maddeler

Asit boyalar, tersi moleküllerde bazik grupları içeren ve asidik grupları içeren elyafları boyamak için kullanılan boya maddelerdir. Genellikle kuarterner amonyum yapısında bir grup bulunur ve bu nedenle katyonik boyar maddeler olarak da bilinirler. N veya S atomu içerirler ve anyonik grup içeren liflere yapısından dolayı bağlanırlar. Asit boyar maddelerin genel formülleri $Bm^{-}SO_3^{-}Na^{+}$ şeklindedir ve birden fazla sülfonik asit grubu (SO_3H) veya karboksilik asit grubu

(COOH) içerebilir. Kimyasal bakımdan, bu boyar maddeler anyonik boyar madde grubuna aittir (Karakaş G., 2017).

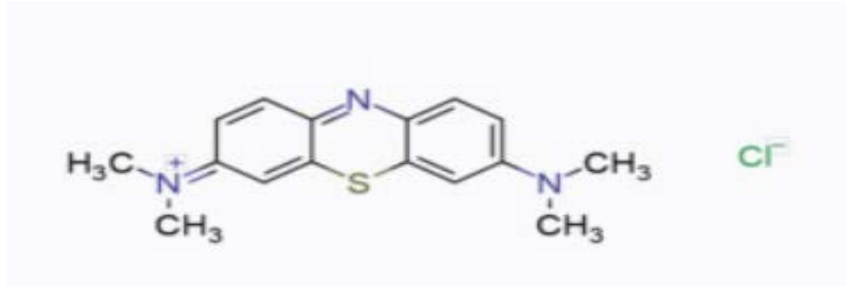
Dünya nüfusunun giderek artması ile teknolojinin ve sanayileşmenin hızla gelişmesi çevre kirliliğini artırmaktadır. Özellikle tekstil atıkları, çevre kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Sanayi kuruluşlarının atıkları arasında tehlikeli birçok boya maddesi, çevreye zarar vermeden doğrudan boşaltılabilmektedir. Uz ilerlemesiyle birlikte, fabrika atıkları ve suda çözünen boyar maddelerin uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılacak malzemenin arayışı hızla devam etmektedir (Karakaş G., 2017). Bu bağlamda, bu çalışmada adsorbat olarak metilen mavisi seçilmiştir.

Çizelge 1.2 Metilen Mavisi'nin Fiziksel Özellikleri (Wang, S., & Zhu, Z. H., 2005).

Kimyasal Formül	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Molekül Ağırlığı	319,85 g/mol
Çözünürlük	Su ortamında iyi çözünür.
Renk	Parlak mavi
Toksosite	Yüksek dozlarda sucul organizmalar üzerinde toksik etkiler yapar.

Metilen mavisi (3,7-dimetilamino fenazoniyum klorür) adı verilen bileşik, su (4 g/l), etanol ve kloroformda kolayca çözünen ve yüksek oranda su emen koyu mavi bir boya maddesidir. Bu bileşik, difteri bakteri hücreleri ile sinir dokusunu boyamak için kullanılabileceği gibi, pamuğun saf mavi rengine boyanması amacıyla da kullanılır. Metilen mavisi, zayıf bir antiseptik özelliğine sahiptir ancak diğer antiseptik karışımlarla birlikte kullanıldığında oldukça etkilidir. Ayrıca metilen mavisi, redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözülmüş O₂ tespitinde titrant veya indikatör olarak kullanılmaktadır (Yasar ve Özcan, 2004).

Bilinen Metilen mavisinin kükürtlü boyalar sınıfına ait olduğu bilinirken aynı zamanda bazik veya katyonik boyalar sınıfında yer aldığı bilinmektedir. Diğer tüm boyalar arasında en sık tercih edilen boya, renklendirme için metilen mavisidir. Genellikle pamuk, yün ve ipek boyama için kullanılır ve çeşitli biyolojik kullanım alanları bulunmaktadır. Metilen mavisi, sulu çözeltide metilen mavisi katyonuna ve klorür iyonuna ayrışır (Berrios M., Martin M. A., Martin A., 2012). Özellikle tekstil sektöründe kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine sıkça rastlanmaktadır. Ancak, metilen mavisinin insanlar üzerinde çeşitli zararlı etkilere sahip olabileceği göz önüne alındığında, onu atık sulardan uzaklaştırmak son derece önemlidir (Karakaş G., 2017).



Şekil 1.1 Metilen Mavisi'nin molekül yapısı (Serkan BAYAR, 2018).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapılan araştırmalar, biyokömür ve aktif karbon gibi malzemelerin metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorbe edilmesinde önemli bir etki yarattığını ortaya koymuş ve bu malzemelerin atık su arıtma süreçlerinde büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Lua ve Guo (2001), farklı biyokömür türlerinin piroliz yöntemiyle elde edilmesinin metilen mavisini (MB) adsorpsiyonu üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Araştırma, biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitelerinin 60 ile 120 mg/g arasında değiştiğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, biyokömürlerin çeşitli adsorpsiyon uygulamaları için geniş bir potansiyel sunduğunu ve farklı biyokömür türlerinin metilen mavisini gibi boyaların uzaklaştırılmasında etkili bir çözüm olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

El Qada ve ark. (2008), buharla aktive edilmiş bitümlü kömürden elde edilen aktif karbonun, sulu çözeltilerden metilen mavisini (MM) boyasını etkili bir şekilde uzaklaştırabilen güçlü bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon süreci, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve en iyi uyumun yalancı ikinci derece kinetik modelle sağlandığı belirlenmiştir. Langmuir modeli, tek tabaka üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirleme açısından daha üstün bir uyum sergilemiş ve deneysel verilere iyi derecede uygunluk göstermiştir.

Araştırma kapsamında, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç MM konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, temas süresindeki artışın MM giderimini artırarak sistemi dengeye ulaştırdığını ortaya koymuştur. Ayrıca, yüksek sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini artırdığı ve sürecin endotermik bir yapıya sahip olduğunu kanıtladığı saptanmıştır. Başlangıç MM konsantrasyonunun yükselmesinin adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açtığı gözlemlenirken, aktif karbon yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla birlikte verimde düşüş meydana gelmiştir.

Ateş ve Oymak (2009), hurma meyvesi kabuğu ve çekirdeğinden elde edilen biyokömürlerin sulu çözeltilerden metilen mavisini (MM) giderimindeki etkinliğini araştırmış ve bu malzemelerin adsorpsiyon performanslarını çeşitli işlem parametreleri bağlamında değerlendirmiştir. Çalışmada, çözeltinin başlangıç pH değeri, metilen mavisini konsantrasyonu, temas süresi ve işlem sıcaklığı gibi kritik faktörler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Kinetik analizler sonucunda, adsorpsiyon sürecinin en iyi şekilde yalancı ikinci derece kinetik modeli ile açıklanabildiği tespit edilmiştir. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirtilmiş ve bu modele göre materyalin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 303 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Temkin izoterm modeli, hurma meyvesi kabuğu ile metilen mavisini arasındaki etkileşimlerin ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarına dayandığını ortaya koymuştur. Ancak piroliz işlemi yoluyla modifiye edilen hurma meyvesi kabuğunun,

karboksil ve hidroksil grupları gibi fonksiyonel grupların kaybına bağı olarak daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğı ifade edilmiştir.

Hurma meyvesi kabuğunun nötr pH koşullarında yüksek bir biyosorpsiyon kapasitesi sergilemesi, bu materyalin katyonik boyaların gideriminde etkili bir biyosorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bunun yanı sıra, hurma meyvesi kabuğunun musluk suyu, deniz suyu ve nehir suyu gibi farklı su matrislerinden metilen mavisini etkin bir biçimde uzaklaştırabilme yeteneğı, su arıtımı alanında geniş bir uygulama potansiyeli sunduğunu vurgulamaktadır.

Sivaraj, Namasivayam ve Kadirvelu (2021), biyokütle kaynaklı aktivasyon süreçlerinden geçirilen biyokömürün metilen mavisini (MB) boyasını sulu çözeltilerden yüksek verimle adsorbe edebildiğı ortaya konulmuştur. Çalışmada biyokömürün üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları (örneğin tarımsal atıklar, bitki kalıntıları veya meyve kabukları) tam olarak belirtilmemiş olsa da elde edilen bulgular biyokömürün farklı biyokütle kaynaklarından üretilebilme esnekliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Kinetik analizler, adsorpsiyon sürecinin temel olarak kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) mekanizmalarıyla gerçekleştiğini ve psödo-ikinci derece kinetik model ile en iyi şekilde tanımlandığını ortaya koymuştur. Denge verileri, adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiş; bu durum biyokömürün homojen yüzeyinde adsorpsiyonun tek katmanlı olarak gerçekleştiğini ve maksimum kapasitenin 303 mg/g olduğunu doğrulamıştır.

Termodinamik analizler ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik bir nitelik taşıdığını kanıtlamış; süreçte sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Negatif Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ve pozitif entalpi değişimi (ΔH°) değerleri, bu sonuçları destekleyerek ileri sürülen mekanizmaların geçerliliğini pekiştirmiştir.

Al-Ghouti ve Al-Absi (2020), biyokütle materyallerinin yeniden kullanım olanaklarını incelemek amacıyla zeytin çekirdeklerinin metilen mavisini (MM) adsorpsiyonu üzerindeki etkinliği değerlendirilmiştir. Çalışma, siyah ve yeşil zeytin çekirdeklerinin adsorpsiyon kapasitelerini farklı deneysel parametreler (pH, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve tanecik boyutu) altında karşılaştırmalı olarak analiz etmiştir.

Araştırmada her iki adsorbanın da en yüksek giderim verimlerini pH 10 ve 45 °C sıcaklık koşullarında sergilediğı belirlenmiştir. Yeşil zeytin çekirdekleri özellikle daha yüksek MB konsantrasyonlarında üstün performans göstermiş ve 400 ppm'lik başlangıç konsantrasyonunda %93,5 giderim verimine ulaşırken, siyah zeytin çekirdekleri bu koşullarda %47,5 giderim verimi ile sınırlı kalmıştır. Bunun yanı sıra, 45 °C sıcaklıkta geniş bir konsantrasyon aralığında (50-1000 ppm) MM adsorpsiyonunda dikkate değer bir artış gözlemlenmiştir ($P < 0,05$).

Adsorpsiyon mekanizmalarını daha iyi anlamak için Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Analizler, yeşil zeytin çekirdeklerinin Temkin izoterm modeliyle yüksek bir uyum sergilediğini, siyah zeytin çekirdeklerinin ise Langmuir modeliyle daha iyi örtüştüğünü göstermiştir. Termodinamik değerlendirmeler, MM'nin zeytin çekirdeklerine adsorpsiyonunun endotermik, kendiliğinden ve tercih edilir bir süreç olduğunu ortaya koymuştur.

Al-Ghouti ve Dib (2020), tarım atıkları kullanılarak düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesine dair kapsamlı bir çalışma yapmış ve sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) boyasının gideriminde siyah ve yeşil nano zeytin taşlarının (NOS) potansiyelini detaylı şekilde incelemiştir. Araştırmada, adsorbanların yapısal homojenliği ve adsorpsiyon sürecinin termodinamik özellikleri titizlikle değerlendirilmiştir. Ayrıca MM'nin başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi önemli operasyonel parametreler sistematik bir yaklaşımla analiz edilmiştir.

Çalışmanın sonuçları, nano zeytin taşlarının asidik nitelikler taşıdığını, ancak en yüksek giderim verimliliğinin (%71) pH 10 seviyesinde elde edildiğini göstermiştir. Termodinamik incelemeler, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik (negatif ΔH°) ve kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu (negatif ΔG°) doğrulamıştır. İzoterm modellemeleri, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline mükemmel düzeyde uyum sağladığını ortaya koymuş ve yeşil nano zeytin taşlarında %99,5 korelasyon katsayısı ile bu uyumun daha belirgin olduğunu göstermiştir.

FTIR analizleri, adsorbanların yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların adsorpsiyon mekanizmasında kilit rol oynadığını vurgularken, SEM görüntülemeleri ise malzemelerin çok sayıda küresel boşluk içeren gözenekli bir yapı sergilediğini ortaya koymuştur.

Alardhi ve ark. (2023), kimyasal aktivasyon ve nanopartikül yüzey modifikasyonlarıyla üretilen adsorbanların yalnızca yüksek maliyetli olmadığı, aynı zamanda insan sağlığı ve çevre üzerinde çeşitli riskler taşıyabileceği vurgulanmıştır. Bu durum, atık biyokütle malzemelerinin sürdürülebilir bir alternatif olarak adsorban kullanımına yönelik ilgiyi artırmıştır. Zeytin çekirdeği ise atık bir yan ürün olarak, sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) boyasını uzaklaştırmada ekonomik ve etkili bir adsorban olarak öne çıkmaktadır.

Çalışmada, toplu adsorpsiyon deneyleriyle zeytin çekirdeğinin MM giderim kapasitesi değerlendirilmiş ve çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 20 ppm MM içeren bir çözeltide 0,2 g zeytin çekirdeği kullanılarak 90 dakika süresince %93,65 oranında optimal boya giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, zeytin çekirdeğinin yeniden kullanım potansiyeli beş adsorpsiyon döngüsü boyunca test edilmiş ve sırasıyla %91, %85, %80 ve %78 giderim verimlilikleri ile oldukça başarılı bir performans göstermiştir.

Kinetik analizler sonucunda, adsorpsiyon sürecini en iyi açıklayan modelin psödo ikinci derece kinetik modeli olduğu tespit edilmiş, buna ek olarak Elovich modelinin de yüksek korelasyon katsayılarıyla ($R^2 = 1,0$ ve $0,935$) iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. Yüzey adsorpsiyon parametreleri ise parçacık içi difüzyon ile Bangham ve Burt gibi kütle transfer modelleri çerçevesinde hesaplanmıştır. Termodinamik analizler ise MB'nin zeytin çekirdeğine adsorpsiyonunun hem endotermik hem de kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu ortaya koymuştur.

Boysan ve ark. (2019), zeytin çekirdeklerinin sulu çözeltilerdeki metilen mavisi boyasını adsorbe etme kapasitesi incelenmiştir. Araştırmada, zeytin çekirdekleri önce temizlenip kurutulmuş, ardından ince bir toz hâline getirilmiştir. Deneysel süreçte, çözeltinin pH seviyesi, kullanılan adsorban miktarı, başlangıçtaki boya konsantrasyonu ve temas süresi gibi çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, optimum adsorpsiyon pH değeri 7 olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında %92,6'lık bir adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Temas süresi açısından yapılan analizlerde, en iyi verim 60 dakikada elde edilmiş ve bu sürede adsorpsiyon oranı %95,03 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, optimum adsorban miktarının 0,1 gram olduğu tespit edilmiş ve bu miktarla %89,61'lik bir verim yakalanmıştır.

Deney sonuçları, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri doğrultusunda değerlendirildiğinde, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu bulunmuştur. Kinetik analizler ise metilen mavisinin zeytin çekirdeği tarafından adsorpsiyonunun psödo ikinci derece kinetik modele uyum gösterdiğini ortaya koymuştur.

Dosoretz ve ark. (2017), ticari aktif karbon (CAC) ile biyokömürün, sudaki ağır metallerin giderimi için yaygın olarak kullanılan adsorbanlar olduğu ancak üretimlerinin yüksek maliyetli olabileceği vurgulanmıştır. Araştırma, bu soruna alternatif bir yaklaşım sunarak zeytin çekirdeği katı atıklarının, ağır metal arıtımında, ticari aktif karbondan bile daha etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Çalışmada kullanılan zeytin çekirdeği numuneleri iki hafta boyunca gölgede kurutulmuş ve oda sıcaklığında plastik torbalarda muhafaza edilmiştir.

Biyokömür üretimi esnasında piroliz sıcaklığının verim üzerinde belirleyici bir rol oynadığı tespit edilmiş olup, giderim kapasitesinin zeytin çeşidine ve uygulanan işleme yöntemine bağlı olarak farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Araştırmada, Picual ve Sourı olmak üzere iki farklı zeytin çeşidinden elde edilen katı atıklar, iki farklı yağ çıkarma yöntemi (iki fazlı ve üç fazlı) kullanılarak ve iki farklı piroliz sıcaklığında (350 ve 450 °C) biyokömüre dönüştürülmüştür. Üretilen biyokömürlerin verimi başlangıç biyokütlesinin %24 ile %35'i arasında değişiklik gösterirken, yüzey alanları $1,65$ ile $8,12$ m²/g arasında ölçülmüştür. Buna karşın, ticari aktif karbonun yüzey alanının 1100 m²/g gibi oldukça yüksek bir değere sahip olduğu kaydedilmiştir.

Araştırma bulguları, özellikle iki fazlı yağ çıkarma yöntemiyle ve 350 °C piroliz sıcaklığında üretilen Picual kalıntılarından elde edilen biyokömürün, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} gibi ağır metallerin gideriminde en yüksek toplam kapasiteye ulaştığını ve %85'in üzerinde giderim verimliliği sağladığını göstermiştir. Bu sonuçlar, ağır metal giderim kapasitesinin yalnızca yüzey alanıyla ilişkilendirilmesinin yeterli olmadığını ortaya koymuştur. FTIR analizleri ise üretilen biyokömürlerin farklı fonksiyonel gruplar içerdiğini ve bu grupların adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki önemli etkilerini açıklamada kritik bir role sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bunun yanı sıra, çalışmada ağır metal giderim kapasitesinin Metilen Mavisi ya da Langmuir modellerinden türetilen yüzey alanı ölçümleri ile güvenilir bir şekilde ilişkilendirilemeyeceği vurgulanmış ve biyokömür üretimi ile adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bu bulgular, zeytin çekirdeği atıklarının düşük maliyetli ve çevre dostu bir biyosorbent kaynağı olarak kullanım potansiyelini öne çıkarmakta ve geniş çaplı uygulamalar için umut vaat etmektedir.

Abid ve ark. (2022), zeytinyağı değirmeni atık suyunun biyokömüre dönüştürülmesi yoluyla zeytinyağı üretiminin çevresel sürdürülebilirliğini artırmayı hedefleyen yenilikçi bir atık yönetim yaklaşımını ortaya koymaktadır. Biyokömür, atık sudaki polifenollerini hem geri kazanmak hem de uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan başlangıç analizleri, ham zeytinyağı atık suyunun asidik bir pH seviyesine ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur. Atık suyun biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİs) 7,75 g/L, kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) ise 68,35 g/L olduğu belirlenmiş ve BOİs'nin KOİ'ye oranla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek miktarda toplam askıda katı içeriği bulunan örnekler, detaylı analizlerden önce askıda katıların giderilmesi için 6000 rpm hızında ve 10 dakika boyunca Universal 320 R santrifüj cihazında işlenmiştir. Çalışmada işlem parametrelerini optimize etmek amacıyla Tepki Yüzey Metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. Varyans analizleri, adsorpsiyon verimliliği üzerinde en büyük etkiye sahip faktörlerin pH, adsorban dozu, piroliz sıcaklığı ve polifenol yüklemesi olduğunu göstermiştir. pH'nin adsorpsiyon sürecinde özellikle anlamlı bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır ($p < 0,05$).

Buharlaştırma havuzlarından elde edilen zeytinyağı bazlı maddeler, biyokömür üretimi için kontrollü piroliz işlemlerine tabi tutulmuştur. Araştırma bulgularına göre, piroliz sıcaklığının 450 °C'den 650 °C'ye çıkarılması biyokömürün mezogözenek yapısında önemli bir iyileşme sağlamıştır. Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi ise polifenollerin 30 °C'de maksimum 140,47 mg/g kapasiteyle adsorbe edildiğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, doğrusal olmayan Freundlich izoterm modeliyle yüksek bir uyum sergileyerek ($R^2 = 0,9911$) teorik analizlerin doğruluğunu desteklemiştir.

Zeytinyağı değirmeni atık suyunun hidroksitirozol gibi doğal antioksidanlar açısından zengin olduğu ve bu bileşenlerin biyokömür üzerinde güçlü bir adsorpsiyon eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Araştırma, hidroksitirozolün biyokömür yardımıyla etkin şekilde geri kazanılabileceğini kanıtlamıştır. Arıtma sürecinin ardından saflaştırılmış zeytinyağı atık suyunun çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyeli kazandığı vurgulanmıştır. Çalışma, çevre dostu atık yönetim stratejileri geliştirme konusunda önemli bir katkı sağlayarak kaynak geri kazanımı ve sürdürülebilirlik açısından yol gösterici niteliktedir.

Ben Amar M., Walha K. ve Salvadó V. (2020), karboksilik fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş öğütülmüş zeytin çekirdeklerinin, sulu ortamda ağır metallerin giderimi için etkili bir çözüm sunduğunu ortaya koymuştur. Araştırma, bu biyosorbentin bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) gibi katyonlar ve krom (Cr) gibi anyonlar üzerinde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon süreçlerini daha iyi anlamak için hem tekil hem de çoklu metal sistemlerinde termodinamik ve kinetik analizler gerçekleştirilmiş, bu süreçler parti denge izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir.

Biyosorbentin karakterizasyonu; element analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi yöntemlerle yapılmıştır. Çalışmada, temas süresi, pH, adsorban miktarı ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin sorpsiyon üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiştir. Elde edilen denge verileri, farklı adsorpsiyon izoterm modelleriyle değerlendirilmiş ve Langmuir modeli, Cu (II), Cd (II) ve Pb (II) için sırasıyla 0,557, 0,300 ve 0,581 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile en uyumlu sonuçları vermiştir. Cr (VI) için ise Temkin izoterm modeli, 2,34 mg/g maksimum kapasite ile en iyi uyumu sağlamıştır.

Kinetik analizler, adsorpsiyon süreçlerini psödo-ikinci dereceden modelin başarılı bir şekilde açıkladığını ve adsorpsiyon hız sabitlerinin belirlenmesine olanak tanıdığını ortaya koymuştur. Cd (II), en yüksek kinetik sabite sahipken, bunu sırasıyla Cu (II), Cr (VI) ve Pb (II) izlemiştir. Pb (II)'nin, daha yüksek elektronegatiflik ve iyonik yarıçap özellikleri nedeniyle zeytin çekirdeklerinde en yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir; Cu (II) ve Cd (II) ise daha düşük potansiyeller sergilemiştir. Cr (VI)'nın optimal adsorpsiyonunun asidik pH koşullarında gerçekleştiği ve bu durumun iyon değişim mekanizmasını işaret ettiği tespit edilmiştir.

Parlayıcı ve Aras (2024), ceviz ve zeytin ağacı atıklarının kitosanla immobilize edilmesi yoluyla çevre dostu ve sürdürülebilir manyetik biyokompozit adsorbanlar geliştirmiştir. Bu çalışmada, ceviz ağacı bazlı manyetik biyokompozit (m-WCH) ve zeytin ağacı bazlı manyetik biyokompozit (m-OCH) kullanılarak Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci, pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenlerin etkilerini değerlendirmek amacıyla detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

Deneysel sonuçlar, adsorpsiyon için en uygun pH değerinin 6 olduğunu ve maksimum adsorpsiyon verimi için gerekli adsorban dozunun 6 g/L olarak belirlendiğini göstermiştir. Her iki adsorbanın kinetik analizleri, psödo-ikinci derece kinetik modeli ile güçlü bir uyum sergilemiş ve kinetik model uyum katsayıları (R^2) bu modeli desteklemiştir. Bu bulgular, adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edildiğini ve adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki aktif alanlarla ilişkili olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon izoterm analizleri, Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini ve adsorban yüzeyinde tek tabakalı bir adsorpsiyon mekanizmasının etkili olduğunu ortaya koymuştur. Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri m-WCH için 85,47 mg/g, m-OCH için ise 53,48 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ceviz ağacı bazlı biyokompozitin, zeytin ağacı bazlı biyokompozite kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Singh ve ark. (2020), Ginkgo biloba yapraklarından elde edilen bir sorbent kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılmasını kapsamlı bir şekilde incelemiş ve bu süreçte çeşitli faktörlerin etkilerini değerlendirmiştir. Araştırma, kinetik, denge ve termodinamik analizler içeren detaylı bir metodolojiyle gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçlar, temas süresi (0-150 dak), sorbent dozajı (0,5-3,0 g/L), pH seviyeleri (2-11), sıcaklık (30-50 °C), başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu (10-30 mg/L) ve parçacık boyutu (177 µm-590 µm) gibi faktörler incelenmiştir. Elde edilen bulgular, adsorpsiyon sürecinin pH, sıcaklık, sorbent miktarı ve partikül boyutu gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir.

Araştırmanın sonuçlarına göre, pH 5,5'in üzerinde boya giderim oranı %98'in üzerine çıkmıştır. Bu durum, metilen mavisinin alkalik koşullarda daha etkili bir şekilde adsorbe edildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, daha küçük parçacık boyutlarının (170 µm) sorpsiyon kapasitesini artırdığı belirlenmiştir. Bu sonuç, daha küçük partiküllerin daha yüksek yüzey alanı sunarak adsorpsiyon verimliliğini artırdığı görüşünü desteklemektedir.

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi de detaylı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça yükseldiği tespit edilmiştir. Bu bulgu, sürecin endotermik bir doğaya sahip olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda moleküler hareketliliğin artmasıyla sorbent yüzeyi ile metilen mavisi molekülleri arasındaki etkileşimlerin kolaylaştığını göstermektedir.

Francisco José Sánchez-Borrego ve ark. (2022), zeytin çekirdeklerinin piroliz yöntemiyle işlenmesi üzerine kapsamlı bir araştırma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, zeytin çekirdeklerinden biyokömür ve biyo-yağ üretimi süreçleri ele alınmış, ayrıca sülfürik asit (H_2SO_4) ile ön işlem uygulamasının bu süreçler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Piroliz işlemleri, 400-600 °C sıcaklık aralığında, farklı ısıtma hızlarında ve çeşitli gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçlar, maksimum biyokömür veriminin 400 °C sıcaklıkta, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 50 mL/dk argon gazı akışı altında elde edildiğini göstermiştir. Bu koşullarda, zeytin çekirdeklerinden elde edilen biyokömür yüksek karbon içeriği ve uygun fizikokimyasal özellikler sergilemiştir. Sülfürik asit ile işlem görmüş numunelerin performansı da detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Özellikle, sülfürik asitle işlenen zeytin çekirdeklerinden elde edilen ürünlerin kimyasal bileşiminde dikkat çekici farklılıklar gözlemlenmiştir.

600 °C sıcaklıkta sülfürik asit ile işlem gören zeytin çekirdeklerinden, levoglukosenon ve katekol gibi yüksek katma değerli kimyasal bileşiklerin üretildiği belirlenmiştir. Bu bileşikler, farmasötik, kozmetik ve kimya sanayisinde geniş bir kullanım alanına sahip oldukları için biyorafineri süreçleri açısından önemli bir potansiyel taşımaktadır. Ayrıca, sülfürik asitle işlenmiş zeytin çekirdeklerinden üretilen biyo-yagların daha yüksek katma değerli ürünler içerdiği tespit edilmiştir.

Çalışmada, zeytin çekirdeklerinden elde edilen biyokömürün katalitik özellikleri de araştırılmıştır. Özellikle, biyokömürün oleik asidin esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması, %96,2 gibi yüksek bir esterleşme verimi sağlamıştır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Adana İli'nde faaliyet gösteren zeytinyağı üretimi yapılan bir işletmede atık olarak ortaya çıkan zeytin çekirdeği granülleri biyokömür eldesinde ham madde olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Çalışmada Kullanılan Atık Zeytin Çekirdeği Granülleri

Çalışmada metilen mavisi adsorpsiyonu için sentetik metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti için AFG Bioscience marka metilen mavisi boyası ve distile su kullanılmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Zeytin Çekirdekleri

Bu çalışmada adsorban materyal olarak zeytin çekirdeği tercih edilmiştir. Kullanılan zeytin çekirdekleri, 0,6 ila 1,4 μm arasında değişen granül boyutlarında hazırlanmıştır. Tamamen doğal ve çevre dostu bir malzeme olan zeytin çekirdekleri, sürdürülebilir uygulamalar için uygun bir seçenek sunmaktadır.

Yüksek lif içeriği, bu malzemeyi özellikle kompozit üretimi ve adsorpsiyon çalışmaları gibi çeşitli alanlarda oldukça işlevsel hale getirmektedir. Granüllerin gözenekli yapısı, su ve diğer sıvıların emilimi için ideal bir ortam oluşturur. Bunun yanı sıra, zeytin çekirdeklerinin yanmaya karşı direnç göstermesi, yangın güvenliği bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Atık bir malzeme olması sebebiyle düşük maliyetli bir seçenek sunan zeytin çekirdekleri, su arıtma ve atık su yönetimi gibi alanlarda gelecek vadede bir adsorban olarak öne çıkmaktadır. Sahip olduğu bu özelliklerle hem ekonomik hem de ekolojik açıdan sürdürülebilir çözümler sunmayı vadetmektedir.

3.1.2. Metilen Mavisi

Metilen mavisi, AFG Bioscience'ın ürün portföyü içinde öne çıkan ve çok yönlü uygulama potansiyeliyle dikkat çeken kimyasal bir bileşendir. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan bu bileşik, 319,85 g/mol olarak hesaplanan moleküler ağırlığa sahiptir ve kendine özgü yoğun mavi-yeşil rengiyle ayırt edilir. Katı hâlde toz veya kristal formunda bulunabilen metilen mavisi, biyolojik boyamalar, mikrobiyoloji çalışmaları, su arıtma süreçleri, tekstil sanayisi ve kimyasal analiz gibi geniş kapsamlı uygulamalara hizmet etmektedir. Bu çalışmada, metilen mavisinin söz konusu esnek kullanım alanlarından yararlanılarak tercih edilmesi esas alınmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Analitik Metotlar

Bu çalışmada, deneylerin büyük bir hassasiyetle yürütülmesi ve güvenilir veriler elde edilmesi amacıyla kullanılan cihazlar titizlikle seçilmiş ve özenle uygulanmıştır. Araştırma sürecinde tercih edilen cihazlar ve bunların markaları aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur:

- Analitik Teraziler: Deneylerde biyokütle ve kimyasalların hassas bir şekilde ölçülmesi amacıyla Ohaus model analitik terazi tercih edilmiştir. Cihaz, üstün hassasiyet ve yüksek doğruluk kapasitesiyle dikkat çekmektedir.
- Karıştırıcı: Çözeltilerin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak amacıyla Velp Multistirrer 15 model çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu cihaz, birden fazla çözeltinin aynı anda karıştırılmasını mümkün kılarak pratik ve verimli bir çözüm sunmaktadır.
- Spektrofotometre: Metilen mavisi konsantrasyonlarının titizlikle analiz edilmesi amacıyla Thermo Scientific HACH DR 6000 UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Söz konusu cihaz, geniş bir dalga boyu aralığında çalışma kapasitesine sahip olup, yüksek hassasiyet ve doğrulukla ölçüm gerçekleştirebilme yeteneği sunmaktadır.
- Piroliz Fırını: Biyokömür üretim süreçlerinde kullanılan piroliz işlemleri, sabit sıcaklıkta çalışan Carbolite Gero NÜVE FN 500 model fırın yardımıyla gerçekleştirilmiştir.
- Etüv, numunelerin kurutulması ve sıcaklık kontrollü işlemler için Protherm PLF 110/6 modeliyle tercih edilmiştir. Geniş sıcaklık aralığı ve homojen ısı dağılımı özellikleri sayesinde cihaz, deneyler sırasında üstün bir performans sergilemiştir.

Bu cihazlar, deneysel çalışmalarda üstün hassasiyet ve güvenilirlik sağlayarak elde edilen sonuçların doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde iyileştirmiştir.

3.2.2. Deneysel Metotlar

3.2.2.1 Atık Zeytin Çekirdeğinin Özellikleri

Sabit tartıya getirilen krozenin içine, kül tayini için hazırlanan numuneden yaklaşık 5 gram konuldu. Kroze, kapağı kapalı bir şekilde 550-600 °C'ye ayarlanmış bir fırına yerleştirildi. Fırında tam olarak 4 saat bekletildi. Kroze, çıkarıldıktan sonra bir desikatörde soğutuldu ve yeniden tartılarak oluşan ağırlık kaybı kaydedildi. Elde edilen ağırlık kaybı verileri kullanılarak kül miktarı hesaplandı. Kül analizinin tamamlanmasının ardından uzaklaştırılan karbon fraksiyonu, uçucu maddenin bir kısmı olarak değerlendirildi.

3.2.2.2 Biyokömür Üretimi

Bu çalışmada, zeytin çekirdeği adsorban materyal olarak tercih edilmiştir. Bu çekirdekler, 0,6 ile 1,4 µm arasında değişen granül boyutlarında hazırlanmıştır. Öncelikle, çekirdek granülleri yıkanmış, ardından 105°C'de kurutularak biyokömür üretimi için hazır duruma getirilmiştir. Daha sonra, kısıtlı oksijen koşulları altında, 600°C'de bir yakma fırınında piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve biyokömür üretilmiştir. Elde edilen biyokömürler, saf su ile yıkandıktan sonra yeniden kurutularak adsorpsiyon işlemleri için uygun hale getirilmiştir.

3.2.2.3 Metilen mavisi Çözeltinin Hazırlanması

Bu çalışmada, renk verici boyar madde olarak AFG Bioscience markasının metilen mavisi boyası kullanılmıştır. Boya çözeltileri distile su ile hazırlanarak, 500 mL kapasiteli dereceli cam erlenler içerisinde çözeltisi hazırlanmıştır. Deneyin gerçekleştirilmesi için öncelikle metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla, 500 mL saf su içerisinde 50 mg/L metilen mavisi stok çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ını ayarlamak ve asitliği 2 seviyesinde tutmak için ise seyreltilmiş 1M sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisinden kullanılmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Bu çalışmada, adsorpsiyon süreçlerini incelemek amacıyla 0,05 g (50 mg) biyokömür bir erlen içine yerleştirilmiş ve üzerine 25 ppm metilen mavisi çözeltisi ilave edilmiştir. Erlenin ağzı parafilm ile kapatılarak sistemin dış ortamla teması engellenmiştir. Deneyler ortam sıcaklığında ve metilen mavisinin doğal pH değeri olan 2'de gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltiler, çalkalama hızının

120 rpm olarak ayarlandığı çalkalayıcı bir su behere yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında (0, 15, 30, 45, 60, 75 ve 120 dakika) çözeltilerden şırınga yardımıyla 1,5 ml numune alınmış ve alınan numuneler santrifügasyona tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası numuneden 1 ml alınarak üzerine 5 ml saf su eklenmiş ve bu çözeltilerde UV-VIS spektroskopisi kullanılarak 190-1120 nm dalga boyları arasında absorban ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda metilen mavisinin biyokömür üzerinde adsorpsiyon oranları yüzdesel olarak hesaplanmış ve analiz edilmiştir.

Bu aşamadan itibaren, söz konusu numune kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, metilen mavisi derişimi ile adsorpsiyon süresinin metilen mavisinin giderimi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kapsamda, deneysel çalışmalar 0, 15, 30, 45, 60, 75 ve 120 dakikalık zaman aralıklarında numune alınarak yürütülmüştür.

3.3.2. Adsorpsiyona Adsorban Dozu Etkisi

Metilen mavisinin farklı konsantrasyonlardaki etkisini incelemek amacıyla, sırasıyla 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L ve 60 mg/L derişimlerine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlık sürecinde kullanılan tüm tartımlar, doğruluğu kanıtlanmış sertifikalı terazilerle yapılmış, hacimsel ölçümler ise yüksek hassasiyete sahip mikropipetler ile gerçekleştirilmiştir. Deney aşamalarında, başlangıç olarak metilen mavisi çözeltisi 300 mL kapasiteli erlenlere aktarılmıştır. Hazırlanan her bir derişim çözeltiden 50 mL'lik örnek alınarak, bu örneklerin her birine 100 mg biyokömür eklenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, 120 dakika süreyle gerçekleştirilmiş ve deneyi sürdüren ortamın sıcaklığı, termostatl bir çalkalayıcı yardımıyla dakikada 250 devirde karıştırılarak oda sıcaklığında sabitlenmiştir.

3.3.3. Adsorpsiyona Süresinin Metilen Mavisi Giderimine Etkisi

Bu çalışmada, 600 mg kömür, 600°C sıcaklıkta hazırlanmış bir formda kullanılmıştır. Çözeltilerin konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Deney koşulları şu şekilde düzenlenmiştir: başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, adsorban dozu 1 g/500 mL oranındadır. Karıştırma süreleri ise 0 ile 120 dakika arasında değişiklik göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

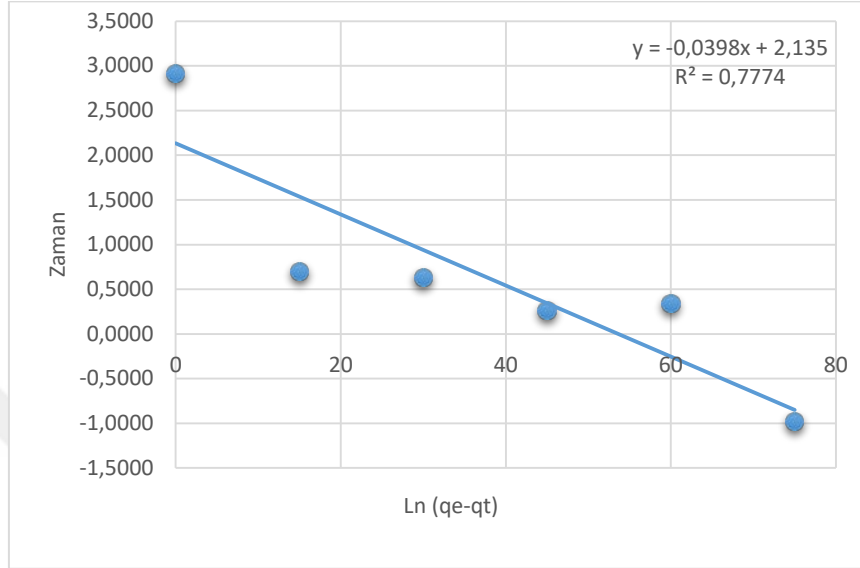
Bu çalışmada, biyokömürün metilen mavisi çözeltilerindeki adsorpsiyon kinetiği detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneysel düzenlemede, 100 mg biyokömür örneği, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan metilen mavisi çözeltisinin bulunduğu 300 mL hacimli bir erlen Mayer pkabına eklenmiştir. Deneyler kesikli reaktör prensibine göre yürütülmüş ve karışım, 250 rpm hızında çalışan bir çalkalayıcıda homojen olarak karıştırılmıştır. Deney süresi toplamda 120 dakika olarak planlanmış olup, bu süre boyunca her 15 dakikada bir numune alınarak analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek amacıyla farklı kinetik modeller yardımıyla analiz edilmiştir. Bu modeller arasında Elovich, Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden (Tip 1) ve Partikül İçi Difüzyon modelleri bulunmaktadır. Modellere ait doğrusal (lineer) ifadeler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada Yararlanılan Kinetik Modellerle İlgili Detaylı Bilgiler

Kinetik Modeli	Lineer Denklem	Eksenler(Y,X)	Parametreler
Yalancı Birinci Derece	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t), t$	q_e, k_1
Yalancı İkinci Derece (Tip 1)	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{1}{q_t}, t$	q_e, k_2
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t, \ln t$	β, α
Partikül İçi Difüzyon	$q_t = k_p \sqrt{t} + C$	$q_t, \sqrt{t}$	k_p

4.1.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Modeli

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model ile bağlantılı olarak Şekil 4.1'de sunulmaktadır.



Şekil 4.1 Yalancı Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği Grafiği

Yalancı birinci dereceden kinetik modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = -0,0398x + 2,135$$

Şeklindedir.

Adsorpsiyon hız sabiti 0.0398 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Y-eksenini kesişim noktası ($\ln q_e$), adsorpsiyon denge kapasitesinin logaritmik bir ifadesi olup 2,135 olarak bulunmuştur. (Baran, 2012) Bu değerden hareketle,

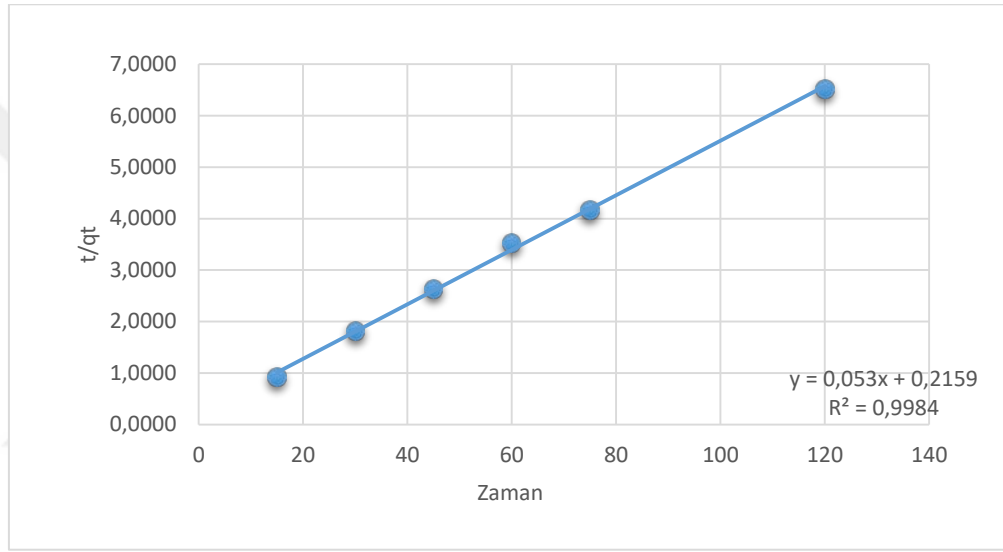
$$\ln(q_e) = 2,135$$
$$q_e = e^{2,135} \approx 8,46$$

Bu şekilde hesaplanmaktadır.

Regresyon katsayısı R^2 değeri 0.7774 olarak belirlenmiş ve bu, modelin deneysel verilere orta düzeyde bir uyum sağladığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin hızının yalancı birinci dereceden kinetik model çerçevesinde incelenebileceğini göstermektedir. Ancak R^2 değerinin ideal ya da mükemmel seviyede olmaması, modelin tam kesinlikte bir uyum göstermediğine işaret etmektedir ve bu durum daha ileri analizlerin yapılmasını gerektirebilir.

4.1.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Modeli

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model ile bağlantılı olarak Şekil 4.2'de sunulmaktadır.



Şekil 4.2 Yalancı İkinci Derece adsorpsiyon kinetiği grafiği

Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = 0,053x + 0,2159$$

(4-

Bu model, genellikle kimyasal adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için kullanılır ve adsorpsiyon hızının, yüzeydeki aktif alanların dolma durumuna bağlı olduğunu ortaya koyar. (Baytar ve ark., 2018) İkinci dereceden hız sabiti k_2 değeri 0,053 olarak belirtilmiştir. Hız sabiti (k_2) ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) bağlantılıdır ve bu ilişki göz önüne alınarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Şenyuva, E. A., 2013).

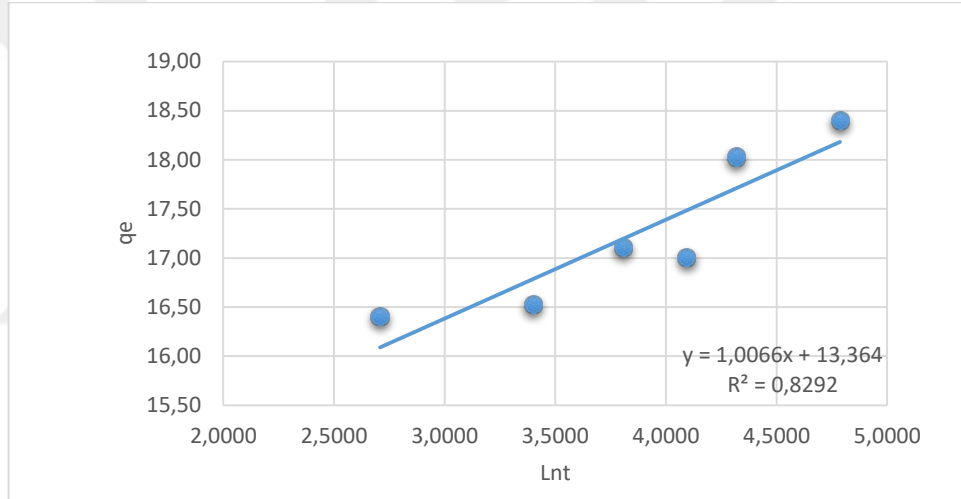
$$q_e = \frac{1}{\text{Eğim}} = \frac{1}{0,053} \approx 18,87$$

(4-

Grafik, son derece yüksek bir doğrusal uyum sergilemektedir. Regresyon katsayısının $R_2=0.9984$ değeri, 1'e oldukça yakın bir sonuç vermektedir. Bu bulgular, adsorpsiyon sürecinin hızının yalancı ikinci dereceden kinetik model doğrultusunda değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır. Dolayısıyla model, verileri başarılı bir şekilde temsil etmekte ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum göstermektedir.

4.1.3. Elovich

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Elovich Kinetik Model ile bağlantılı olarak Şekil 4.3'te sunulmaktadır.



Şekil 4.3 Elovich adsorpsiyon kinetiği grafiği

Elovich kinetik modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = 1,0066x + 13,364$$

(4-

Elde edilen eğim değeri olan 1.0066, Elovich modelinde $1/\beta$ parametresini temsil etmekte olup yüzeydeki adsorpsiyon hızını ifade etmektedir (Altunkaynak ve ark., 2022).

$$\beta = \frac{1}{1,0066} \approx 0,994$$

(4-

Adsorpsiyon katsayısının (β) düşük bir değere sahip olması (0.994), adsorpsiyon yüzeyinin nispeten hızlı bir şekilde dolduğunu göstermektedir. Y-eksenini kestiği noktadaki değer olan 13,364 ise Elovich modeline göre başlangıçtaki adsorpsiyon hızını (α) ve desorpsiyon katsayısını (β) kapsamaktadır (Namal, 2017).

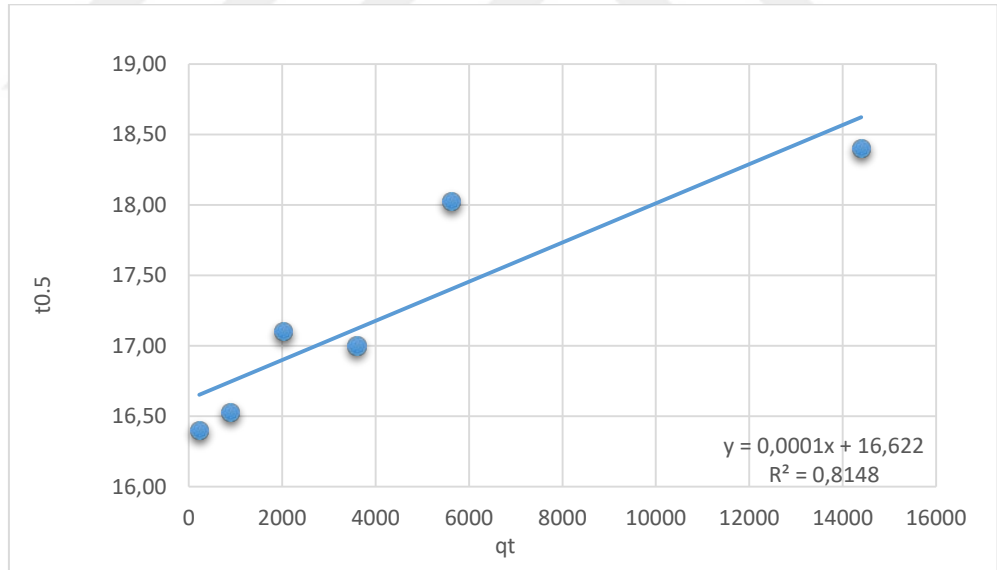
$$\ln(\alpha\beta) = 13,364 \times \beta = 13,364 \times 0,994 \approx 13,27$$

$$\alpha\beta = e^{13,27} \approx 5,92 \times 10^5$$

Regresyon katsayısına ait $R^2 = 0.8292$ değeri, modelin doğruluk seviyesinin değerlendirilmesinde önemli bir ölçüt olarak kullanılmaktadır. Bu değer, Elovich modelinin incelenen verilerle belirli bir uyum sağladığını ifade etmekle birlikte, modelin kusursuz bir uyuma ulaşamadığını göstermektedir.

4.1.4. Partikül İçi Difüzyon

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model ile bağlantılı olarak Şekil 4.4'te sunulmaktadır.



Şekil 4.4 Partikül İçi Difüzyon adsorpsiyon kinetiği grafiği

Partikül İçi Difüzyon kinetik modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = 0,0001x + 16,622$$

Kesme noktası değeri (16.622) sıfırdan farklı olduğuna göre, adsorpsiyon sürecinin yalnızca partikül içi difüzyonla kontrol edilmediği anlaşılmaktadır. Bu durum, özellikle sürecin başlangıç aşamalarında dış difüzyonun ya da yüzey adsorpsiyonunun önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Bulut, B. M., 2012) Eğimin oldukça düşük bir değeri (0.0001) işaret etmesi, partikül içindeki difüzyon hızının yavaş olduğunu ve sürecin ilerleyen safhalarında partikül içi difüzyonun hız kontrol edici adım haline geldiğini ifade etmektedir (Bulut, B. M., 2012). Ayrıca, regresyon katsayısının $R^2 = 0.8148$ olarak hesaplanması, modelin deneysel verilerle makul bir uyum sağladığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte elde edilen bulgular, sürecin yalnızca partikül içi difüzyon mekanizmasıyla açıklanamayacağına ve diğer mekanizmaların da etkili olabileceğine işaret etmektedir.

4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Bu çalışmada, biyokömürün metilen mavisi çözeltilerindeki adsorpsiyon davranışı detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Optimum çalışma koşulları, ortam sıcaklığı, pH 2 ve 100 mg adsorban miktarı olarak belirlenmiş; elde edilen adsorpsiyon verileri, adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon üzerindeki derişim etkisini incelemek için çözelti konsantrasyonları 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L olacak şekilde belirlenmiştir. Deneylerin ilk aşamasında, metilen mavisi çözeltisi 300 mL kapasiteli erlene eklenerek, kesikli reaktör prensibine uygun şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Deneyler sırasında 50 mL hacmindeki çözelti kullanılmış ve karışım, homojenliği sağlamak için dakikada 250 devirle çalışan bir çalkalayıcıda karıştırılmıştır.

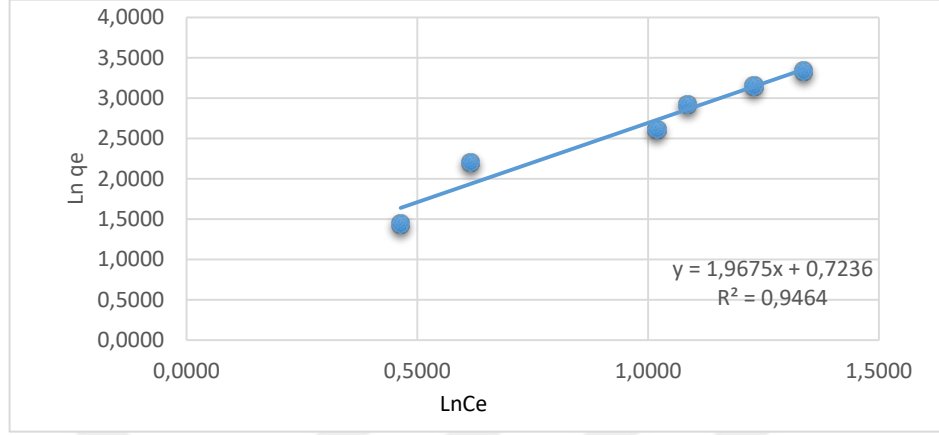
Elde edilen veriler, biyokömürün adsorpsiyon performansını değerlendirmek amacıyla çeşitli izoterm modelleri yardımıyla analiz edilmiştir. Kullanılan modeller arasında Freundlich, Langmuir (Tip 1), Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri bulunmaktadır. Bu modellere ait doğrusal ifadeler Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2 Çalışmada Kullanılan İzoterm Modellerine Ait Bilgiler

İzoterm Modeli	Lineer Denklem	Eksenler (Y, X)	Parametreler
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e, \ln C_e$	K_f, n
Langmuir (Tip1)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e}, C_e$	q_e, K_L
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{A_T} \ln K_T + \frac{RT}{A_T} \ln C_e$	$q_e, \ln C_e$	q_e, K_T
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e, \varepsilon^2$	q_m, β

4.2.1. Freundlich İzoterm

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Freundlich izoterm Model ile bağlantılı olarak Şekil 4.5'te sunulmaktadır.



Şekil 4.5 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Grafiği

Freundlich izoterm modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$K_f = e^{\ln K_f}$$

(4-1)

Y eksenindeki kesişim değeri, K_f 'nin doğal logaritmasıdır. K_f , adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkilidir (Erdem, E., 2014). Bu durumda $K_f = 0,7236$ olduğundan,

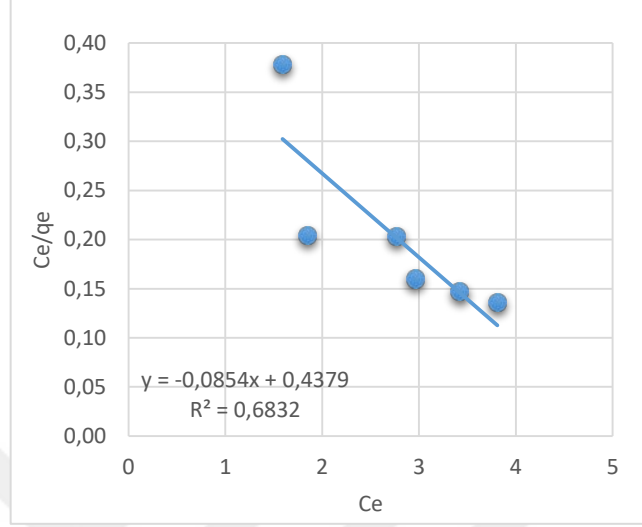
$$K_f \approx e^{0,7236} \approx 2,06$$

(4-1)

Grafikte ifade edilen $K_f = 2,06$ değeri, sistemin orta seviyede bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Baytar, O., 2018). Ayrıca, eğim ($1/n$) değerinin 1,9675 olarak hesaplanması, adsorpsiyon yüzeyinin heterojen bir yapıya sahip olduğunu ve sürecin görece karmaşık bir mekanizma izlediğine işaret etmektedir (Erdem, E., 2014). Regresyon katsayısının (R^2) değeri 1'e yaklaştıkça modelin doğruluğunun arttığı bilinmektedir (Baytar, O., 2018). Bu bağlamda, $R^2 = 0,9464$ olarak belirlenen değer, söz konusu modelin deneysel verilere yüksek oranda uyum sağladığını ortaya koymaktadır.

4.2.2. Langmuir İzoterm

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Langmuir İzoterm (Tip 1) Modeli ile bağlantılı olarak Şekil 4.6'da sunulmaktadır.



Şekil 4.6 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Grafiği

Langmuir izoterm modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen eğim $\frac{1}{K_L q_{max}}$ denklemi şu şekildedir:

$$q_{max} = \frac{1}{|eğim|} = \frac{1}{0,0854} \approx 11,71 \quad (4-1)$$

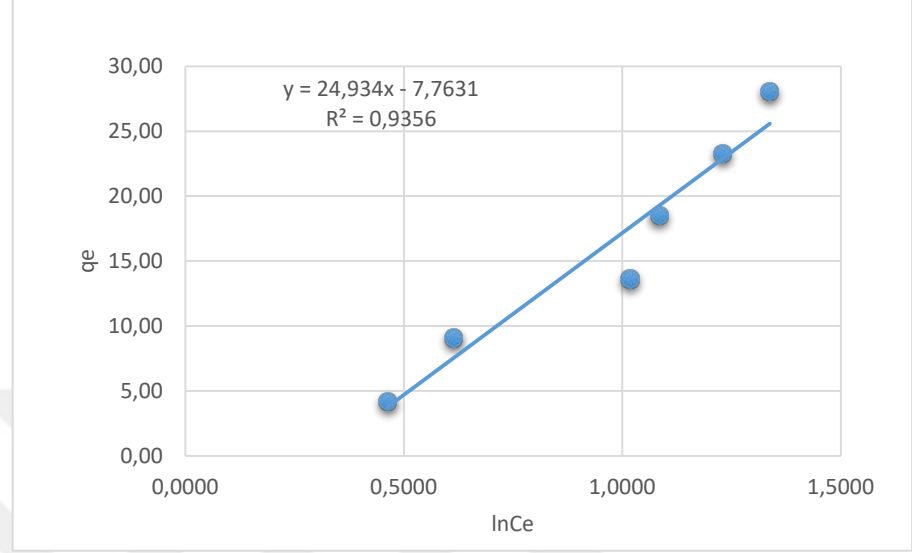
$$K_L q_{max} = \frac{1}{0,4379} \approx 2,28 \quad (4-1)$$

$$K_L = \frac{2,28}{11,71} \approx 0,195 \quad (4-1)$$

Grafikte maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 11.71 birim olarak tespit edilmiştir. Langmuir sabitinin (K_L) 0.195 olması, yüzeydeki adsorpsiyon enerjisinin nispeten düşük olduğunu ve bu nedenle adsorpsiyon sürecinin kolay gerçekleşmediğini göstermektedir (W.J. Thomas ve B.D. Crittenden, 1998). Bununla birlikte, regresyon katsayısının (R^2) 0.6832 gibi düşük bir seviyede bulunması, Langmuir modelinin verilere tam olarak uyum sağlamadığını ortaya koymaktadır. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde heterojenlik olasılığını veya farklı mekanizmaların devreye girebileceğini düşündürmektedir.

4.2.3. Tempkin İzoterm

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Tempkin izoterm Modeli ile bağlantılı olarak Şekil 4.7'de sunulmaktadır.



Şekil 4.7 Temkin Adsorpsiyon İzotermi Grafiği

Temkin izoterm modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen eğim regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = 24,934x - 7,7631$$

(4-1)

Temkin izotermi, adsorpsiyon süreçlerinin enerji dağılımındaki heterojenlikleri dikkate alarak bu süreçlerin analiz edilmesine olanak sağlar (Temkin ve Pyzhev, 1940). İzotermin eğim değeri ($\frac{RT}{A_t}$), 24.934 olarak hesaplanmıştır ve bu değer, adsorpsiyonun doğasına ilişkin önemli bilgiler sunan temel Temkin sabitlerinden biridir (Okumuş, Z. Ç. ve Doğan, T. h., 2019). Y-ekseni kesişim noktası olan $\ln K_t$, 7.7631 olarak bulunmuş ve bu değer K_t parametresinin doğal logaritmasını temsil etmektedir (W.J. Thomas and B.D. Crittenden). Aşağıdaki denklem üzerinden K_t değeri hesaplanmıştır.

$$\ln(K_t) = \frac{y\text{-ekseni kesisi}}{\frac{RT}{A_t}}$$

(4-1)

$$\ln(K_t) = \frac{7,7631}{24,931}$$

(4-1)

$$K_t = e^{\frac{7,7631}{24,931}} \approx 0,731$$

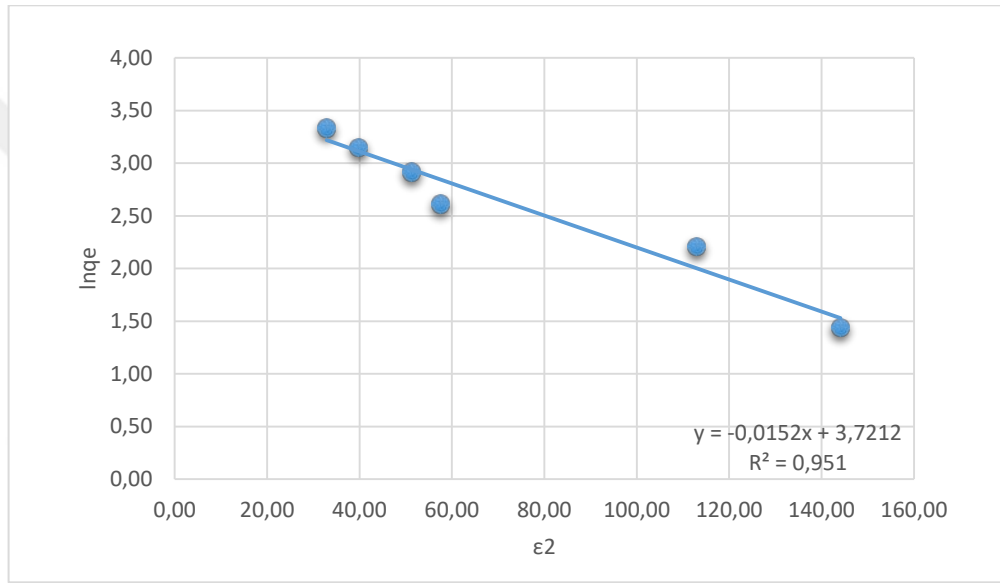
(4-1)

Bu parametre, adsorban ile adsorbent arasındaki maksimum etkileşim seviyesini ifade etmektedir (Wu Et Al. 2016).

Modelin uyum kalitesini değerlendiren regresyon katsayısı (R^2) ise 0.9356 olarak elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon katsayısı, Temkin izotermine bu spesifik adsorpsiyon sistemine uyum sağladığını ve deney verilerini oldukça iyi açıkladığını göstermektedir.

4.2.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm

Biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin zamana bağlı veriler, Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli ile bağlantılı olarak Şekil 4.8'de sunulmaktadır.



Şekil 4.8 D-R Adsorpsiyon İzotermi Grafiği

Dubinin-Radushkevich izoterm modelin doğrusal formuna göre oluşturulan bu grafikte, elde edilen regresyon denklemi şu şekildedir:

$$y = -0.0152x + 3.7212$$

Eğim ($-\beta$) değeri $\beta = 0.0152$ olarak hesaplanmış ve bu değer, adsorpsiyon enerjisi dağılımını temsil etmektedir. Daha düşük β değerleri, yüzeyin daha homojen bir yapıya sahip olduğunu ve enerji dağılımının daha dengeli bir şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bunun yanı sıra, y-eksenini kesme noktası ($\ln q_m$) 3.7212 olarak belirlenmiş olup, bu değer maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) doğal logaritmasını yansıtmaktadır (Altunkaynak, Y. ve Canpolat, M., 2022).

$$\ln(q_m) = 3,7212$$

(4-2)

$$q_m = e^{3,7212} \approx 41,28$$

(4-2)

Bu ifade, bir adsorbanın ulaşabileceği maksimum adsorpsiyon kapasitesini tanımlamaktadır (Okumuş, Z. Ç. ve Doğan, T. h., 2019).

Regresyon denkleminin R^2 değeri 0.951 olarak hesaplanmıştır, bu da modelin verileri oldukça iyi açıkladığını ifade eder. Bu durum, D-R izoterminin bu adsorpsiyon sistemi için son derece uygun olduğunu göstermektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zeytin çekirdeğinden üretilen biyokömürün metilen mavisi adsorpsiyonundaki performansı detaylı şekilde incelenmiş ve optimizasyonu hedeflenmiştir. Biyokömür, tarımsal atıkların geri dönüşümü için çevre dostu bir yaklaşım sunarken, sürdürülebilir su arıtma teknolojilerinin gelişiminde önemli bir potansiyele sahiptir. Bu bağlamda hem atık yönetimine hem de çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlanması amaçlanmış ve biyokömürün atık sularındaki metilen mavisi giderme etkinliği kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir.

Deneysel veriler, çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri ve kinetik analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Freundlich İzoterm Modeli, belirlene regresyon katsayısının $R^2 = 0.9464$ ile deneysel verilerle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.
2. Temkin İzoterm Modeli, belirlenen regresyon katsayısı $R^2 = 0.9356$ ile deneysel verilerle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.
3. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli, belirlenen regresyon katsayısı $R^2 = 0.951$ ile deneysel verilerle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.
4. Kinetik Analizler: Kinetik analiz sonuçlarına göre, metilen mavisinin yalancı ikinci derece kinetik modeline yüksek bir uyum gösterdiği belirlenmiştir. Bu bağlamda, ilgili model için tespit edilen regresyon katsayısının $R^2 = 0.9984$ olduğu saptanmıştır.

Yapılan tüm bu değerlendirmeler, zeytin çekirdeğinden üretilen biyokömürün, metilen mavisi gibi organik boyaların giderilmesinde son derece etkili bir adsorban olarak işlev gördüğünü ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular, biyokömürün çevre dostu nitelikleri ve ekonomik olarak üretilbilme potansiyeli sayesinde hem atık yönetimi süreçlerinde hem de su arıtma sistemlerinde yenilikçi ve uygulanabilir çözümler sunabileceğini göstermektedir. Bu doğrultuda, biyokömür kullanımı, sürdürülebilir çevresel stratejilerin geliştirilmesi açısından önemli bir alternatif olarak değerlendirilmeli ve yaygınlaştırılması teşvik edilmelidir.

KAYNAKLAR

- Abdelhadi, S. O., Dosoretz, C. G., Rytwo, G., Gerchman, T., & Azaizah, H. (2017). Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 759-767.
- Abid, N., Masmoudi, M. A., Megdiche, M., Barakat, A., Ellouze, M., Chamkha, M., Ksibi, M., & Sayadi, S. (2022). Biochar from olive mill solid waste as an eco-friendly adsorbent for the removal of polyphenols from olive mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 384-398.
- Adıyaman, B. (2023). Kaolin üzerine Reactive Black 5 adsorpsiyonunun araştırılması. Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Akbal, F. (2005). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(2), 455–458.
- Akgül, G. (2017). Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. *Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(4), 485-499.
- Alam, S., Ullah, B., Khan, M. S., Rahman, N. U., Khan, L., Shah, L. A., Zekker, I., Burlakovs, J., Kallistova, A., Pimenov, N., Yandri, E., Setyobudi, R. H., Jani, Y., & Zahoor, M. (2021). Adsorption kinetics and isotherm study of Basic Red 5 on synthesized silica monolith particles. *Water*, 13(20), 2803.
- Alardhi, S. M., Salih, H. G., Ali, N. S., Khalbas, A. H., Salih, I. K., Saady, N. M. C., Zendehboudi, S., Albayati, T. M., & Harharah, H. N. (2023). Olive stone as an eco-friendly bio-adsorbent for elimination of methylene blue dye from industrial wastewater. *Scientific Reports*, 13, 21063.
- Al-Ghouti, M. A., & Al-Absi, R. S. (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports*, 15928.
- Al-Ghouti, M. A., & Dib, S. S. (2020). Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. *Springer*.
- Ali, H., & Ismail, A. M. (2022). Fabrication of magnetic Fe₃O₄/polypyrrole/carbon black nanocomposite for effective uptake of Congo Red and Methylene Blue dye: Adsorption investigation and mechanism. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(1), 1-23.
- Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2022). Ham portakal kabuğu ile sulu çözeltilerden mangan (II) iyonlarının uzaklaştırılması: Denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(011203).

- Ardıç Kurt, B. (2021). Tekstil temiz üretiminde sürdürülebilirliğin araştırılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarından aktif karbon üretimi.
- Ates, A., & Oymak, T. (2019). Characterization of persimmon fruit peel and its biochar for removal of methylene blue from aqueous solutions: Thermodynamic, kinetic, and isotherm studies. *International Journal of Phytoremediation*, 22(4), 369–381.
- Aydemir, Z. (2023). Metilen mavisinin magnetik aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC Press.
- Baytar, O., Ceyhan, A. A., & Şahin, Ö. (2018). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb (II) adsorpsiyonunun incelenmesi: İzoterm ve kinetik. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 256-267.
- Ben Amar, M., Walha, K., & Salvado, V. (2020). Evaluation of olive stones for Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) biosorption from aqueous solution: Equilibrium and kinetics. *Semantic Scholar*.
- Berrios, M., Martín, M. Á., & Martín, A. (2012). Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Environmental Technology*, 780-784.
- Boysan, F., Altıntaş, E., Has, M., & Özer, A. (2019). Zeytin çekirdeği adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi. *Çevrimiçi Kaynak*.
- Bulut, B. M. (Tarih bilinmiyor). Akrilik esaslı girişimli şebekeler ve polimer harmanlarının üretimi ve uygulamaları. *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- Chen, Y., & Chen, B. (2015). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Biochar: A Comparison of Biosorbents. *Bioresource Technology*, 102(19), 9533-9541.
- Çelik, A. Z. (2014). Kurşun ve nikelin doğal killer üzerinde adsorpsiyonu. *Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Dada, O., Olalekan, A. P., Olatunya, A., & Dada, O. O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Demir, E., & Yalçın, H. (2014, Ağustos). Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. 7(2), 70-79.
- Deniz, F., Başgöz, Ö., Güler, Ö., & Mazmancı, M. A. (2022). Characterization and dye adsorption effectiveness of activated carbon synthesized from olive pomace., 369-379.
- Doruköz Bilgiç, Ö. (2023, November). Akrilik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı kopolimer kullanarak sulu çözeltilerden Sr(II) uzaklaştırılması.
- El Qada, E., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2008). Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam-Activated Bituminous Coal: A Study of Adsorption Isotherms and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 174-184.

- Erdem, E. (2014). Doğal adsorban olarak tuf (Doğantarla-Aksaray) ile sulardan ağır metal gideriminin incelenmesi. Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gök, O., & Çimen Mesutoğlu, Ö. (2016, April). Ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak pirina kullanımı.
- Güneş, K. (2023). Isotherm and kinetic modeling of the adsorption of methylene blue, a cationic dye, on pumice. 7(1), 67-74.
- Gul, E., Alrawashdeh, K. A. B., Masek, O., Skreiberg, Ø., Corona, A., Zampilli, M., Wang, L., Samaras, P., Yang, Q., Zhou, H., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2021). Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. Biomass and Bioenergy, 105263.
- Hassan, A. M., & Ibrahim, M. M. (2012). Using olive stone as a filtering media for industrial wastewater., 141-152.
- Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. (2016). Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of liquid-phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 6, 52-60.
- Karakaş, G. (2017). Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması.
- Kayranlı, B. (2018). Adsorption of textile dyes onto iron-based waterworks sludge from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal, 173(3), 782-791.
- Keskin, B., Ersahin, M. E., Ozgun, H., & Koyuncu, I. (2021). Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment. 102172.
- Kızıkduman, B. K. (2020). Pirinç kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küre üretilmesi ve enerji ve ilaç salımı alanında kullanılabilirliğinin araştırılması. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tezi.
- Koç, C., & Sarıoğlu Cebeci, M. (2014, January). Organik atıklardan enerji ve yan ürünlerin (biogübre, biochar) eldesi.
- Lua, A. C., & Guo, J. (2001). Activated Carbon Prepared from Oil Palm Stone by One-step CO₂ Activation for Gaseous Pollutant Removal. Carbon, 39(10), 1447-1454.
- Marrakchi, F., Hameed, B. H., & Bouaziz, M. (2020). Mesoporous and high-surface-area activated carbon from defatted olive cake by-products of olive mills for the adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and acid blue 29. Journal of Cleaner Production, 104199.

- Namal, O. Ö. (2017). Sulu çözeltiden modifiye kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi boyasının giderimi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Nyirenda, J., Zombe, K., Kalaba, G., Siabbamba, C., & Mukela, I. (2021). Temkin isotherm model. *Bio-Protocol*.
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- Özusoy, M. (2022). Atık biyokütleden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorbasyonunda kullanımı.
- Puig-Gamero, M., Esteban-Arranz, A., Sanchez-Silva, L., & Sánchez, P. (2021). Obtaining activated biochar from olive stone using a bench-scale high-pressure thermobalance. *Journal of Cleaner Production*, 105374.
- Raj, S., Singh, H., & Bhattacharya, J. (2023). Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept. *Scite*.
- Sharma, R., & Malaviya, P. (2021). Constructed wetlands for textile wastewater remediation: A review on concept, pollutant removal mechanisms, and integrated technologies for efficiency enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 173(3), 782-791.
- Simonin, J. P., & Bouté, J. (2016). Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1), 161–173.
- Sivaraj, R., Namasivayam, C., & Kadirvelu, K. (2021). Adsorption of Methylene Blue onto Biomass-Based Activated Biochar: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 182-191.
- Sümer, S. K., Kavdır, Y., & Çiçek, G. (2016). Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi. *19(4)*, 379-387.
- Şenyuva, E. A. (2013). Nanogözenekli kompozitler ile sudan krom (VI) iyonunun uzaklaştırılması. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Temkin, M. I., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 327–356.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. (1998). *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann.
- Topal Canbaz, G., & Yıldız, S. (2014, January). *Mentha pulegium* kullanılarak yeşil sentez ile bakır oksit nanopartikül sentezi ve antioksidan özellikleri.
- Wang, S., & Zhu, Z. H. (2005). Effects of Acid Treatment of Montmorillonite on the Adsorption of Methylene Blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), 494-502.

- Üçgöl, İ., & Akgöl, G. (2010). Biyokütle Teknolojileri. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 12(17), 97-105.
- Yıldızeli, Ö. (2015). Çözeltide adsorpsiyon.
- Zhou, X., Maimaitiniyazi, R., & Wang, Y. (2022). Some considerations triggered by misquotation of the Temkin model and the derivation of its correct form. Chemical Engineering Research and Design, 186, 15–25.



ÖZGEÇMİŞ

Gehad Ezzat Youssef ELNEMR, İlköğrenimini Mısır'da, Ortaokul ve Lise eğitimini ise Birleşik Arap Emirlikleri'nde tamamladı. 2017 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2021 yılında mezun oldu. Mezuniyetinin ardından, 2022 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

