T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAR ÇEKİRDEĞİ KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN BİYOADSORBANIN KARAKTERİZASYONU VE SU ORTAMINDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Tuğçe Nur ÖZKARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nevim SAN

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sibel EKEN KORKUT

Haziran, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAR ÇEKİRDEĞİ KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN BİYOADSORBANIN KARAKTERİZASYONU VE SU ORTAMINDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Tuğçe Nur ÖZKARA tarafından hazırlanan tez çalışması 10.06.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nevim SAN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Sibel EKEN KORKUT Yıldız Teknik Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Arzu HATİPOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN, Üye
Namık Kemal Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Nevim SAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Nar Çekirdeği Kabuklarından Elde Edilen Biyoadsorbanın Karakterizasyonu ve Su Ortamından Boyar Madde Giderimi İçin Adsorpsiyon Mekanizması" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Tuğçe Nur ÖZKARA

İmza

Aileme

ve

sevdiklerime

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca büyük bir özveriyle ve samimiyetle yaklaşan, tezimin her aşamasında ilgisini ve desteğini eksik etmeyen, bilgi birikimini büyük bir sabırla aktaran, beraber çalışmaktan gurur duyduğum çok kıymetli hocam Prof. Dr. Nevim SAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın özellikle karakterizasyon aşamasında tüm desteğini sunan, son derece mütevazı ve içtenlikle davranan, tecrübelerinden yararlanma fırsatı bulduğum için şanslı hissettiğim çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Sibel EKEN KORKUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında maddi manevi yanımda olan veya olmaya çalışan, sevgilerini ve anlayışlarını eksik etmeden yetişmeme ve eğitimime katkıda bulunan çok sevgili ailemin her bireyine çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olmayan çalışan, özellikle süreç boyunca yeri geldiğinde her akşam arayıp adeta moral, motivasyon kaynağım haline gelen canım dostum Meryem BÜYÜK'e teşekkür ederim.

İlk arkadaşlarım, çocukluğumun gülen yüzleri, yıllar boyunca ilgilerini benden eksik etmeyen değerli dostlarım Hilal KONTAŞ'a ve Ayşe BORA'ya teşekkür ederim.

Son olarak, lisans eğitimimin bana kazandırdığı ve yüksek lisans eğitimimde de desteklerini hissettiğim güzel yürekli arkadaşlarım Simay BAŞAK, Melissa YİRMİ, Eyüp Ensar SARIYILDIZ, Alin GÜÇTAŞ, Aslı ALPAY, Zeynep KÜÇÜKERSEN ve Arş. Gör. Sadegül FIRAT'a teşekkür ederim.

Tuğçe Nur ÖZKARA

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Su Kirliliği 1
1.2 Tezin Amacı 5
2 BOYALAR VE BOYAR MADDELER 6
2.1 Boyalar Hakkında Genel Bilgi 6
2.2 Boyaların Sınıflandırılması 6
2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma 7
2.3 Boyaların Zararları 11
2.4 Nötral Kırmızı 15
2.4.1 Nötral Kırmızı İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları 15
3 NAR 18
3.1 Nar Hakkında Genel Bilgi 18
3.2 Narın Kullanım Alanları 21
3.3 Nar Çekirdeği 22
3.3.1 Nar Çekirdeği İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları 24
4 ADSORPSİYON 26
4.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi 26
4.2 Adsorpsiyon Türleri 27
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon 27
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon 28

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 29
4.3.1 pH Etkisi..... 29
4.3.2 Sıcaklık Etkisi..... 29
4.3.3 Adsorban Miktarının Etkisi..... 30
4.3.4 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi..... 30
4.4 Adsorpsiyon Kinetiği 30
4.4.1 Yalancı Birinci Mertebe (YBM)..... 31
4.4.2 Yalancı İkinci Mertebe (YİM)..... 32
4.4.3 Parçacık İçi Difüzyon (PİD)..... 32
4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği 33
4.6 Adsorpsiyon İzotermleri 35
4.6.1 Freundlich İzoterm Modeli (FİZOM)..... 36
4.6.2 Langmuir İzoterm Modeli (LİZOM)..... 36
4.6.3 Temkin İzoterm Modeli (TİZOM)..... 37
4.7 Doğal Adsorbanlar 37
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **41**
5.1 Giriş..... 41
5.2 Kullanılan Materyaller 41
5.2.1 Adsorban..... 41
5.2.2 Adsorbat..... 43
5.3 Kullanılan Cihazlar 44
5.3.1 Adsorban Karakterizasyonu..... 44
5.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri..... 46
5.4 Metot 48
5.4.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması..... 49
5.5 Adsorpsiyon Miktarının Hesaplanması..... 49
6 BULGULAR VE TARTIŞMA **51**
6.1 Giriş..... 51
6.2 Karakterizasyon Çalışmaları 52
6.2.1 Sıfır Yük Noktası..... 52

6.2.2 FTIR……..53
6.2.3 SEM…….. 54
6.2.4 XRD……..57
6.2.5 DRS……...58
6.2.6 XPS……...60
6.2.7 BET……...65
6.3 Adsorpsiyon Deneyleri 65
6.3.1 Temas Süresi…….65
6.3.2 Adsorban Miktarı……..67
6.3.3 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi……..69
6.3.4 Sıcaklık Etkisi……...71
6.3.5 pH Etkisi……... 73
6.3.6 Adsorban Boyut Etkisi……..75
6.3.7 Adsorpsiyon Kinetiği……77
6.3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği…… 82
6.3.9 Adsorpsiyon İzotermleri……... 86
6.4 Desorpsiyon Deneyleri.....90
7 SONUÇ **92**
KAYNAKÇA **96**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **106**

SİMGE LİSTESİ

m	Adsorban Miktarı
q_m	Adsorbanın Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
K_L	Adsorpsiyon Enerjisiyle İlişkili Langmuir Sabiti
Ea	Aktivasyon Enerjisi
A	Arrhenius Faktörü
C_0	Başlangıç Derişimi
R^2	Belirleme Katsayısı
R_L	Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
V	Çözelti Hacmi
rpm	Dakika Başına Devir
q_e	Denge Anında Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı
K_c	Denge Sabiti
eV	Elektronvolt
n	Freundlich İzotermi İçin Adsorpsiyon Yoğunluğu
K_F	Freundlich İzoterminde Adsorbat Adsorban İlişkisinin Bir Temsili
R	İdeal Gaz Sabiti
K	Kelvin
λ_{max}	Maksimum Dalga Boyu
T	Mutlak Sıcaklık
k_{pid}	Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabiti
C	Parçacık İçi Difüzyon Modelinde Tabaka Kalınlığının İfadesi
CI	Renk İndeksi
C_{ads}	Sistem Dengedeyken Adsorplanan Madde Konsantrasyonu
C_e	Sistem Dengedeyken Ortamda Kalan Madde Konsantrasyonu
ΔH^0	Standart Entalpi Değişimi
ΔS^0	Standart Entropi Değişimi
ΔG^0	Standart Gibbs Serbest Enerjisi
b	Temkin İzoterm Sabiti

B	Temkin Modelinde Adsorpsiyon Isısıyla İlgili Sabit
k_1	Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabiti
k_2	Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti
h	Yalancı İkinci Mertebeye Göre Başlangıç Hızı
t	Zaman
q_t	Zamanda Adsorplanan Madde Miktarı

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer–Emmett–Teller
DRS	Diffüz Yansıma Spektroskopisi
FİZOM	Freundlich İzoterm Modeli
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IR	Kızılötesi
KNO_3	Potasyum Nitrat
LİZOM	Langmuir İzoterm Modeli
MNÇK	NaOH ile Modifiye Edilmiş Nar Çekirdek Kabuğu
NaOH	Sodyum Hidroksit
NÇK	Nar Çekirdeği Kabuğu
NK	Nötral Kırmızı
NK-MNÇK	Nötral Kırmızı Adsorpsiyonu Sonrası NaOH ile Modifiye Edilmiş Nar Çekirdek Kabuğu
NK-NÇK	Nötral Kırmızı Adsorpsiyonu Sonrası Nar Çekirdek Kabuğu
PİD	Parçacık İçi Difüzyon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SYN	Sıfır Yük Noktası
TİZOM	Temkin İzoterm Modeli
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi
YBM	Yalancı Birinci Mertebe
YİM	Yalancı İkinci Mertebe

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Tekstil endüstrisinin işlemlerinde oluşan boya atığı yüzdesi **3**
Şekil 1.2 Yıllara göre boya adsorpsiyonu çalışmaları **4**
Şekil 2.1 Boyaların çözünürlüklerine göre sınıflandırılması **7**
Şekil 2.2 Boya kirliliğinin kaynakları **12**
Şekil 2.3 Boyaların toksik etkileri **13**
Şekil 2.4 NK'nin kimyasal yapısı **15**
Şekil 3.1 Narın anatomik yapısı **19**
Şekil 3.2 Narın bazı bileşikleri (a) Punikalagin (b) Ellagik asit (c) Gallik asit **21**
Şekil 3.3 Nar çekirdeği ve yapısı **22**
Şekil 3.4 Punisik asidin kimyasal yapısı **24**
Şekil 4.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi **26**
Şekil 4.2 Adsorpsiyon işlemine etki eden parametreler **29**
Şekil 4.3 Doğal adsorban ile yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı **39**
Şekil 4.4 Doğal adsorban ile yapılan çalışmaların ülkelere göre dağılımı **39**
Şekil 5.1 Adsorbanın hazırlanması **42**
Şekil 5.2 NK için kalibrasyon grafiği **49**
Şekil 6.1 Sıfır yük noktası grafiği **52**
Şekil 6.2 FTIR spektrumu **54**
Şekil 6.3 NÇK SEM görüntüleri (a) NÇK (b) NK-NÇK **55**
Şekil 6.4 MNÇK SEM görüntüleri (a) MNÇK (b) NK-MNÇK **56**
Şekil 6.5 XRD spektrumu **58**
Şekil 6.6 DRS spektrumu **60**
Şekil 6.7 XPS spektrumları (a) C1s (b) O1s (c) N1s (d) Survey **61**
Şekil 6.8 NÇK ve MNÇK'nin temas süresi etkisi **66**
Şekil 6.9 NÇK miktarının etkisi **67**
Şekil 6.10 NÇK miktarı etkisinin sütun grafiği **68**
Şekil 6.11 MNÇK miktarının etkisi **68**
Şekil 6.12 MNÇK miktarı etkisinin sütun grafiği **69**
Şekil 6.13 Başlangıç adsorbat derişimi etkisi (a) NÇK (b) MNÇK **70**

Şekil 6.14 Başlangıç adsorbat derişimlerinin q_t grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK ... **71**
Şekil 6.15 Sıcaklık etkisi (a) NÇK (b) MNÇK ... **72**
Şekil 6.16 Sıcaklıkların q_t grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK ... **73**
Şekil 6.17 pH etkisi ... **74**
Şekil 6.18 Nar çekirdeklerinin çeşitli halleri ... **75**
Şekil 6.19 Adsorban formlarının etkisi ... **76**
Şekil 6.20 NK çözetlisinin adsorpsiyon önce ve sonraları ... **76**
Şekil 6.21 YBM hız grafiği (a) NÇK (b) MNÇK ... **78**
Şekil 6.22 YİM hız grafiği (a) NÇK (b) MNÇK ... **79**
Şekil 6.23 PİD modeli (a) NÇK (b) MNÇK ... **81**
Şekil 6.24 Van't Hoff grafiği (a) NÇK (b) MNÇK ... **83**
Şekil 6.25 Arrhenius grafiği (a) NÇK (b) MNÇK ... **85**
Şekil 6.26 FİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK ... **86**
Şekil 6.27 LİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK ... **87**
Şekil 6.28 TİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK ... **88**
Şekil 6.29 Desorpsiyon deneylerinin sütun grafiği ... **90**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Sudaki kirletici kimyasallar ve miktarları **1**
Tablo 2.1 Boya sınıfları ve örnekleri **10**
Tablo 2.2 Boya atıklarının çevreye boşaltılmasına ilişkin uluslararası standart ... **14**
Tablo 2.3 NK ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları ve deneysel bulguları **16**
Tablo 3.1 Nar çekirdeklerinin yaklaşık bileşimi **23**
Tablo 3.2 Nar çekirdeğinde bulunan yağ asitleri **23**
Tablo 3.3 Nar çekirdeği ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları ve adsorbanların hazırlanışı **25**
Tablo 4.1 Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon karşılaştırması **28**
Tablo 4.2 Yaygın kinetik modeller ve denklemleri **30**
Tablo 4.3 Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan izoterm modelleri ve eşitlikleri .. **35**
Tablo 4.4 Doğal adsorbanlarla yapılan boya giderme çalışma örnekleri **38**
Tablo 5.1 Nötral kırmızının bazı özellikleri **43**
Tablo 5.2 Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan başlıca cihazlar **46**
Tablo 6.1 Adsorbanın yüzey parametreleri **65**
Tablo 6.2 Farklı konsantrasyonlardaki kinetik veriler **79**
Tablo 6.3 Farklı konsantrasyonlardaki PİD verileri **82**
Tablo 6.4 Termodinamik parametreler **84**
Tablo 6.5 NÇK ve MNÇK için R_L değerleri **87**
Tablo 6.6 İzoterm modellerinin verileri **89**

ÖZET

Nar Çekirdeği Kabuklarından Elde Edilen Biyoadsorbanın Karakterizasyonu ve Su Ortamından Boyar Madde Giderimi İçin Adsorpsiyon Mekanizması

Tuğçe Nur ÖZKARA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nevim SAN

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sibel EKEN KORKUT

Boya atıkları başta su kaynakları olmak üzere çevre için büyük bir tehdittir. Yapıları gereği biyolojik olarak parçalanmaları zordur ve çoğunlukla zararlı kimyasallar içerirler. Hızla gelişen dünyanın bir sonucu olarak artan endüstriyelleşme, boya atıklarının ana sebeplerindendir. Önlem alınmadığı takdirde su kaynaklarına karışan boya atıkları, ortam canlıları ve çevreleri için hayati risk oluşturur. Çeşitli yöntemler boya ve diğer zararlı atıkların uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemler arasında adsorpsiyon; uygulama kolaylığı, ekonomikliği, verimliliği ve çevre dostu olması ile öne çıkmıştır. Tarımsal atıkların adsorban olarak kullanılmasıyla da işlem daha ekonomik ve çevre dostu hale getirilir. Bu çalışmada da tarımsal bir atık olan nar çekirdek kabukları (NÇK) adsorban olarak kullanılarak sentetik bir boya olan nötral kırmızının (NK) sudan uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorbanı daha fonksiyonel hale getirmek amacıyla NaOH ile aktivasyonu yapılan nar çekirdek kabukları (MNÇK) ile deneyler karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorbanın yapısını aydınlatmak için

adsorpsiyon öncesi ve sonrası örnekleriyle FTIR, XRD, XPS, SEM, DRS, sıfır yük noktasının belirlenmesi gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmştır. Adsorpsiyon deneyleriyle ise çeşitli parametrelerle beraber kinetik, termodinamik, izoterm modellemeleri araştırılmıştır. Ayrıca desorpsiyon deneyleri de yapılmıştır.

Sonuç olarak her iki adsorbanın da yalancı ikinci mertebeye uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Termodinamik hesaplamalar NÇK ve MNÇK için sırasıyla ΔH^0= -21,315 ve -65,629 kJ.mol^{-1}; ΔS^0= -59,32 ve -185,23 J.mol^{-1}.K^{-1}; Ea= 12,97 ve Ea= 11,14 kJ bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan ΔG^0 değerleri iki adsorban için de negatiftir. NÇK ve MNÇK'nin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu görülmüştür. q_{max} değerleri ise NÇK için 69,93 g.mg^{-1} MNÇK için 104,17 g.mg^{-1} bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları adsorbanların yeniden kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Nar çekirdek kabuğu, nötral kırmızı, adsorpsiyon, biyoadsorban, atık su

ABSTRACT

Characterization of Bioadsorbent Obtained from Pomegranate Seed Peels and Its Adsorption Mechanism for Dye Removal in Aqueous Medium

Tuğçe Nur ÖZKARA

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nevim SAN

Co-supervisor: Asst. Prof. Dr. Sibel EKEN KORKUT

Dye waste is a major threat to the environment, especially water resources. Dyes often contain harmful chemicals and they are difficult to biodegrade due to their structures. Increasing industrialization as a result of the rapidly developing world is one of the main reasons for dye waste. If precautions are not taken, dye waste that gets into water sources can be vital risks to living beings and their environment. Various methods are used to remove dye and other harmful wastes. Among all these methods, adsorption has come to the forefront with its ease of application, economy, efficiency and environmental friendliness. With the use of agricultural waste as an adsorbent, the process becomes more economical and environmentally friendly. In this study, pomegranate seed peels (NÇK), which are agricultural waste, were used as adsorbents to investigate the removal of neutral red (NK), a synthetic dye, from water. In order to make the adsorbent more functional, NÇK was modified with NaOH (MNÇK) and the experiments were carried out comparatively. Characterization studies such as FTIR, XRD, XPS, SEM, DRS, determination of point of zero charge were carried out with samples before and after adsorption to elucidate the structure of both adsorbents. With adsorption experiments, various

parameters as well as kinetic, thermodynamic, isotherm modeling were investigated. Desorption experiments were also conducted.

Consequently, it was understood that both adsorbents were compatible with the pseudo second order. Thermodynamic calculations of NÇK and MNÇK were found respectively ΔH^0= -21.315 and -65.629 kJ.mol^{-1}; ΔS^0= -59.32 and -185.23 J.mol^{-1}.K^{-1}; Ea= 12.97 and Ea= 11.14 kJ. The calculated ΔG^0 values at different temperatures were negative for both adsorbents. NÇK and MNÇK fitted the Langmuir isotherm better. q_{max} values were found as 69.93 g.mg^{-1} for NÇK and 104.17 g.mg^{-1} for MNÇK. Desorption studies showed that the adsorbents were reusable.

Keywords: Pomegranate seed peels, neutral red, adsorption, bioadsorbent, wastewater

1
GİRİŞ

1.1 Su Kirliliği

Su kirliliği, çağımızın en büyük sorunlarından biridir. Canlılık için son derece önemli olan suların kirlenmesi, beraberinde büyük tehlikeleri getirmektedir. Nüfusun hızlı artışı, nüfus artışına bağlı olarak sanayi, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin artması su kirliliğine sebep olmaktadır (Anastopoulos ve Kyzas, 2014).

Tablo 1.1 Sudaki kirletici kimyasallar ve miktarları (Garg ve Chopra, 2022)

Kimyasal	**Miktar (Kg/Ay)**	**Kimyasal**	**Miktar (Kg/Ay)**
Hidrosülfitler	6565	Hidroklorik asit	308
Reaktif boyalar	47	Polivinil Asetat	955
Hidrojen peroksit	1037	Tesviye ve dispersiyon maddesi	546
Küp boyalar (Viskon)	901	Kostik soda	6222
Solvent 1425	322	Oksalik asit	473
Kükürt boyalar	305	Organik çözücü	246
Polietilen emülsiyonu	1175	Sülfürik asit	677
Organik reçine	5015	Formik asit	1226
Dispers boyalar (Polyester)	1505	Islatma maddesi	127
Sabun	157	Yumuşatıcı	855
Asetik asit	1610	Amonyum sülfat	859

Su kirliğine neden olan faktörlerden biri tekstil sektöründe kumaş boyaması sırasında oluşan boya atıklarıdır. Büyük miktarlarda olan bu atık sular çevreye karışarak tehdit oluşturmaktadır (Samsami vd., 2020). Boyaların birçoğu sahip oldukları yapıları ve bazı kimyasal bileşenleri nedeniyle biyolojik olarak parçalanamazlar. Sulara karıştıklarında fotosentezi etkiler ve sularda bulunan canlıların gelişimini bozabilirler. Besin zincirine katıldıklarında ise insan sağlığına zarar verirler (Anastopoulos ve Kyzas, 2014; Al-Tohamy vd., 2022). Bu yüzden boyaların, sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

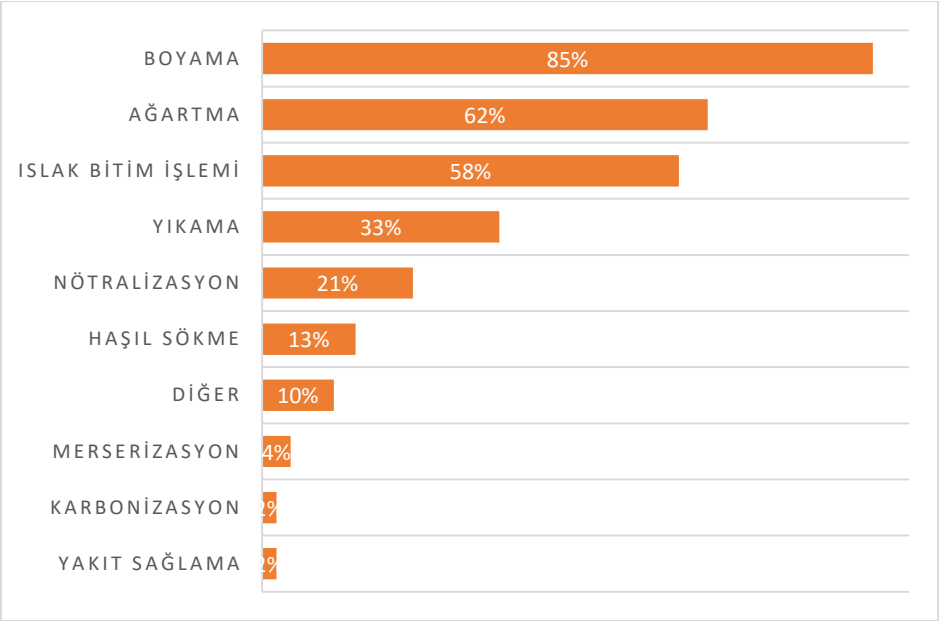
Tüm dünyada, bir yıl içerisinde $7x10^7$ ton boya üretilmektedir. Bu boyaların 10.000 tondan fazlası tekstil endüstrisi tarafından kullanılmaktadır (Al-Tohamy vd., 2022). Kullanılan bu boyalar kumaşa sıkıca bağlanamadığı için büyük bir kısmı atık olarak suya karışmaktadır (Garg ve Chopra, 2022).

Tekstil boyalarının karıştığı sularda, pigmentlerin üretiminde kullanılan kurşun, krom, cıva, kadmiyum, arsenik gibi ağır metaller ve çeşitli aromatik bileşikler içerdiği tespit edilmiştir (Al-Tohamy vd., 2022). Bu maddeler suları oldukça toksik bir hale getirmektedir. Ayrıca koloidal malzemelerin sebep olduğu bulanıklık suyun hoş kokmamasına ve kötü görünmesine sebep olmaktadırlar (Khattab vd., 2020). Boyar maddelerin sulara karışması ile su ortamının renklenmesi ve bunun sonucunda canlı ortamının etkilenmesi de bir başka problemdir.

Mevcut boya atıklarının %54'ü tekstil sektöründeki üretim sonucu oluşur. Boya atıkları oluşturan diğer endüstriler ise boyama endüstrileri, kağıt ve kağıt hamuru endüstrileri, dericilik ve boya imalat endüstrileri olarak sıralanabilir (De Gisi vd., 2016; Samsami vd., 2020).

Samsami ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada tekstil boyalarının 2016-2023 yılları boyunca, yılda %8,13'lük bir oranda büyüme gösterdiğini belirtmişlerdir (Samsami vd., 2020). Tekstil endüstrisinin boyama işlemi sonucu açığa çıkan kirli su miktarının büyük ölçeklerde olması, atık boyaların sudan giderilmesinin önemini her geçen gün arttırmaktadır. Bu nedenle, çevre sularına karışmış olan boyaların uzaklaştırılması, çözünebilir renksiz organik maddelerin uzaklaştırılmasından daha önemlidir (Garg ve Chopra, 2022).

Kumaşlar, boyaları sınırlı miktarlarda tutma kapasitesine sahiptir. Bu sebeple boyanın en fazla %25'ini absorbe edebilmektedirler (Katheresan vd., 2018).



Şekil 1.1 Tekstil endüstrisinin işlemlerinde oluşan boya atığı yüzdesi (Katheresan vd., 2018)

Şekil 1.1'de tekstil endüstrisinde uygulanan çeşitli işlemler sonucunda ortaya çıkan boya atıklarının miktarı verilmiştir. Sadece boyama işlemi esnasında %85'inin atık olarak çıkması durumun ciddiyeti açısından dikkat çekicidir.

Tüm bu tehlikeler göz önüne alındığında atık sulardan boyaların giderilmesi için çeşitli yöntemlere başvurulmuştur. Bu yöntemler genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak 3 ayrı kategoride incelenmektedir. Bazı durumlarda ise iki veya daha fazla yöntem birlikte kullanılabilmektedir.

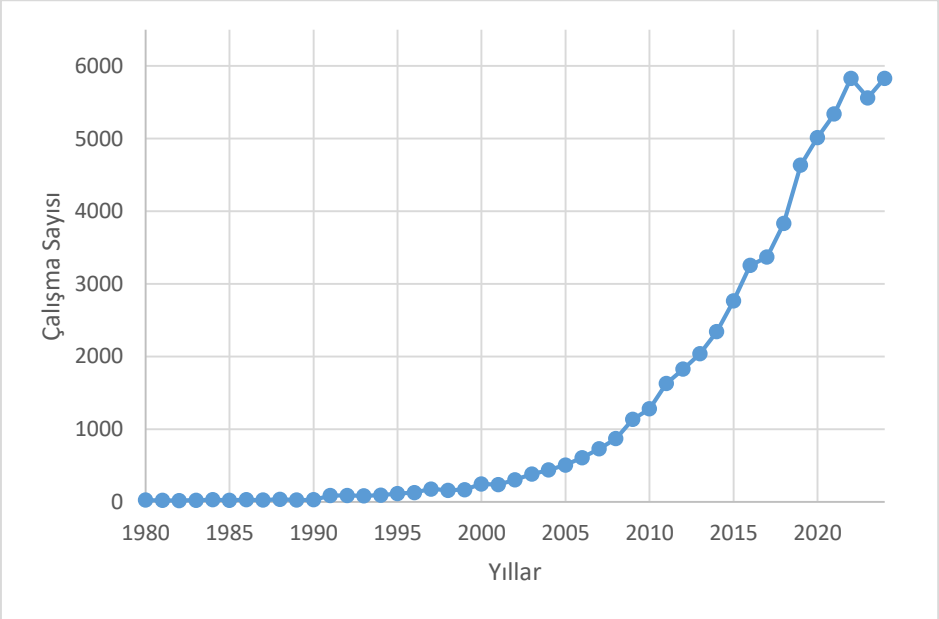
Biyolojik boya giderme yöntemlerinde süreç, kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından parçalanarak daha zararsız hale getirilmesiyle ilerler. Bakteriler, algler ve mantarlar bu kirleticileri sulardan uzaklaştırmak için kullanılan mikroorganizmalardan bazılarıdır (Holkar vd., 2016). Bunların yanı sıra enzim bazlı sistem de etkili biyolojik yöntemlerden biridir. Biyolojik yöntemler daha az kimyasal reaktif gerektiren, çevre dostu, ekonomik işlemlerdir (Samsami vd., 2020). Buna karşın uzun çalışma süresi ve tehlikeli kimyasal bileşiklere karşı yetersiz kalmaları da dezavantajlarıdır (Khan vd., 2023).

Kimyasal yöntemler, atık sulardan boyaları uzaklaştırmak için kimyasal süreçlerin dahil edildiği işlemlerdir. Bu yöntemlere elektrokimyasal giderim, ileri oksidasyon işlemi, fenton reaksiyonu, ozonlama, fotokimyasal ve ultraviyole ışınlama örnek olarak verilebilir. Bu işlemler boya gidermede etkili olsalar bile ikincil atık

oluşturması, yüksek maliyeti ve yüksek enerji gerektirmesi gibi sakıncaları da bulunmaktadır (Katheresan vd., 2018).

Fiziksel boya giderme yöntemleri, kütle transfer mekanizmasının esas alındığı yöntemleri içermektedir. Adsorpsiyon, flokülasyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi, ters osmoz, nano filtrasyon bu yöntemlerden bazılarıdır. Fiziksel yöntemler diğer iki yönteme kıyasla en çok tercih edilen yöntemlerdir. Bunun nedeni olarak, tekniklerin basitliği, verimliliği, daha az kimyasal gerektirmesi gösterilebilir (Katheresan vd., 2018). Ancak bu işlemlerin de sınırlı uygulanabilirlikleri, sürekli bakım gerektirmeleri, çamur oluşumu gibi dezavantajları da mevcuttur (Khan vd., 2023).

Fiziksel yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin katı bir adsorbanın yüzeyine tutunduğu bir işlemdir (Gupta, 2009). Adsorpsiyon sürecinde Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler gibi kuvvetler etkilidir (Kumar vd., 2014). Adsorpsiyon yöntemiyle boyalar, ağır metaller, antibiyoktikler, aromatik bileşikler atık sulardan giderilmektedir (Khan vd., 2023). Bu işlemi ekonomikliği, uygulama kolaylığı, verimliliği ve çevre dostu olması dikkat çekici kılmaktadır (khamis Soliman vd., 2019). Bunlara ek olarak doğal, tarımsal atıklardan oluşan adsorban tercihiyle süreç daha ekonomik ve çevre dostu bir hale getirilebilmektedir.



Şekil 1.2 Yıllara göre boya adsorpsiyonu çalışmaları

Şekil 1.2, Web of Science üzerinden “dye adsorption” anahtar kelimeleriyle yapılan taramada elde edilen bulgulara göre oluşturulmuştur. Tarama, 1980 yılından 2024’ün sonuna kadar olan çalışmaları kapmasamaktadır ve sonucunda 61350 yayın bulunmuştur. İlgili yayınların %78’i son 10 yılda yapılmıştır. 2018’den 2024’ün sonuna kadar yapılan çalışmalar ise yaklaşık %53’ünü oluşturmaktadır. Buna göre son yıllarda boyaların uzaklaştırılması açısından adsorpsiyona yönelik ilginin arttığı söylenebilir.

1.2 Tezin Amacı

Endüstriyel atıkların sonucu olarak ortaya çıkan su kirliliği, dünya için önemli bir sorun halindedir. Su kirliliklerinin sebeplerinden biri olan boyalar, kimyasal yapıları dolayısıyla sulardan uzaklaştırılmadıkları takdirde çevreye son derece zararlı olmaktadırlar. Bu zararın önüne geçmek için kullanılan yöntemlerin başında “adsorpsiyon” gelmektedir. Adsorpsiyonun başta çevre dostu olmasıyla beraber diğer olumlu özellikleri, atık sulardan boya giderim çalışmaları için onu ön plana çıkarmaktadır. Bu çalışmada ise, nötral kırmızı boyar maddesinin nar çekirdeği kabukları ile adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması araştırılacak ve hazırlanan adsorbanın, boyar maddelerin sulardan giderilmesinde alternatif bir biyoadsorban olması incelenecektir.

Çalışmanın ana hedeflerinden biri, doğal bir atığı adsorban olarak kullanarak başka bir atığın ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu çalışmada; nar çekirdeği kabuklarından hazırlanan biyoadsorbanın (NÇK) yeni bir adsorban olması nedeniyle karakterizasyon çalışmaları yapılacaktır. Daha sonra ise hazırlanan adsorbanın örnek bir kirletici olarak seçilen nötral kırmızı (NK) boyar maddesi ile olan adsorpsiyonu incelenecektir. Adsorbat olarak NK boyar maddesinin seçilmesinin nedeni suda çözünebilen ve sentetik bir boyar madde olmasıdır. Çalışmada adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatabilmek için, adsorpsiyon işlemini etkileyen adsorban, adsorbat ve çevre koşulları gibi parametreler incelenecektir. Elde edilen deney sonuçları kinetik ve termodinamik açıdan değerlendirilerek adsorpsiyon mekanizması aydınlatılacaktır. Ayrıca, biyoadsorbanın verimliğini arttırmak amacıyla NÇK adsorbanının yüzeyi NaOH (MNÇK) ile modifiye edilecek ve her iki adsorban ile yapılan deney sonuçları karşılaştırılacaktır. Son olarak adsorbanın dayanıklılığı desorpsiyon işlemleri ile test edilecektir.

2
BOYALAR VE BOYAR MADDELER

2.1 Boyalar Hakkında Genel Bilgi

Boyalar, genellikle nesneleri renklendirmek için kullanılan maddelerdir. Renk, bir cismi daha etkileyici kılan bir faktördür. Bu sebeple boyalara karşı ilgi de büyüktür. Öyle ki bu ilginin MÖ 3500 yılında da var olduğunu tarihi kanıtlar göstermiştir. Geçmişte kullanılan boyalar doğal kaynaklı olup; çiçeklerden, sebzelerden, meyvelerden ve hatta bazı böceklerden elde edilmişlerdir. Ancak doğal boyalar sınırlı bir renk aralığına sahip, güneş ışığına ve yıkamaya karşı da dayanıklı değillerdir. İnsanoğlu yeni bir arayış içerisindeyken 1856 yılında WH Perkins tarafından laboratuvar ortamında ilk sentetik boyalar elde edilmiştir. Sentetik boyalar doğal boyalara göre daha parlak tonlar ve daha geniş renk skalası sunmuştur. Günümüzde boyar maddeler çeşitli amaçlar için kullanılan büyük bir sektör haline gelmiştir (Kant, 2011).

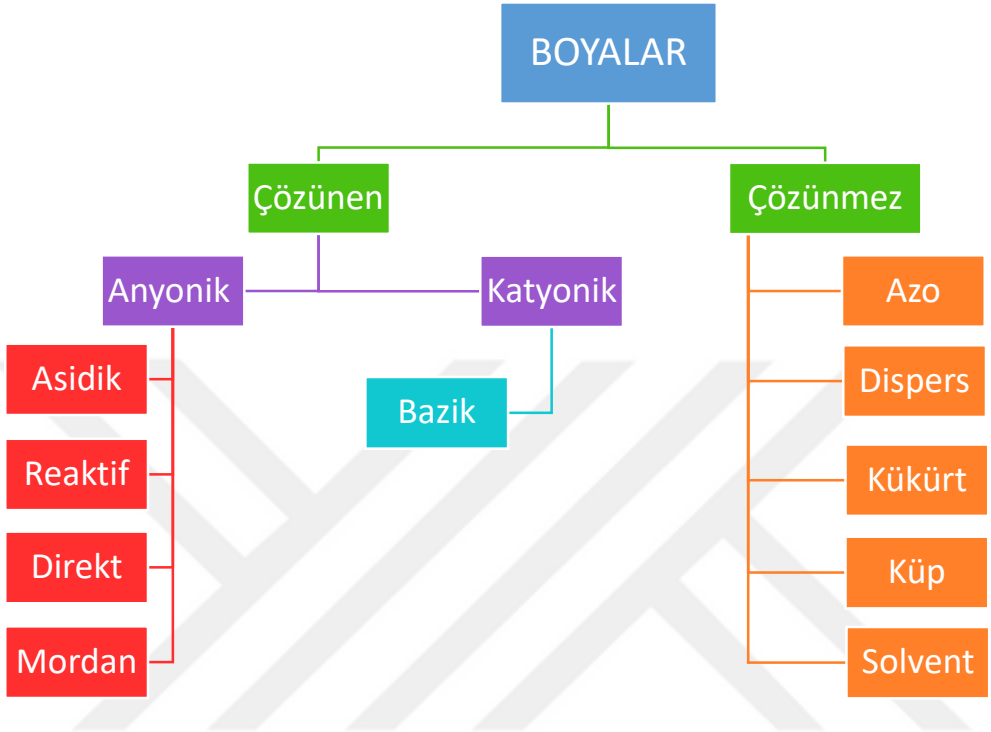
Boyalar temelde kromofor ve oksokrom olmak üzere iki ana bileşenden oluşurlar. Boyaya rengini veren kromofor gruplardır. Kromofor gruplara örnek olarak C=C, C≡C, C=O, C≡N, N=N, NO_2 verilebilir. Oksokrom gruplar ise kromoforu daha güçlü bir hale getirirler. Aynı zamanda boyanın suda çözünür olmasını sağlar ve liflere bağlanmasında da etkilidirler. NH_2, -OH, -SH, halojenler oksokrom gruplara örnektir (Gürses vd., 2016; Samsami vd., 2020).

2.2 Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar moleküler yapılarına, uygulama alanlarına, çözünürlüklerine veya renklerine göre sınıflandırılabilir (Katheresan vd., 2018). Kimyasal yapılarına göre azo, antrokinon, indigoid, ftolasiyanin, kükürt, nitro ve nitröz boyalar olarak

ayrılırlar. Uygulama yöntemlerine göre ise reaktif, dispers, asidik, bazik, küp, direkt boyalar olarak kategorilere ayrılabilirler (Gürses vd., 2016).

Şekil 2.1'de ise sentetik boyaların çözünürlüklerine göre sınıflandırılması yapılmıştır.



Şekil 2.1 Boyaların çözünürlüklerine göre sınıflandırılması (Samsami vd., 2020)

2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

Çözünen boyalar anyonik ve katyonik olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Anyonik boyalar sınıfında asidik, reaktif, direkt ve mordan boyalar bulunurken; katyonik boya sınıfında sadece bazik boyalar vardır. Çözünmez boyalar ise azo, dispers, kükürt, küp ve solvent boyalar olarak sıralanabilir (Samsami vd., 2020).

2.2.1.1 Asidik Boyalar

Asidik boyalar organik sülfonik asitlerden oluşur. Ticari amaçlı kullanılan formları ise sodyum tuzlarıdır. Sülfonat grupları boyanın suda iyi çözünmesini sağlar. Asit boyalarının renkleri genellikle parlaktır. Yıkama ve ışık haslıkları boyar maddenin yapısına göre değişir. Buna bağlı olarak zayıf ya da çok iyi bir performans gösterebilir. Asit boyalar yün, ipek, naylon ve modifiye akriliklere uygulandığı gibi gıda, deri, kağıt, baskı, kozmetik gibi sektörlerde de kısmen kullanılmaktadır. En

asidik boyalar sülfonik asit tuzlarıdır. Antrakinon, azo, trifenilmetan, nitro ve nitrozo ise asidik boyaların başlıca kimyasal sınıflarıdır (Gürses vd., 2016).

2.2.1.2 Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar, yapılarında bir veya birden fazla reaktif grup bulundururlar. Substrata kovalent bağlar ile tutunurlar. Bu bağlanma boyanın, selülozun hidroksi grubuyla reaksiyona girebilecek reaktif gruplara sahip olmasından kaynaklıdır. Reaktif boyalar azo, antrakinon, triarilmetan, ftalosiyanin, formazan, oksazin gibi kromoforik gruplar içerir. Çeşitli renk aralığına sahiptirler. Yüksek ıslaklık haslıkları ve parlaklıkları vardır. Genellikle pamuk ve diğer selülozik malzemeler için tercih edilmektedir. Naylon ve yün için de küçük miktarlarda kullanılmaktadır (Gupta, 2009).

2.2.1.3 Direkt Boyalar

Direkt boyalar uygulaması kolay boyalardır. Bunlar selülozik elyaflar için kalıcılığı olan anyonik boyalar olarak tanımlanırlar. Direkt boya sınıfını poliazo bileşikleri ile birlikte bazı stilbenler, oksazinler ve ftalosiyaninler oluşturmaktadır (Gürses vd., 2016). Geniş bir renk kartelasına sahiptirler fakat yıkama haslıkları orta seviyededir (El Harfi ve El Harfi, 2017). Selülozik liflere karşı ilgileri, sulu çözeltide elektrolitlerin varlığında yüksektir. Pamuk ve suni ipek, deri, kağıt ve kısmen naylonun boyanmasında kullanılır (Gupta, 2009).

2.2.1.4 Mordan Boyalar

Mordanlar doğal boyalarla kimyasal bir bağ oluşturan maddelerdir. Bunlar, doğal boyaların uygulandıkları yüzeye emilmesine ve sabitlenmesine katkı sağlarlar. Doğal boyalar ile mordanların kompleksleşmesi sonucu geniş bir renk aralığı oluşur fakat metal mordanların çoğu zararlıdır. Mordanlara örnek olarak potasyum dikromat, bakır sülfat, demir sülfat, tanen verilebilir (Prabhu ve Bhute, 2012).

2.2.1.5 Bazik Boyalar

Bazik boyalar aynı zamanda katyonik boyalardır. Çoğunlukla amonyumdan kaynaklı pozitif yüklenmişlerdir. Bu pozitif yükler sayesinde, boya suda çözündüğünde renkli katyonlar oluşur. Boyanın renkli kısmını katyonlar sağlar.

Bazik boyalar kağıda, poliakrilonitrile, bazı naylonlara ve bazı polyesterlere uygulanır. Katyonik boyaların birçok elyafta renk haslıkları zayıftır (Benkhaya vd., 2020; Jabar, 2024).

2.2.1.6 Azo Boyalar

En az bir (N=N) bağı içeren boyalar azo boyalar olarak adlandırılırlar. Azo grubu, biri veya her ikisi de aromatik olan iki gruba bağlıdır. Başlıca aromatik aminlerden oluşurlar. Oldukça canlı renklere sahip olmalarının yanı sıra yıkamaya ve ışığa karşı dayanıklıdırlar. Tekstil, deri, ilaç, plastik, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar. Boyaların büyük sınıfını oluştururlar ve yaygın olarak tercih edilirler. Mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli olan azo boyalar, canlı sağlığı için zehirli etkilere yol açabilmektedir. Bu sebeple önlem alınmadan çevreye bırakılmamaları gerekmektedir (Chung, 2016).

2.2.1.7 Dispers Boyalar

Dispers boyalar yapılarında genellike azo ve nitro gruplarını bulundururlar. Sulu bir dispersiyon halinde, hidrofobik lifler için kullanılırlar. İyonik değillerdir. Bu boyalar uygulamalarında genellikle büyük miktarlarda tüketilirler ve bu sebeple büyük oranlarda atık su çıkartırlar. Üstelik yapıları oldukça dirençli olduğundan biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu sebeple kalıcı boya sınıfındadırlar. Genellikle sentetik liflerin boyanmasında tercih edilirler (Benkhaya vd., 2022).

2.2.1.8 Kükürt Boyalar

Kükürt boyalar, aromatik aminlerin, fenollerin ya da nitro bileşiklerinin kükürt veya çoğunlukla alkali polisülfürlerle ısıtılmasıyla sentezlenen boyalardır. Yapıları çok iyi belirlenememiştir, bu sebeple üretim için kullanılan süreç ve ham madde ile tanımlanırlar. Kükürt boyalar, esasında heterosiklik halkalardaki sülfür, disülfür ve polisülfür gibi bağlarla, çoğunlukla kükürtten oluşan moleküler türlerin karışımıdır. Kromofor yapıları ise tiyazon, tiyazol, tiantrenler ve fenotiyazontiyoantron esaslıdır. Kükürt boyalar suda çözünmedikleri için uygulamalar esnasında sodyum sülfit çözeltisi ile löko formuna indirgenirler. En donuk renk aralığına sahip olan kükürt boyalar oldukça ekonomiktirler. Genellikle selülozik elyafların

boyanmasında kullanılsalar da belirli oranlarda ipek, kağıt ve bazı derilerin boyanmasında da tercih edilirler (Gürses vd., 2016).

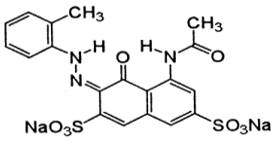
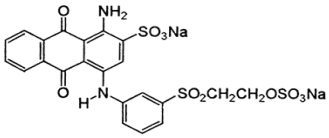
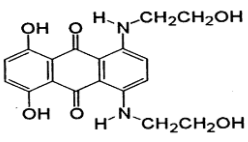
2.2.1.9 Küp Boyalar

Küp boyalar, çözünmeyen boya sınıfının bir türüdür. Suda çözünür hale getirmek için ise alkali bir çözeltide indirgenirler. Böylece suda çözünen löko formu elde edilir. Uygulanan nesnenin içine yayıldıktan sonra oksitlenerek yeniden suda çözünmez haline döner. Küp boyaların ışığa karşı iyi haslıkları olduğu gibi yıkamalarda solmaya karşı dirençleri de vardır. Kullanım alanları ise pamuk, yün suni ipek ve keten kumaşlar olarak sıralanabilir (Hemashenpagam ve Selvajeyanthi, 2023).

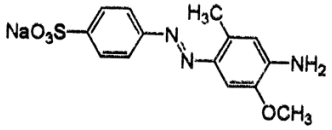
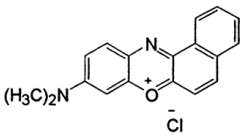
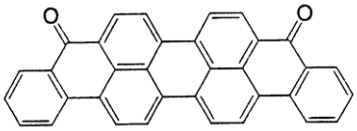
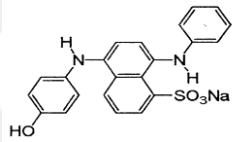
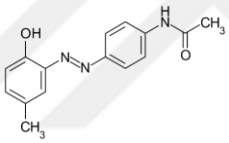
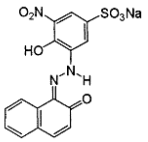
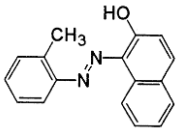
2.2.1.10 Solvent Boyalar

Solvent boyalar, suda çözünmeyen solventte çözünen boyalardır. Bu boyalar ya polar değildir ya da az polardır. Dolayısıyla yapılarında karboksilik asit, sülfonik asit, kuaterner amonyum gibi polar çözündürücü olan gruplar bulunmamaktadır. Solvent boyalar yağlar, mumlar, yağlayıcılar, plastikler ve benzin için kullanılır (Hunger, 2007).

Tablo 2.1 Boya sınıfları ve örnekleri (Benkhaya vd., 2020)

Boyanın Sınıfı	Örneği	
Asidik		Asit kırmızı 35
Reaktif		Reaktif mavi 19
Disperse		Dispers mavi 7

Tablo 2.1 Boya sınıfları ve örnekleri (Benkhaya vd., 2020) (devamı)

Direkt		Direkt turuncu 40
Bazik		Bazik mavi 6
Küp		Küp mavi 20
Kükürt		Kükürt parlak yeşil
Azo		Dispers sarı 3
Mordan		Mordan siyah 17
Solvent		Solvent turuncu 2

2.3 Boyaların Zararları

Boyalar, genellikle uygulanan ürünü daha dikkat çekici kılmak, ürünün niteliğini artırmak amacıyla kullanılırlar. Üretim ve uygulama süreçlerinden sonra artan boyalar ise kontrollü bertaraf edilmedikleri takdirde sulara karışarak canlılar ve çevre için büyük bir tehdit haline gelirler.

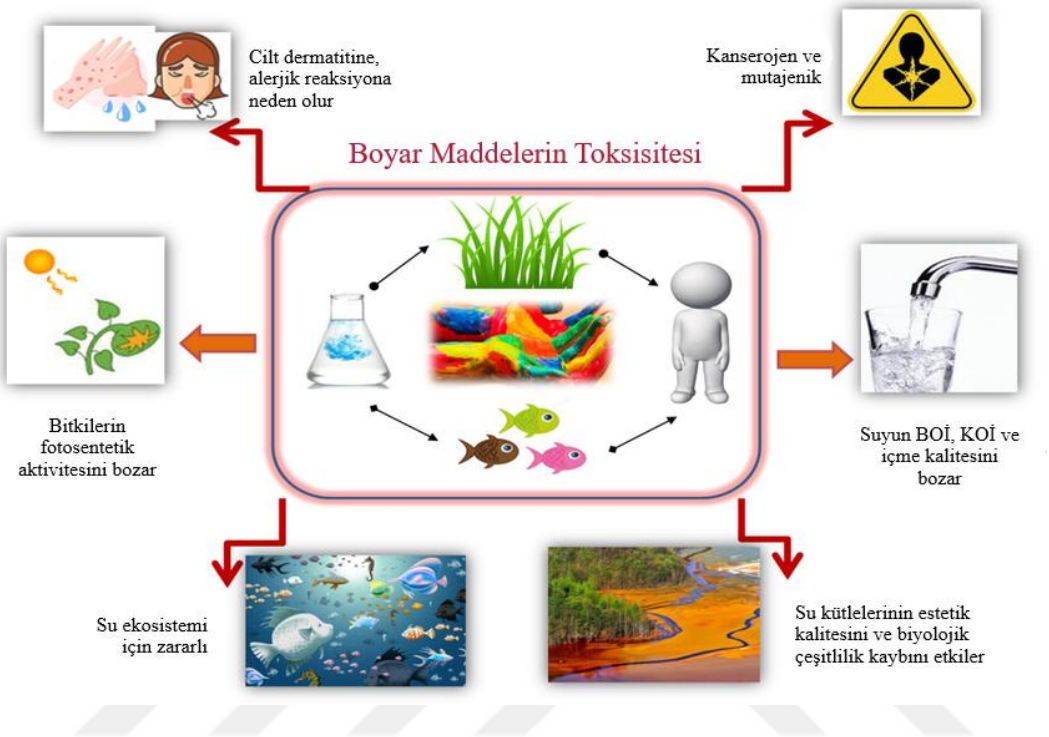


Şekil 2.2 Boya kirliliğinin kaynakları (Dutta vd., 2021)

2021 yılında Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yer altı, toprak ve yüzey suları gibi farklı su ortamlarında sentetik boyaların tespit edildiği gösterilmiştir (Sharma vd., 2021). Bu durum boyaların zararlı etkilerinin, ekosistemin tamamını etkilediğini gözler önüne sermektedir.

Boyanın zararlı etkilerinden biri, suya karıştığında güneş ışığının emilmesine ve yansımasına neden olmasıdır. Bunun sonucunda, ışık emildiği için, alglerin fotosentez kapasiteleri düşmektedir. Çok küçük miktarda bir boya bile suda görünebilir ve suyu bulanıklaştırır. Su ortamına karışan boyar maddeler aynı zamanda suyun kötü kokmasına sebep olabilmektedirler. Atık boya miktarının artışıyla da alglerin yaşamsal birçok parametresi olumsuz etkilenir. Ayrıca algler üzerinde farklı boyaların farklı etkileri olduğu da bilinmektedir. Diğer bir zararı da, boyanın bu yolla besin zincirine dahil olmasıdır. Suyun kirlenmesine neden olan boyar maddeler balıklarda veya diğer su canlılarında birikebilir (Sharma vd., 2021). Kalitesi bozulan su, bakteri ve virüslerin çoğalması için elverişli bir ortam sağlayabilir. Bu su canlılar tarafından direkt ya da dolaylı yollardan tüketildiğinde

çeşitli hastalıklara zemin hazırlar. Bunlara ek olarak boya atıkları ormanlara ya da tarlalara yayılarak toprakların gözeneklerini tıkarlar. Bu da toprağın verimsizleşmesine, tarımsal faaliyetlerin azalmasına sebep olur (Katheresan vd., 2018).



Şekil 2.3 Boyaların toksik etkileri (Saharan vd., 2023)

Boya atıkları insanlarda ve hayvanlarda çeşitli rahatsızlıklara yol açan bir risk unsurudur. Örneğin cilt için tahriş edici bir etkendir. Gözle temasında ise kalıcı göz hastalıklarına sebep olabilir. Üstelik atık sulardaki bu boyaların içerdikleri kimyasallar buharlaşabilir ve solunduğunda nefes almakta güçlük yaşanmasına neden olur. Ayrıca boyaların kanserojen olduğu da bilinmektedir (Robinson vd., 2001; Rodríguez-Couto vd., 2009; Katheresan vd., 2018). Özellikle azo boyalar kanserojen ve mutajenik etkilere sahiptir. Vücuda sindirim kanalıyla alındıkları takdirde DNA hasarına neden olurlar (Sharma vd., 2021).

Bu kadar önemli riskler taşıyan boya atıklarına, bir çözüm bulunması zorunluluk halini almıştır. Gerek uzaklaştırma yöntemleri gerek yasal yaptırımlarla bu sorunun üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır. Örneğin atık boyar maddelerle ilgili çıkan bir kanunda, boya kullanan endüstrilerin atık sularının Tehlikeli Kimyasalların Sıfır Deşarjı Programından uyarlanan Uluslararası Boya Endüstrisi Atık Su Deşarj

Kalite Standartları'na uymasını zorunlu kılmıştır (Dos Santos vd., 2007; Katheresan vd., 2018).

Tablo 2.2 ile uluslararası izin verilen standartlarda boya atık kirletici deşarjı gösterilmiştir. Salınan boya atıklarının biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, rengi, pH'ı, askıdaki katı maddeleri ve sıcaklığı seviyeleri salınmasına izin verilen miktarın altında olmalıdır.

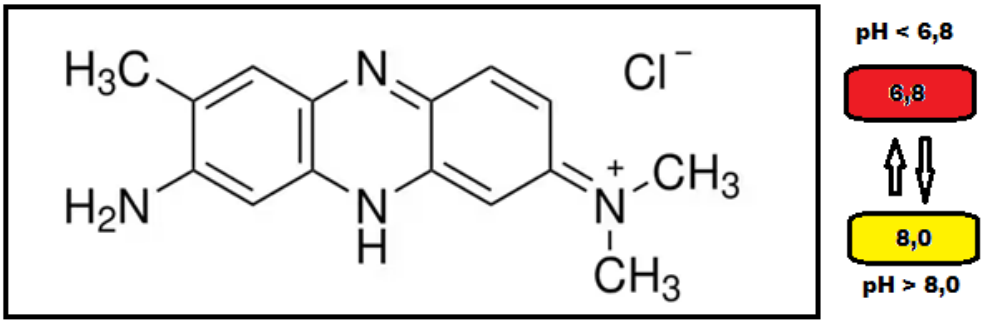
Tablo 2.2 Boya atıklarının çevreye boşaltılmasına ilişkin uluslararası standart (Katheresan vd., 2018)

Etken	İzin Verilen Standart
Biyolojik oksijen ihtiyacı	30 mg/L altı
Kimyasal oksijen ihtiyacı	50 mg/L altı
Renk	1 ppm altı
pH	6-9 arası
Askıda katı madde	20 mg/L altı
Sıcaklık	42^{o}C altı
Toksik kirleticiler	Serbest bırakılmasına izin verilmez

Bunlara rağmen, tekstil atıklarının salınımına ilişkin hala uluslararası bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ülkelere göre atık su kalitesine ilişkin farklı sınırları listeleyen resmi bir belgeye henüz rastlanılmamıştır. Kanada, AB ülkeleri, Amerika Birleşik Devletleri ve Avustralya, boyalar da dahil olmak üzere arıtılmış atık sudaki farklı kirleticilerin eşik konsantrasyon seviyelerini belirleyen çevre mevzuatını zorunlu kılmaktadır. Ülkemizde de AB modeli kullanılmaktadır (Khan vd., 2006; Chequer vd., 2013).

2.4 Nötral Kırmızı

Nötral kırmızı (NK), $C_{15}H_{17}ClN_4$ formülasyonuna sahip katyonik bir boyadır (Iram vd., 2010). Suda çözünen bu boyanın, pH 6.8 ile 8.0 arasında rengi kırmızıdan sarıya döner (Zhou vd., 2011).



Şekil 2.4 NK'nin kimyasal yapısı

Aromatik halka yapısında iki nitrojen atomu içeren trisiklik aromatik bir amindir. Bununla birlikte, NK boyar maddesinde bulunanlar da dahil olmak üzere aromatik bileşiklerde bir C-N ikamesinin varlığı, NK'nin suda çözünür olmasına izin verir, dolayısıyla biyolojik yararlanımını artırır. Bu da, NK'nin hareketliliğinin artmasına, potansiyel olarak toksisitesinin ve mutajenitesinin fazlalaşmasına neden olabilir (Kastury vd., 2015).

NK boyası tekstil, deri gibi endüstriler ile çevre ve biyolojik araştırmalarda kullanılır (Kastury vd., 2015). Ayrıca analitik laboratuvarlarda pH göstergesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Iram vd., 2010).

Ayrışma esnasında NK karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen klorür, nitrojen oksit gibi zararlı bileşiklerin yayılmasına sebep olur (Çoruh ve Gürkan, 2014). Dolayısıyla bu boyanın çevreden uzaklaştırılması son derece önem arz etmektedir.

2.4.1 Nötral Kırmızı İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

NK boyar maddesinin uzaklaştırılması için yapılan adsorpsiyon çalışmaları incelenmiş ve bazıları Tablo 2.3'te listelenmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde izoterm modellerinin genellikle Langmuir'e, kinetik modelin ise yalancı ikinci mertebe ile uyumluluk gösterdiği görülmüştür.

Tablo 2.3 NK ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları ve deneysel bulguları

Adsorban	q_m (mg/g)	İzoterm modeli	Kinetik modeli	Referans
Pamuk kabuğu çekirdeği	166,7 (20°C) 174,7 (30°C) 176,9 (40°C)	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	(Zhou vd., 2011)
Beyaz yonca sapı tozu	113	Langmuir ve Freundlich	Yalancı birinci mertebe	(Gul vd., 2023)
Asitle işlenmiş çam talaşı	26,7	Langmuir	-	(Pourreza ve Naghdi 2011)
Bambu filizi kabuğu	179,3201 (30°C) 166,2616 (40°C) 159,5537 (50°C)	Langmuir ve Freundlich	Yalancı ikinci mertebe	(Jiang vd., 2013)
NaOH ile modifiye edilmiş greyfurt kabuğu	640,3	Langmuir ve Koble-Corrigan	Elovich ve Yalancı ikinci mertebe	(Zou vd., 2013)
Yer fıstığı kabuğu	37,5	Toth ve Langmuir	Yalancı birinci mertebe ve Yalancı ikinci mertebe	(Runping vd., 2008)
Oksalik asit ile modifiye edilmiş pirinç kabuğu	47,38 (10°C) 50,74 (20°C) 63,95 (30°C)	Redlich-Peterson ve Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	(Zou vd., 2010)
Nar çekirdeği kabuğu	69,93	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	Bu çalışma

Tablo 2.3 NK ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları ve deneysel bulguları (devamı)

NaOH ile modifiye edilmiş nar çekirdeği kabuğu	104,17	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	Bu çalışma

3
NAR

3.1 Nar Hakkında Genel Bilgi

Nar, bilimsel adıyla *Punica granatum* L., bilinen en eski meyvelerden biridir. Geniş bir coğrafi dağılıma sahiptir. Çeşitli iklim koşullarına uyum sağlayabilir. Besleyici ve tıbbi özellikler içerir.

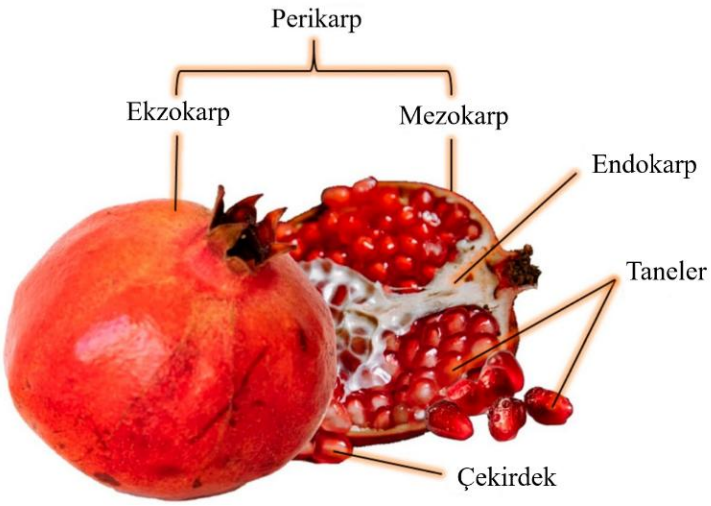
Narın kökeni İran'ın bazı bölgeleri başta olmak üzere Orta Asya'ya dayanmaktadır. Öyle ki, MÖ 3000'de İran'da ve İsrail'in Eriha şehrinde var olduğu bilinmektedir. MÖ 2000'e gelindiğinde ise nar Fenikeliler tarafından Tunus ve Mısır'a getirilmiştir. Aynı zamanda Türkiye'nin batısı ve Yunanistan'da narın varlığı bilinmektedir. Daha sonra ise nar tüm dünyaya yayılmıştır (Zarfeshany vd., 2014).

Günümüzde nar, subtropikal ve tropik bölgelerde, birçok değişken iklim koşulunda yetiştirilmektedir. Uzun ömürlü ve kuraklığa dayanıklıdır. Ticari nar yetiştiriciliğinin ana merkezi Akdeniz ülkeleridir. Buna ek olarak Asya ülkeleri ve eski Sovyetler Birliği ülkelerinde de üretimi yapılmaktadır. Ayrıca Arjantin, Avustralya, Brezilya, Şili, Güney Afrika ve Amerika Birleşik Devletleri'nin bazı bölgelerinde nar yetiştiriciliği yapıldığına dair raporlar bulunmaktadır (da Silva vd., 2013). Dünya çapında 500'den fazla nar çeşidi yetiştirilmekte olup, dünyadaki son yıllarda ortalama nar meyvesi üretimi 1,5 milyon tondur (Sau vd., 2021).

İnsanoğlu, narı çok uzun zamandır çeşitli alanlarda faydalanmak üzere kullanmıştır. Narın farklı kültürlerde farklı amaçlarla kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin, narın ismi hem Arapça'da hem de İbranice'de "cennet meyvesi" anlamına gelirken Yunanlılar ise "ölülerin meyvesi" olarak tanımlamıştır (Lansky vd., 2000; Stover ve Mercure, 2007).

Nar meyvesi çiğ olarak tüketildiği gibi uzun bir süredir tıbbi özelliklerinden de faydalanılmaktadır. Öyle ki, antik edebiyatta nar en önemli ilaç olarak bilinmektedir. Ayrıca "süper gıda" unvanını tıbbi açıdan inanılmaz faydaları sayesinde almıştır. Tüm bunlara rağmen, nar insanlar tarafından yeterince ilgi görmemiştir. Lakin son zamanlarda yapılan araştırmalar sayesinde narın faydaları yeniden gün yüzüne çıkarılmıştır (da Silva vd., 2013). Özellikle obezite hastalarının tedavisinde oynadığı rol araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Al-Muammar ve Khan, 2012).

Nar bitkileri genelde 5-10 metre yüksekliğinde çalı formundaki ağaçlardır. Bazı nar ağaçları 1-2 metre boylarında kalabiliyorken bazıları 30 metreye kadar çıkabilmektedir. Kabuklu koyu gri renkte pürüzsüz bir gövdeye sahiptir. Parlak kırmızı, pembe veya turuncu renklerde çiçekleri vardır. Yaprakları ise birbiriyle karşılıklı olmak üzere dikdörtgen şeklinde ve dar bir yapıdadır. Yenilebilir kısmı olan meyvesi, yuvarlak, altıgen şekillidir. Yaklaşık 200 gram ağırlığında olan narların çapları ise 5-12 cm civarındadır. Bu meyve kabuk, tane tohumları içerir. Kabuk, tohumları içeren taneleri çevrelemiş vaziyettedir (Newman vd., 2007; Zarfeshany vd., 2014). Direkt yenildiği gibi meyve suyu olarak da tüketimi yaygındır.



Şekil 3.1 Narın anatomik yapısı (Teniente vd., 2023)

Nar meyvesinin perikarp olarak adlandırılan kabuğu, ağırlığının %50'sini oluşturur. Kalan %50'lik kısmın; %40'ı tanelerden, %10'u ise çekirdeklerden kaynaklanır. Çekirdeklerin %20'si de yağdan oluşmaktadır (Moga vd., 2021).

Çekirdeklerde yağ dışında proteinler, ham lifler, vitaminler, mineraller, pektin, şekerler, polifenoller, izoflavonlar bulunmaktadır. Nar tanelerinin yenilebilen kısmı ise %85 sudan oluşmaktadır. Geri kalan kısmı da antosiyaninler, flavonoidler, fenolikler, organik asitler, şekerler ve pektinden oluşur. Özellikle nar kabukları; narın mineraller, fenolikler ve karmaşık polisakkaritler ağırlıklı kısmıdır (Kandylis ve Kokkinomagoulos, 2020). Tüm bunlar göz önüne alındığında narın besin değerleri açısından zengin bir kaynak olduğu görülmektedir. Polifenollerin önemli bir kaynağı olan nar, antosiyaninler, tanenler, fenolik asitler, flavonoller ve organik asitler içerir (Nuncio-Jáuregui vd., 2015).

Tanenler ailesi, sırasıyla ellagitanenler ve gallotanenler olmak üzere iki üye içerir. Bir yandan ellagitanninler çoğunlukla perikarpta, tohumlarda, çiçeklerde ve ağaç kabuğunda bulunurken, diğer yandan gallotanninler çoğunlukla yapraklarda bulunur. Ellagitanninler ailesine ait bir madde olan punikalagin, nar suyunun antioksidan etkisinin yarısından fazlasından sorumludur (Turrini vd., 2015).

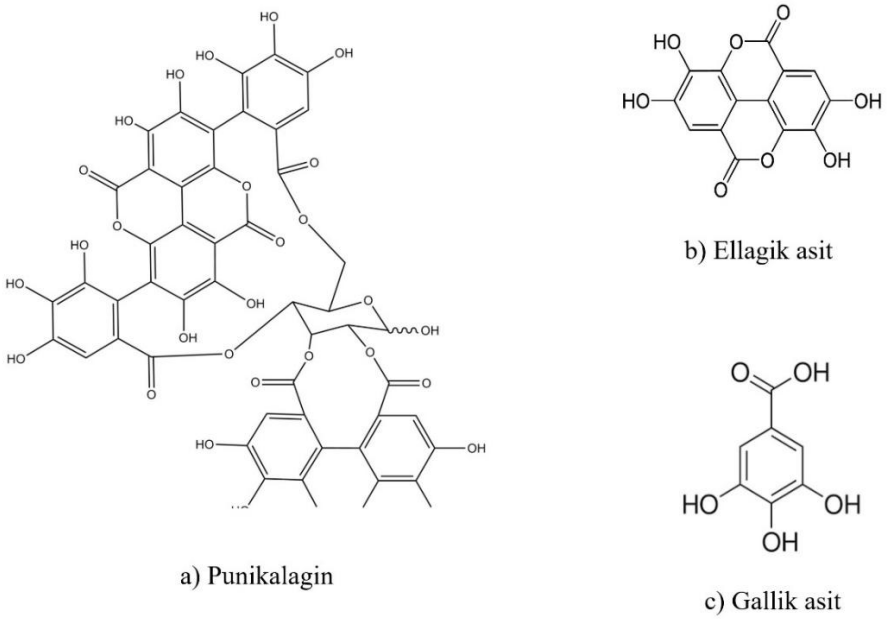
Fonksiyonel bir gıda olarak narda önemli rol oynayan bir diğer bileşen ise antosiyaninlerdir. Suda çözünebilen bu bitki pigmentleri flavonoid ailesine aittir ve meyve ile suyunun renginden sorumludur. Flavonoller, antosiyaninler ve fenolik asitleri içeren flavonoidler esas olarak narın kabuğunda ve suyunda bulunur (Kandylis ve Kokkinomagoulos, 2020).

Ayrıca nar kabuğunun, meyvenin taneleri ve çekirdeklerinden daha yüksek bir antioksidan kapasitesi içerdiği ve dolayısıyla güçlü bir biyoaktif bileşik olduğu da rapor edilmiştir. Bu sonuç nar kabuğunun, nar suyuna kıyasla daha yüksek konsantrasyonda fenolik bileşiğe sahip olduğunu gösteren diğer çalışmalarla uyumludur (Russo vd., 2018).

2012 yılında Elfalleh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise narın kabuğu, çekirdeği, çiçeği ve yaprağı olmak üzere farklı bölümlerindeki antioksidan değerleri analiz edilmiştir. Sonuçlar antioksidan açısından kabuğun en zengin olduğunu gösterirken onu sırasıyla çiçeği, yaprağı ve tohumu takip etmiştir (Elfalleh vd., 2012).

Narın biyoaktif sağlık etkileri, içerdiği geniş yelpazedeki fitokimyasallara bağlanmıştır. Nardaki en baskın fitokimyasalın, daha önce de belirtildiği gibi,

polifenoller, esas olarak hidrolize edilebilir ellagitanninler ve antosiyaninler olduğu düşünülmektedir (Kandylis ve Kokkinomagoulos, 2020).



Şekil 3.2 Narın bazı bileşikleri (a) Punikalagin (b) Ellagik asit (c) Gallik asit

Nar biyoaktif bileşik çeşitliliği yönünden oldukça zengindir. Gallik asit, ellagik asit punikalagin narın içerdiği biyoaktif bileşiklerden bazılarıdır. Bu bileşikler nara, antioksidan, antiinflamatuar ve antimikrobiyal aktivite kazandırmaktadır (Cheng vd., 2023). Aynı zamanda birçok kronik hastalığın önlenmesinde ve tedavisinde nar kullanılmaktadır.

3.2 Narın Kullanım Alanları

Nar gerek gıda olarak gerek gıda dışı çeşitli kullanım özelliklerine sahiptir. Gıda olarak taze tüketilmesinin yanı sıra, meyve suyu yapımında da kullanılmaktadır. Nar suyu pek çok yerde popüler bir içecektir. Çeşitli sosların yapımında veya mezeler için tercih edilmektedir. Nardan meyve suyu elde edilmesinin yanı sıra özütleri de rağbet görmektedir. Örneğin, bazı bölgelerde nar taneleri kurutularak anardana adı verilen bir baharata dönüştürülmektedir (da Silva vd., 2013). İnsan beslenmesinin yanı sıra hayvanların da gıda kaynağı olan nar, özellikle geviş getiren hayvanlar için yem olarak kullanılmaktadır (Taher-Maddah vd., 2012).

Bu bitkinin tıbbi faydaları ise geçmişten beri bilinen bir gerçektir. Öyle ki birçok rahatsızlığın iyileştirilmesinde veya engellenmesinde tercih edilmiştir. İçerdiği

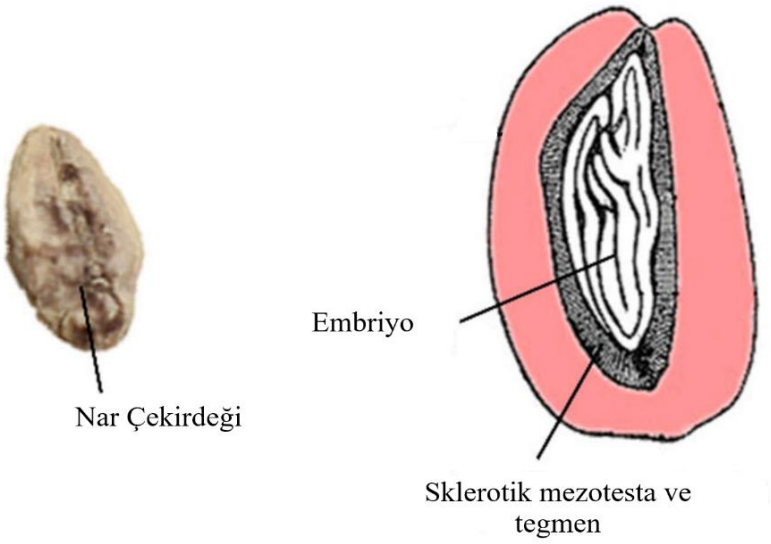
polifenoller sayesinde antiinflamatuar, antioksidan özellikler taşır. Bunlara ek olarak nar özütünün kontrolsüz hücre çoğalmasına karşı apoptozu harekete geçirmesi onu potansiyel bir antikarsinojenik yapmıştır (Zarfeshany vd., 2014).

Bir diğer kullanım alanı ise boyamadır. Çok uzun yıllardır nar çiçekleri ve kabukları boya yapımında tercih edilmiştir (Stover ve Mercure, 2007). Mürekkep yapmak için ise narın yapraklarından faydalanıldığı bilinmektedir (da Silva vd., 2013).

Bunların dışında nar estetik amaçlı da sık sık kullanılmaktadır. Süs bitkisi olarak kullanıldığı gibi mimaride ya da resim sanatında nara rastlamak mümkündür (Stover ve Mercure, 2007).

3.3 Nar Çekirdeği

Nar tanelerinin içerisinde bulunan çekirdekleri, bütün bir narın %10'unu oluşturmaktadır. Çekirdekler embriyoya sahiptirler. Bu embriyolar Şekil 3.3'te görüldüğü gibi tegmen ve sklerotik mezotesta isimli yapılarla korunmaktadır (Montefusco vd., 2021).



Şekil 3.3 Nar çekirdeği ve yapısı (Montefusco vd., 2021)

Nar çekirdekleri yapılarında yağ, protein, şeker, pektin gibi bileşenler bulundururlar (Tablo 3.1). Aslında nar çekirdeğinin sert kısmı ile içteki embriyo kısmı yapı olarak oldukça farklıdır. Embriyo kısmının yağ içeriği daha fazladır. Embriyoyu çevreleyen sert dış kısım ise daha çok selüloz esaslı malzemelerden meydana gelmiştir.

Tablo 3.1 Nar çekirdeklerinin yaklaşık bileşimi (Ying vd., 2017)

Bileşenler	Değerler (%)
Nem	8.6
Toplam lipid	27.2
Ham protein	13.2
Ham lif	35.3
Pektin	6
Toplam şeker	4.2
Kül	2

Özellikle yağ açısından oldukça zengindirler. Kurutulup temizlenmiş nar çekirdekleri %18 civarında yağ miktarına sahiptir (Zarfeshany vd., 2014). Nar çekirdeğinde bulunan yağ asitleri Tablo 3.2 de listelenmiştir.

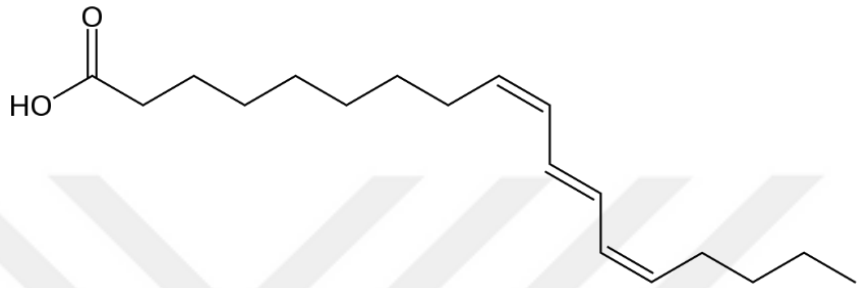
Tablo 3.2 Nar çekirdeğinde bulunan yağ asitleri (Ying vd., 2017)

Yağ Asitleri	Değerler (%)
Punisik asit	65.3
Kaproik asit	2.16
Kaprik asit	0.95
Laurik asit	6.62
Miristik asit	7.52
Miristoleik asit	0.41
Palmitik asit	4.8
Palmitoleik asit	0.47
Stearik asit	2.3

Tablo 3.2 Nar çekirdeğinde bulunan yağ asitleri (Ying vd., 2017) (devamı)

Linoleik asit	6.6
Oleik asit	5.13

Bu yağların arasında punisik asit bolluğuyla öne çıkmaktadır. Punisik asit, üç konjuge çift bağa sahip 18 karbondan oluşan bir yağ asididir. Nar çekirdeğinde bulunan yağların %65'i punisik asitten oluşmaktadır (Zarfeshany vd., 2014).



Şekil 3.4 Punisik asidin kimyasal yapısı

Bunların dışında tohumlarda farklı miktarlarda lignin, izoflavon ve hidroksibenzoik aside rastlanmıştır. Çekirdek kabuğunun yapısında ise malik asit, sitrik asit, askorbik asit gibi organik asitler bulunmaktadır (Moga vd., 2021).

3.3.1 Nar Çekirdeği İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Literatürde, adsorban olarak nar çekirdeğinin kullanıldığı çalışmaların sayısı oldukça azdır. Mevcut çalışmalarda adsorban olarak kullanılan nar çekirdeklerinin hangi aşamalardan geçirildikleri Tablo 3.3 ile listelenmiştir. Ayrıca boyalar dışında diğer zararlı bileşenlerin uzaklaştırılması için de nar çekirdeklerinin tercih edildiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar, narın alternatif doğal bir adsorban kaynağı olma potansiyeli taşıdığını göstermiştir. Literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, nar çekirdeğinin embriyo ve dış kısmı bileşim olarak farklı olduğundan, çekirdeğin tamamı kullanılmamıştır. Çekirdeğin embriyo kısmı sert yapıdan ayrılmış ve adsorpsiyon çalışması için kullanılan adsorban çekirdeğin sert dış kısmı kullanılarak hazırlanmıştır.

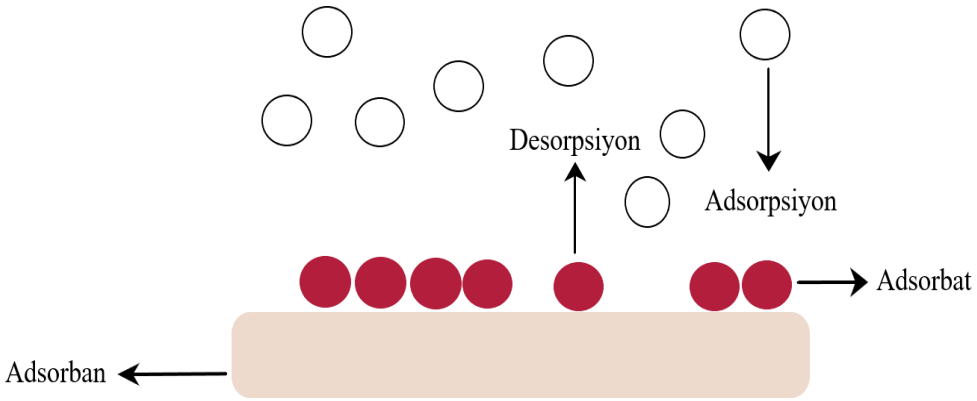
Tablo 3.3 Nar çekirdeği ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları ve adsorbanların hazırlanışı

Adsorbat	Adsorbanın hazırlanışı	Referans
Reaktif kırmızı 198	Nar taneleri yıkama, kaynatma, kurutma aşamalarından sonra elektrikli öğütücü ile öğütülerek elekten geçirilmiştir.	(Ghaneian vd., 2015)
Kongo kırmızı ve Bromofenol kırmızı	Nar çekirdekleri öğütülüp 60^{o}C'de 1 gece kurutulduktan sonra desikatörde saklanmıştır. Ayrıca nar çekirdekleri hem mekanik hem de kimyasal olarak aktifleştirilmiştir.	(Öztürk vd., 2021)
Eriokrom siyahı T	Nar çekirdekleri yıkama, demleme, süzme gibi aşamalardan geçirdikten sonra 70°C'de bir fırında kurutulmuştur. Öğütücü ile toz haline getirilip tekrar kurutulmuştur.	(Hassan ve Obaid, 2020)
Fenolik bileşikler	Endüstri atığı olarak elde edilen nar tanelerine öğütme, 40°C'de 48 saat kurutma, eleme ve ultrason destekli yöntemle ekstraksiyon ve 40°C'de 24 saat kurutma işlemleri uygulanmıştır. Ek olarak adsorbana hem termal hem de kimyasal aktivasyon yapılmıştır.	(Papaoikonomou vd., 2021)
Krom (VI)	Nar çekirdekleri ayrılıp yıkandıktan sonra 2 saat kaynatılmıştır. 100-105^{o}C'de 24 saat süreyle kurutulup değirmende öğütülmüştür. Ardından 40-100 mesh gözenek boyutundaki elek yardımıyla eleme işlemi uygulanmıştır.	(Ghaneian vd., 2017)
Nötral kırmızı	Nar çekirdekleri etrafındaki etli kısımdan ayıklanıp kırıcıda kırılarak, çekirdeğin içindeki yağlı kısım çıkarılmıştır. Nar çekirdek kabukları yıkama, 70^{o}C'de kurutma, öğütme ve 100 μm'lik elekten geçirme aşamaları uygulanmıştır. Ayrıca NaOH ile modifikasyon çalışmaları da yapılmıştır.	Bu çalışma

4
ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi

Adsorpsiyon sıvı veya gaz moleküllerinin katı bir yüzeye transferiyle, birbirleriyle etkileşime girerek arayüzey meydana getirdiği bir yüzey işlemidir. İşlemdeki dengeyi ara yüzey katmanı gösterir (Alaqarbeh, 2021). Genellikle tersine çevrilebilir olan bu sürecin aksi desorpsiyon olarak tanımlanır.



Şekil 4.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi

Ek olarak fazların türüne göre adsorpsiyon, sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerinde gerçekleşebilir (Dąbrowski, 2001).

Adsorpsiyon temelde 3 basamak üzerinde meydana gelir. Bunlardan ilki katı formdaki adsorbanın dış yüzeyine çözelti halindeki adsorbatın taşınmasıdır. İkinci adım ise katı yüzeyde tutunmuş sıvı aracılığıyla geçişin sağlanmasıdır. Son olarak adsorbanın yüzey atomları ve adsorbat ile etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşimin türüne göre adsorpsiyon kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılır. Eğer adsorbat ile adsorban arasında kovalent bağ benzeri güçlü etkileşimler meydana geldiyse

kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırır. Fiziksel adsorpsiyon ise bu etkileşimin Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf olmasıyla ortaya çıkar. Adsorban gözenekli katıysa adsorbat molekülleri dış yüzeydeki sıvı filmden geçtikten sonra gözeneklere dağılarak adsorbe edilir. Bu basamaklardan yavaş olan ile adsorpsiyonun kinetiği belirlenebilir. Eğer birinci adım en yavaş oluyorsa adsorpsiyon, fiziksel bir süreç olarak tanımlanır. Burada taşınma aşaması gerçekleşmiştir. Bu durumla çoğunlukla küçük adsorban boyutu, güçsüz karıştırma ve derişik olmayan adsorbat konsantrasyonlu sistemlerde karşılaşılır. İkinci adım en yavaş gerçekleşirse, sonuç difüzyon işleminden etkilenir. Üçüncü adım en yavaş basamaksa adsorpsiyon kimyasal bir süreçle ilerler. Diğer iki adımın aksine adsorbanın verimliliği kontrollü şekilde etkilenebilir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

İyi bir adsorpsiyon performansı için adsorbandan beklenen bazı özellikler vardır. Adsorbat moleküllerinin tutunabileceği büyük bir iç hacme sahip olması gerekir. Bunun yanı sıra yüzey alanı, gözenek boyutu gibi faktörler de göz önünde bulundurulur. Yüzey alanının artması adsorpsiyon verimliliğini artırır. Buna göre adsorban parçacıkları gerekli fiziksel işlemler uygulanarak uygun boyutlara getirilebilir. Adsorpsiyon kapasitesini belirleyen bir diğer husus da adsorbanın kimyasal özellikleridir. Fonksiyonel grupları, iyonizasyon derecesi, çözücü içinde uğradığı değişim miktarı dikkate alınmalıdır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

4.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon etkileşim biçimine göre fiziksel ve kimyasal olarak iki ayrı grupta incelenebilir.

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon başka bir ifadeyle fizisorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimlerin bir sonucudur. Bu etkileşimler genelde Van der Waals kuvvetleridir. Adsorban ya da adsorbatın yapısında kimyasal bir değişim meydana gelmez (Alaqarbeh, 2021). Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir. ΔH değeri yaklaşık -20 kJ.mol^{-1} olan fizisorpsiyonda sıcaklığın artması adsorpsiyon performansını düşür (Rápó ve Tonk, 2021). Bir aktivasyon enerjisine gerek duyulmaz. Bu sebeple adsorpsiyon daha kolay ve daha hızlı gerçekleşir (Agarwala ve Mulky, 2023).

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

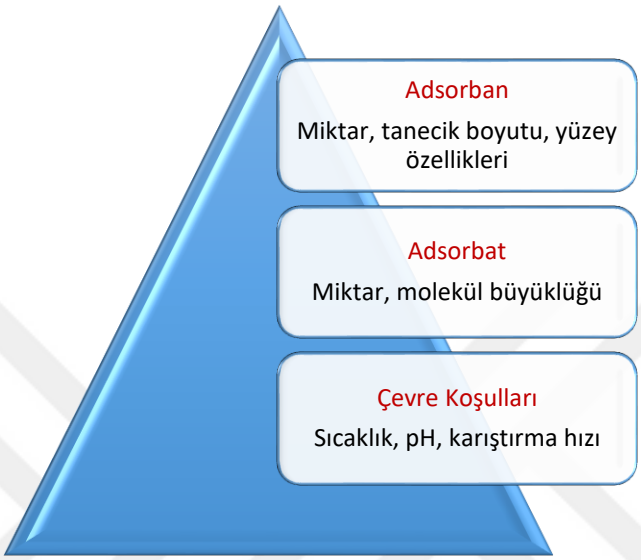
Diğer bir adıyla kemisorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin elektron paylaşımı veya aktarımı ile gerçekleşmesine dayanır. Kemisorpsiyon fizisorpsiyondan daha az rastlanan bir adsorpsiyon türdür. (Agarwala ve Mulky, 2023). Kimyasal adsorpsiyonun ΔH değeri -200 kJ.mol^{-1} olarak belirtilmiştir. Dengeye ulaşana kadar, artan sıcaklık miktarı adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler (Rápó ve Tonk, 2021).

Tablo 4.1 Fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon karşılaştırması (Alaqarbeh, 2021)

Kriterler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Spesifiklik	Spesifik değil	Yüksek spesifiklik
Adsorpsiyonun doğası	Adsorbanın doğasına bağlı	Adsorbanın doğasına bağlı
Tersine çevrilebilirlik	Tersine çevrilebilir	Çoğunlukla tersine çevrilemez
Entalpi	Düşük	Fiziksel adsorpsiyondan daha yüksek
Aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisi gerekmez	Yüksek aktivasyon enerjisi gerekir
Arayüzey bölgesinin adsorpsiyon katmanı	Çok tabakalı	Tek tabakalı
Bağlanma	Van der Waals, London kuvvetleri ve dipol-dipol çekimi. Bu çekim kimyasal türden daha uzun bir aralığa sahiptir ve adsorbat için herhangi bir kimyasal değişiklik yoktur.	Adsorbat ve adsorban arasında oluşan güçlü iyonik bağ veya kovalent bağ, kimyasal değişiklik olur. Bu çekim fiziksel tipe göre daha kısa aralığa sahiptir.

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen birden fazla etken vardır. Bunlar başlıca pH etkisi, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon işleminden iyi bir sonuç almak için bu parametrelerin dikkate alınıp gerekli düzenlemelerin yapılması önemlidir.



Şekil 4.2 Adsorpsiyon işlemine etki eden parametreler

4.3.1 pH Etkisi

pH adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Özellikle boyaların uzaklaştırılmasında, boyanın türüne göre bu etkinin göz önünde bulundurulması gerekir. Asidik çözeltilerde anyonik boyaların adsorpsiyonu daha verimlidir çünkü asidik ortamda adsorban protonlanır ve anyonik boya yüzeye daha iyi tutunur. Aynı şekilde bazik ortamda da katyonik boyaların adsorpsiyonu daha yüksektir (Rápó ve Tonk, 2021).

4.3.2 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık etkisi adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişkenlik gösterebilir. Ekzotermik bir adsorpsiyon sürecinde sıcaklığın artması adsorpsiyonu olumsuz etkiler. Bu durumun aksine endotermik bir adsorpsiyonda ise sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılıdır, verimi artırır. Aynı zamanda sıcaklık adsorpsiyon türü için de ayırt edici bir faktör olabilir. Kimyasal bir adsorpsiyonda sıcaklığın artması kimyasal reaksiyonun hızını da artırır ve

böylece adsorpsiyon verimliliği artar. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde ise sıcaklığın artması adsorpsiyon kabiliyetini düşürür (Rápó ve Tonk, 2021).

4.3.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarı etkisi süreci etkileyen bir diğer faktördür. Adsorban miktarı arttıkça adsorbat moleküllerinin tutunacağı aktif bölge de artmış olur. Böylece adsorpsiyon yüzdesi artar. Bir diğer deyişle adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi doğru orantılıdır.

4.3.4 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonu adsorban yüzeyindeki aktif bölgeleri etkileyerek süreci yönlendiren bir diğer etkendir. Genellikle artan adsorbat konsantrasyonu adsorpsiyon yüzdesini azaltır. Bunun sebebi adsorbandaki tutunulacak bölgelerin doygunluğa ulaşmasıdır. Aksine düşük konsantrasyonlu bir çözeltide bu bölgeler nispeten daha fazla olacağı için tutunma işlemi kolay bir biçimde gerçekleşir. Dolayısıyla konsantrasyonun artmasının adsorpsiyon yüzdesi üzerinde olumsuz bir etkisi vardır (Mondal ve Kar, 2018).

4.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun mekanizmasını anlamak için kinetiğini bilmek önemlidir. Aynı zamanda kinetik, adsorbat ve adsorban arasındaki ilişkiyi aydınlatır. Kinetik çalışmalarla elde edilen verilerle adsorpsiyon için kullanılan çeşitli adsorbanlar geliştirilebilir ve endüstriyel ölçekteki uygulamalarda etkili bir ölçüttür. Bu kinetik hesaplamaların yapılabilmesi için birçok denklem veya matematiksel model ileri sürülmüştür. Deney sonuçlarının her bir kinetik modele uygulanması sonucunda en uygun olanı, işlemin kinetiği olarak kabul edilir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Tablo 4.2 Yaygın kinetik modeller ve denklemleri (Ahmed, 2016)

Kinetik model	Denklem	Sabitler
Birinci Mertebe	$\ln(q_t - q_e) = \ln(q_e) - k_1 t$	k_1
İkinci mertebe	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2

Tablo 4.2 Yaygın kinetik modeler ve denklemleri (Ahmed, 2016) (devamı)

Parçacık İçi Difüzyon	$\boldsymbol{q_t = k_{pid} t^{1/2} + C}$	k_{pid} C
Elovich	$q_t = \frac{1}{b} + \ln(axb) + \frac{1}{b}\ln(t)$	a, b
Film Difüzyonu	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = K_{fd} t + A$	K_{fd}, A
Avrami	$\frac{q_t}{q_e} = (1 - e^{(-k_A t)^{n_A}})$	k_A, n_A
Modifiye Freundlich	$q_t = k_{mF} C_O t^{1/m}$	C_o m k_{mF}
BWS eşitliği	$\frac{q_t}{q_e} = [1 - \left(1 + (n-1)\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha-1/n-1}\right)]$	m, α, τ
Bangham	$\log\log\left(\frac{C_t}{C_o - q_t m}\right) = \beta + \alpha \log t$	m, α, β
Boyd Film Difüzyonu	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2} e(-n^2 Bt)$	n, B, t

4.4.1 Yalancı Birinci Mertebe (YBM)

Yalancı birinci mertebe (YBM), Lagergren tarafından öne sürülmüş sıvı fazlı sistemler için adsorpsiyon hızına açıklık getiren bir denklemdir. Bilinen eski kinetik denklemlerden biridir (Lagergren, 1898; Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1 (q_e - q_t) \tag{4.1}$$

$t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t=q_t$ sınır koşulları için Denklem (4.1)'in integrali alınırsa,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.2}$$

elde edilir.

q_e: Denge anında birim kütle başınan adsorplanan boyar madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_t: Herhangi bir t anında birim kütle başınan adsorplanan boyar madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

k_1: YBM adsorpsiyon hız katsayısı, dk^{-1}

Zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden k_1 bulunabilir.

4.4.2 Yalancı İkinci Mertebe (YİM)

Yalancı ikinci mertebe (YİM), adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan bir diğer kinetik modeldir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4.3}$$

t=0'da q_t=0 ve t=t'de q_t=q_t ile entengrasyonuyla doğrusal hale dönüştürülür.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 . {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4.4}$$

q_t: Zamanda adsorplanan boyar madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan boyar madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

k_2: YİM adsorpsiyon hız katsayısı, $g.(mg.dk)^{-1}$

Denklem (4.4) ile temsil edilen modelin integral formu, zaman/adsorbe edilen miktar oranının zamanın doğrusal bir fonksiyonu olması gerektiğini öngörmektedir (Rudzinski ve Plazinski, 2009).

YİM'de bir adsorpsiyonun, başlangıç hızı h, t→0 iken;

$$h = k_2 q_e^2 \tag{4.5}$$

ile tanımlanır.

t/q_t – t grafiği çizilirse bu grafiğin eğiminden ve kesişme noktasından faydalanılarak hız katsayısı k_2, adsorpsiyon kapasitesi q_e ve başlangıç adsorpsiyon hızı h bulunabilir (Ho vd., 2001).

4.4.3 Parçacık İçi Difüzyon (PİD)

Parçacık içi difüzyon (PİD) modeli, özellikle atık sudan kirletici uzaklaştırma kinetiği için, YBM ve YİM'den sonra en çok tercih edilen modeldir (Tan ve

Hameed, 2017). Weber ve Morris tarafından Denklem (4.6)'da gösterildiği şekilde geliştirilmiştir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{pid}.t^{0.5} + C \quad (4.6)$$

k_{pid}: PİD hız katsayısı, $mg.(g.dk^{0,5})^{-1}$

C: Adsorpsiyon tabakasının kalınlığını gösteren bir sabit, $mg.g^{-1}$

q_t'ye karşı $t^{0.5}$ grafiği çizilerek hız katsayısı k_i hesaplanabilir fakat bu hesaplamanın yapılabilmesi grafiğin için sıfır kesişim noktasına (C=0) sahip olması gerekmektedir (Tan ve Hameed, 2017).

4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, süreçle ilgili özelliklerin bilinmesini sağlar. Termodinamik veriler, deney sonuçlarıyla ΔG°, ΔH° ve ΔS° gibi parametrelerin hesaplanmasıyla elde edilir.

Gibbs serbest değişim enerjisi ΔG°, adsorpsiyonun istemli olup olmadığının bulunmasında etkilidir. ΔG° değeri negatifse bu sürecin istemli, kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Pozitif bir değer ise işlemin kendiliğinden olmadığını ifade eder. ΔG° Denklem (4.7) ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RTlnK_c \quad (4.7)$$

K_c denge sabitini ifade eder ve denklem (4.8) ile bulunur.

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (4.8)$$

C_{ads}: Sistem dengedeyken adsorplanan maddenin konsantrasyonu $(mg.L^{-1})$

C_e: Sistemin denge anında çözelti ortamında kalan maddenin konsantrasyonu $(mg.L^{-1})$

R: İdeal gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık (K)

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olduğunu öğrenmek için ΔH^o hesaplanır. Endotermik sürecin ısı aldığı, ekzotermik ise ısı verdiği işlemlerdir.

Buna göre ΔH^o değeri negatifse adsorpsiyonun ekzotermik olduğu; pozitifse endotermik olduğu anlaşılır.

$$lnK_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R.T} \quad (4.9)$$

ΔH^o değeri Van't Hoff denklemiyle hesaplanabilir. Denklem (4.9) yardımıyla lnK_c'ye karşı 1/T değerleri ile çizilen Van't Hoff grafiğinin eğimi ΔH^o değerini verir. Aynı zamanda bu grafiğin kesişim noktasıyla ΔS^0 bulunabilir. ΔS^0 entropi değişimini, bir başka deyişle düzensizliği ifade eder. Adsorpsiyon işleminde adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde toplanmasıyla düzensizliğin azalması negatif bir ΔS^0 değerine sebep olur. ΔS^0 değerinin pozitif olması da adsorbanın adsorbata gösterdiği ilgiyle ve artan rastgelelikle açıklanır (Ebelegi vd., 2020).

Aktivasyon enerjisi ise, bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken enerji miktarı ile tanımlanır. Denklem (4.10)'da verilen Arrhenius denklemi yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$lnk = lnA - \frac{Ea}{RT} \quad (4.10)$$

k: hız sabiti

A: Arrhenius faktörü

Ea: Aktivasyon enerjisi ($kJ.mol^{-1}$)

R: Gaz sabiti (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)

Aktivasyon enerjisi, lnk değerlerinin 1/T'ye göre grafiğe geçirilmesinden bulunabilir. Bu grafiğin eğiminden Ea/R değerine ulaşılarak aktivasyon emerjisi hesaplanır.

Adsorpsiyonun türünün belirlenmesinde, aktivasyon enerjisi önemli bir parametredir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi 5 ila 40 $kJ.mol^{-1}$ aralığındayken; kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40-800 $kJ.mol^{-1}$ arasında değişmektedir. Diğer bir deyişle, kimyasal adsorpsiyon çok daha kuvvetli olduğundan yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir (Çelekli vd., 2012).

4.6 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanların sabit sıcaklık altındaki denge durumuna açıklık getirir. Bunun için çeşitli modeller geliştirilmiştir. İzoterm modelleri, aynı sıcaklıkta adsorbana tutunan adsorbat miktarı ile konsantrasyon ya da basınç arasında çizilen bir eğri ile ifade edilir. İzotermler özellikle endüstriyel ölçekte yapılan adsorpsiyon çalışmalarının planlanması için önemlidir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). Bilinen adsorpsiyon izoterm denklemlerinin ifadeleri Tablo 4.3'te özetlenmiştir.

Tablo 4.3 Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan izoterm modelleri ve eşitlikleri (Ahmed, 2016)

İsim	Formül	Sabit / Kapasite
Langmuir	$q_e = \frac{q_e K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F, n
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T x C_e)$	K_T , B_T
Jovanovic	$q_e = q_j(1 - e^{(K_J C_e)})$	K_j , q_j
Harkins-Jura	$q_e = (\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - log C_e})^{1/2}$	A_{HJ}, B_{HJ}
Sips	$q_e = \frac{q_s K_S {C_e}^{1/m}}{1 + K_S {C_e}^{1/m}}$	K_S, m,q_S
Toth	$q_e = \frac{q_T C_e}{(\frac{1}{K_T} + K_S C_e^{m_T})^{1/m}}$	K_T, m_T,q_T
Hill	$q_e = \frac{q_H C_e^{m_H}}{K_H + C_e^{m^H}}$	K_H, m_H ,q_H
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + A_R C_e^{\beta}}$	K_R, A_R, β
Radke-Prausnit	$q_e = \frac{q_e K_R C_e}{1 + K_R C_e^{m^R}}$	K_R, m_R, q_R

4.6.1 Freundlich İzoterm Modeli (FİZOM)

Freundlich izotermi (FİZOM), ilk izoterm modelidir. Herber Freundlich tarafından deneysel verilere dayandırılarak önerilmiştir. Heterojen yüzeylerin adsorpsiyonuna uygulanabilirliği ile bilinmektedir (Freundlich, 1906; Majd vd., 2022). Denklem (4.11), FİZOM'un lineer ifadesini verir.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(C_e) \tag{4.11}$$

K_F: Sorpsiyon kapasitesi (potansiyeli) veya FİZOM denge sabiti

1/n: Sorpsiyon yoğunluğu (gücü)

Sorpsiyon yoğunluğu, adsorban adsorbat arasındaki ilişkinin idealliğini ve sınırını ifade eder. Aynı zamanda yüzeyin heterojenliğini belirtir. n değeri 1'e eşitse bu fazlar arasındaki kısmın konsantrasyona bağlı olmadığını gösterir. Adsorban yüzeyi ne kadar homojen olursa n değeri de 1'e yakın olur. Burada adsorpsiyon süreci boş olmayan bölgelerin yüzdelik oranıyla orantılıdır. 1/n değeri 1'den küçükse normal adsorpsiyon; 1'den büyükse kooperatif adsorpsiyon olarak değerlendirilir (Majd vd., 2022; Agarwala ve Mulky, 2023).

4.6.2 Langmuir İzoterm Modeli (LİZOM)

Langmuir izotermi (LİZOM), önerilen ilk izoterm modellerinden bir diğeridir. Bu izoterm modelinde adsorban ve adsorbatın ideal olduğu kabul edilmiştir. Homojen yüzeylere uygulanır (Majd vd., 2022). Denklem (4.12) bu izotermin doğrusal halinin ifadesidir (Mehr vd., 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{4.12}$$

LİZOM'a ait bir özellik boyutsuz faktörü yani R_L ifadesidir. Denklem (4.13)'te verilen formüle göre hesaplanan R_L değeri 1'den büyükse izoterm bu adsorpsiyon için istenmeyendir. $R_L = 1$ olarak bulunmuşsa süreç doğrusaldır. $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon süreci olumludur. R_L değeri 0'a eşitse de adsorpsiyon tersinmezdir (Hameed vd., 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{4.13}$$

q_e: Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ($mg.g^{-1}$)

C_e: Dengede çözeltideki tutunmamış adsorbat konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

K_L: LİZOM denge sabiti (Langmuir izoterm sabiti veya afinite sabiti) ($L.g^{-1}$)

q_m: Teorik tek tabakalı doyma kapasitesidir (maksimum adsorpsiyon kapasitesi)

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

4.6.3 Temkin İzoterm Modeli (TİZOM)

Temkin modeli (TİZOM), adsorban adsorbat arasındaki ilişkiyi normal dışı yönleriyle de inceler. Varsayımlarından biri adsorpsiyon sürecinin çok tabakalı olduğudur. Ayrıca adsorpsiyon ısısının artması yüzeyin büyümesine sebep olduğundan katmandaki moleküllerin ısılarının doğrusal biçimde azaldığını ifade eder (Majd vd., 2022; Agarwala ve Mulky, 2023).

Eşitlik (4.14) de Temkin izoterminin matematiksel ifadesi görülmektedir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right)\ln(K_T) + \left(\frac{RT}{b}\right)\ln(C_e) \tag{4.14}$$

$$B = \frac{RT}{b} \tag{4.15}$$

b: TİZOM sabiti ($mg.L^{-1}$)

K_T: TİZOM denge sabiti

B: Adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabit ($J.mol^{-1}$)

4.7 Doğal Adsorbanlar

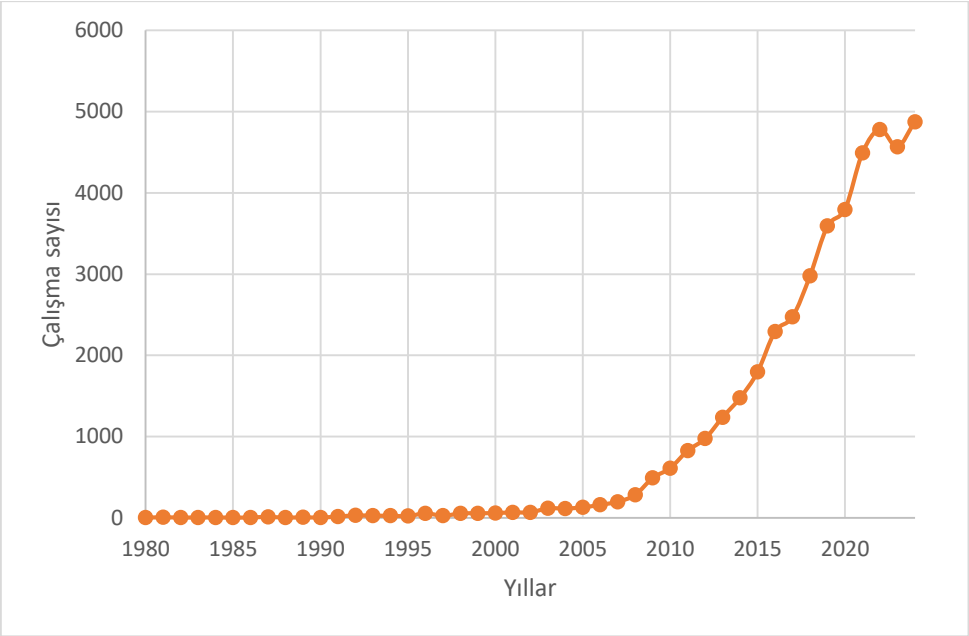
Adsorban seçimi, adsorpsiyon sürecinin verimliliğini etkileyen en önemli adımlarından biridir. Bir adsorbanın işleme uygun olabilmesi için ilk olarak adsorbat ile yüksek adsorpsiyon etkileşimi vermesi beklenir. Buna bağlı olarak adsorpsiyonlarda gerek doğal gerek sentetik adsorbanlar tercih edilmektedir. Doğal adsorbanlar bu noktada daha ekonomik, bol ve çevre dostu olmaları nedeniyle öne çıkar. Bu sebeple maliyetli adsorbanlara alternatif olmak üzere çeşitli doğal kaynaklı ürünler değerlendirilmektedir. Özellikle tarımsal atıklar alternatif olma hususunda dikkat çekmektedir. Zengin selüloz içerikleri ve hidrofilik olmaları onlara avantaj sağlar. Adsorban potansiyeli taşımalarının yanı sıra kapasitelerini

artırabilmek için yapılacak aktivasyonlara uyum sağlayabilirler (Solangi vd., 2021). Bunlar özellikle bol miktarlarda çıkan atıklar olduklarından, kirletici uzaklaştırmak için kullanmak geri dönüşümlerine de destek olur. Araştırmacılar çeşitli doğal kökenli ürünlerin adsorban potansiyeli üzerine çalışmışlardır ve umut vaat ettiklerini raporlarmışlardır. Tablo 4.4 ile çeşitli doğal adsorbanlarla sularda bulunan boyar maddeleri uzaklaştırmak için yapılan adsorpsiyon çalışmaları özetlenmiştir.

Tablo 4.4 Doğal adsorbanlarla yapılan boya giderme çalışma örnekleri

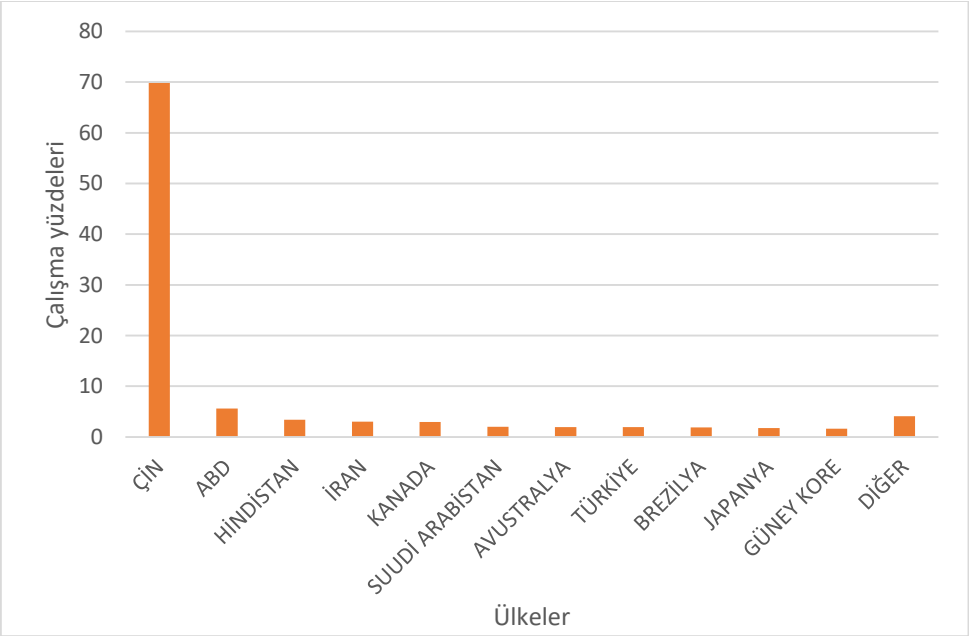
Adsorban	Adsorbat	Referans
Pamuk kabuğu kozası	Metilen mavisi	(Zavala-Flores vd., 2024)
Hindistan cevizi kabuğu tozu	Kristal viyole	(Sultana vd., 2022)
Yumurta kabuğu tozu	Kongo kırmızısı	(Zulfikar ve Setiyanto, 2013)
Narenciye yaprağı	Rodamin B	(Farhan vd., 2022)
Atık kahve telvesi	Metilen mavisi	(Franca vd., 2009)
Deniz yosunu (Ulva lactuca)	Metilen mavisi	(Pratiwi vd., 2019)
Çam kabuğu	Kongo kırmızısı	(Litefti vd., 2019)
Muz kabuğu	Malahit yeşili Metilen mavisi	(Zango, 2018)
Fil elması kabuğu	Malahit yeşili	(Sartape vd., 2017).
Yer fıstığı kabuğu	Kristal viyole	(Abbas vd., 2021)
Nar çekirdek kabuğu	Nötral kırmızı	Bu çalışma

Adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde son yıllarda doğal adsorban kullanımında artış olduğu görülmektedir. Araştırmacıların alternatif adsorban arayışı yayın verileriyle desteklenmektedir.



Şekil 4.3 Doğal adsorban ile yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı

"Natural adsorbent" anahtar kelimesiyle 2024'ün bitiminin baz alındığı Web of Science taramasında 42842 çalışmaya ulaşılmıştır. Şekil 4.3'te yıllara göre doğal adsorbanlar ile yapılan çalışmaların dağılımı verilmiştir. Özellikle 2010 yılıyla beraber yayın artışının olduğu görülmektedir. Ayrıca bu çalışmaların yarısı son 4 yıl içinde yapılmıştır. Doğal adsorbanlara olan ilginin son zamanlarda arttığının bir işareti olarak bu veri dikkat çekicidir.



Şekil 4.4 Doğal adsorban ile yapılan çalışmaların ülkelere göre dağılımı

Şekil 4.4’te ise yapılan çalışmaların ülkelere göre dağılımı gösterilmiştir. Buna göre Çin %69,8 gibi bir yüzdelik oranla ilk sıradadır. Onu %5,6 ile ABD, %3,35 ile Hindistan ve %3,02 ile İran takip etmektedir. Türkiye ise doğal adsorban ile ilgili çalışmaların %1,93’üne katkıda bulunarak 8. sırada yer almıştır. Tüm bu veriler göz önünde bulundurulduğunda konuyla ilgili çalışmaların gelecek yıllarda daha da artacağı öngörülmektedir.

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

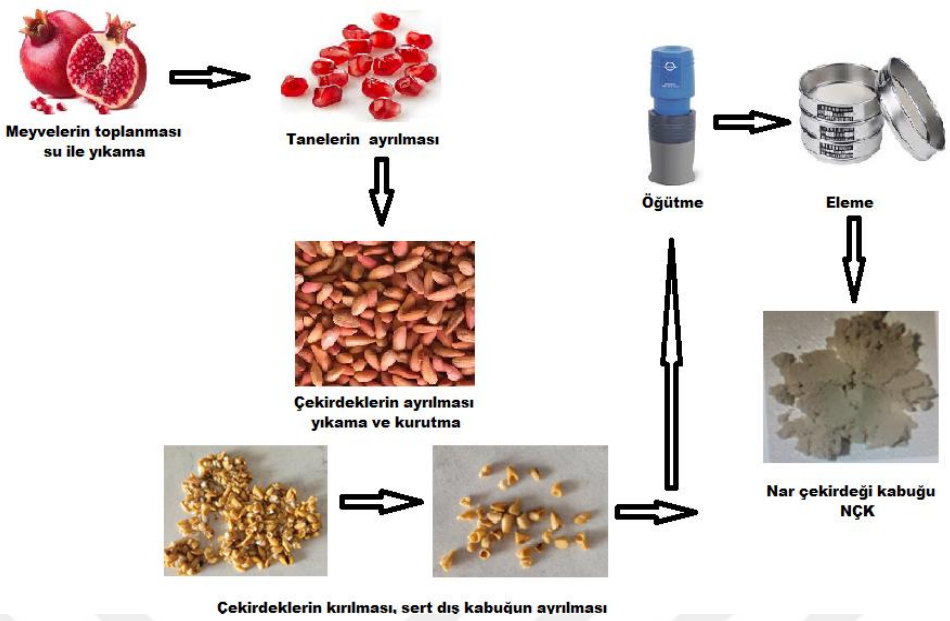
5.1 Giriş

Atık boyaların sebep olduğu su kirliliği önemli bir çevre sorunu halindedir. Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklı çok miktarda atık meydana gelmektedir. Endüstriyel işletmelerden çıkan kirli suların herhangi bir uzaklaştırma işlemi yapılmadan direkt sulara karışması canlı ve çevre için tehdit oluşturmaktadır. Bu tehditten korunmak adına çeşitli uzaklaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada da uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği sebebiyle atık sulardan boyar maddenin uzaklaştırılmasında adsorspiyon işlemi tercih edilmiştir. Yapılan bu çalışmada birçok alanda kullanılan sentetik NK boyar maddesinin su ortamından uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorban olarak nar çekirdeğinin içindeki embriyo kısmı ayrıldıktan sonra kalan sert kabuklarından hazırlanan biyoadsorban kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde böyle bir adsorban ile yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Ek olarak nar çekirdek kabuklarından elde edilen adsorbana NaOH ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Her iki adsorban ile yapılan çalışma sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmanın bir başka aşamasında ise hazırlanan biyoadsorbanın karakterizasyon çalışması yapılarak kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Son aşamada ise adsorbanın kararlılığını belirlemek için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

5.2 Kullanılan Materyaller

5.2.1 Adsorban

Çalışmada doğal bir adsorban olan NÇK'ler tercih edilmiştir. NÇK'ler elde edilirken herhangi bir kimyasal işlem yapılmamıştır.



Şekil 5.1 Adsorbanın hazırlanması

5.2.1.1 Hazırlanma İşlemi

Nar meyvesinin içindeki nar taneleri (dişleri) kabuk ve zarlarından ayrılmıştır. Nar tanelerinin suyu sıkılarak yenilebilen kısım sert kabuktan ayrılmış, elde edilen sert çekirdekler tamamen temizleninceye kadar saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından bir kırıcı yardımıyla daha küçük parçalara ayrılmıştır. Çekirdeğin içindeki tohum olarak adlandırılan yumuşak, beyaz renkli, yağlı kısım ayıklanmış ve geriye sert çekirdek kabukları kalmıştır. Kabuklar saf su ile yıkanıp 70^{o}C'lik etüvde kurutulmuştur. Devamında laboratuvar tipi bir değirmende öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütülen çekirdek kabukları, tanecik boyutunu homojen hale getirmek için, 100 µm'lik elek yardımıyla elenmiştir. 100 µm'den küçük olan NÇK'ler toplanarak ağzı kapaklı bir cam kapta çalışmada kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

5.2.1.2 Yüzey Modifikasyonu

Nar çekirdek kabuklarından elde edilen adsorbanın etkinliğini artırmak için NaOH ile modifikasyon yapılmıştır. Modifikasyon işlemi önceki işlemde elde edilen 100 µm'den küçük NÇK'lere uygulanmıştır. 2 gram NÇK'ye 1,0 M NaOH çözeltisinden 25 ml ilave edilmiş ve oluşan karışım 30^{o}C sıcaklık, 120 rpm çalkalama hızına sahip su banyosunda 48 saat boyunca bekletilmiştir. Sürenin sonunda NÇK'ler saf su ile

nötr pH değerine ulaşıncaya kadar yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra modifikasyonu yapılan tanecikler kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

5.2.2 Adsorbat

Bu çalışmada adsorbat olarak sentetik ve suda çözünen bir boya olan nötral kırmızı, NK, seçilmiştir. NK boyar maddesi toluen kırmızısı, bazik kırmızı 5 olarak da bilinen zayıf katyonik bir boyadır. pH 6.8 ile 8.0 arasında renk değiştirir. Daha çok histolojide boyama işlemlerinde kendine kullanım alanı bulan NK, kontrolsüz bir şekilde çevreye yayıldığında toksik olabilmektedir. Tablo 5.1 ile NK'nin bazı özellikleri verilmiştir. Deneylerde kullanılan boya çözeltileri, NK'nin toz formundan (Merck-CI: 50040) saf su ile hazırlanmıştır.

Tablo 5.1 Nötral kırmızının bazı özellikleri

Nötral Kırmızı (Neutral Red)	
Molekül formülü	$C_{15}H_{17}ClN_4$
IUPAC adı	3-Amino-7-dimetilamino-2-metilfenazin hidroklorid
CAS numarası	553-24-2
Molekül ağırlığı	288.78 g/mol
Erime noktası	290°C

5.2.2.1 Nötral Kırmızı Çözeltisinin Hazırlanması

NK çözeltileri hazırlamak için öncelikle stok çözeltisi (1000 $mg.L^{-1}$) hazırlanmıştır. Bunun için 100 mL'lik balon joje için 0,1 gram nötral kırmızı boyası tartılmıştır. Ardından saf su ile tamamlanarak stok çözelti hazır hale getirilmiştir. Daha sonra istenilen derişimdeki NK çözeltileri, stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Tüm denemelerde stok çözeltiden günlük olarak hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

5.3 Kullanılan Cihazlar

5.3.1 Adsorban Karakterizasyonu

Adsorbanın karakterizasyonu, kullanılan adsorbanın yapısının ve özelliklerinin aydınlatılmasını sağlar. Adsorpsiyon sürecini izlemek ve işlevselliğini artırabilmek için de önemlidir. Bu doğrultuda karakterizasyon çalışmaları için FTIR, XRD, DRS, XPS, SEM, BET ve sıfır yük noktası analizi olmak üzere 7 ayrı yönteme başvurulmuştur.

5.3.1.1 FTIR

Adsorbanın karakterizasyon çalışmaları kapsamında FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) yöntemiyle analiz yapılmıştır. Bu yöntem, örneğin infrared bölgede uyarılmasına karşılık oluşan dalga sayısının ölçülmesi esasına dayanır. İnfrared diğer adıyla kızılötesi ışınları, elektromanyetik spektrumun 750 nm ile 1 mm dalga boyu arasında yer alır. Örnek moleküllerinin absorbe ettiği ya da ilettiği IR radyasyonuna göre bir spektrum oluşur. Her bileşiğin kendine özel IR spektrumu olduğundan elde edilen verilere göre numunenin kalitatif analizi gerçekleştirilmektedir (Dutta, 2017). Adsorbanın yapısında bulunan fonksiyonel bileşiklerin tayini için FTIR analizi önem taşımaktadır. Buna göre yapılan adsorpsiyon çalışmalarında iyi bir adsorban-adsorbat etkileşimi oluşturulması ve sürecin mekanizmasının belirlenmesi sağlanır.

5.3.1.2 XRD

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle bir maddenin kristalliği, boyutu, dokusu gibi özellikleri incelenir. Analiz esnasında örneğe, belirli açılarla X ışını demeti gönderilir ve örnek atomlarıyla girişimi izlenir. Buna karşılık gelen kırınım tepe noktaları belirlenerek numunenin atom dağılımı hakkında bilgi sağlanır (Bunaciu vd., 2015). XRD spektrumlarında belirgin kırınım tepeleri kristal yapıyı tanımlar. Geniş tepeler ise amorf yapının bir özelliğidir. Ayrıca adsorban üzerinde yapılan kimyasal modifikasyonlar XRD ile tespit edilebilir. Açı kayması, pik yoğunluğu, pik genişliği veya yeni pik oluşumu ile aktivasyonun etkisi anlaşılabilir (Pellenz vd., 2023).

5.3.1.3 DRS

Diffüz reflektans spektroskopisi (DRS), adsorbanın yapısının araştırılmasında kullanılan bir diğer yöntemdir. Yakın kızılötesi, ultraviyole ve görünür bölgelerde numunenin ışığı yansıtması esasına dayanır. Özellikle dış kabuk elektronlarını araştırma imkanı sunması, analiz sonuçlarının direkt kimyasal olmasını sağlamaktadır (Weckhuysen ve Schoonheydt, 1999).

5.3.1.4 XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), adsorbanın yüzey özelliklerini aydınlatmak için karakterizasyon çalışmalarında tercih edilmiştir. Adsorbanın çevre ile ilişkisini belirlemenin yolu yüzeyinin araştırılmasından geçer. XPS ile bir malzemenin yüzey özellikleri belirlenirken çekirdek seviyesi tepeleri ve değerlik bandı analizleri ayrıntılı bir şekilde yapılmaktadır (Krishna ve Philip, 2022). Adsorbanda bulunan elementler, bu yöntemle belirlenerek detaylandırılmaktadır (Ramrakhiani vd., 2017).

5.3.1.5 SEM

Taramalı elektron mikroskobu, kısaltmasıyla SEM, yöntemi kullanılarak adsorbanın mikro yapısının tayini görüntülenerek yapılır. Yöntem bir numunenin bir elektron demeti tarafından uyarılması esasına dayanır. Bu elektron demeti, bir elektron tabancasından oluşur. Ardından vakum altında elektromanyetik lensleri numuneye yönelir. Elde edilen sonuçla bir tarama görüntüsü oluşturulur. Bu görüntüler yardımıyla adsorbanın özellikleri ve yapısındaki değişikler gözlemlenilmektedir (Pellenz vd., 2023).

5.3.1.6 BET

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak adsorban yüzey alanı ölçülür. Özellikle gözenekli malzemelerin yüzey özelliklerinin tespitinde sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir (Tian ve Wu, 2018). Bu analiz gerçekleştirilirken bağıl basınçlar altında numuneye, miktarı bilinen azot gazı verilir. Süreç içerisinde basınçta meydana gelen değişiklikler takip edilir. Numune gazı adsorbe eder ve adsorpsiyon katmanları oluşur. Bundan sonra numune ortamdan uzaklaştırılır ve adsorplanan azotun miktarı belirlenir. Elde edilen veriler

ile başta BET olmak üzere çeşitli modellere uyarlanarak adsorbanın yüzeyiyle ilgili büyüklükler bulunur (Hwang ve Barron, 2011).

5.3.1.7 Sıfır Yük Noktası Analizi

Sıfır yük noktası, adsorbanın belirli koşullar altında yüzey yük bileşenlerinin 0 olduğu diğer bir deyişle, pozitif ve negatif yük denkliğinin sağlandığı pH değerleridir. Aynı zamanda bu nokta izoelektrik nokta olarak da adlandırılır. Sıfır yük noktası tuz ekleme yöntemi ile belirlenir. Bu yöntem değişik pH değerlerine ayarlanmış çözeltilere aynı miktarda adsorban eklenerek gerçekleştirilir. Sıfır yük noktasının tespiti, adsorban - adsorbat arasındaki etkileşimin belirlenmesinde önem taşımaktadır. Özellikle elektrostatik etkileşimler göz önünde bulundurulduğunda, sıfır yük noktası büyük olan adsorbanlar katyonik adsorbatlara ilgi gösterirken; küçük olan adsorbanlar ise anyonik adsorbatlara ilgi gösterir. Bu sayede ilgili işleme göre uygun adsorban seçimi yapılabilmekte ve adsorpsiyon süreci daha fonksiyonel hale getirilebilmektedir (Bakatula vd., 2018).

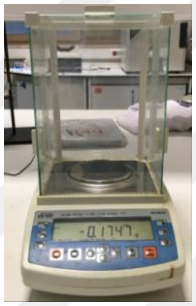
5.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon sürecinde adsorbat derişiminde meydana gelen değişiklikler spektrofotometrik ölçümlerle belirlenmiştir. Ayrıca deneyler için analitik terazi, vorteks, santrifüj, öğütücü, manyetik karıştırıcı, elek, etüv ve pH metreye ihtiyaç duyulmuştur. Denemelerde kullanılan başlıca cihazlar Tablo 5.2 ile verilmiştir.

Tablo 5.2 Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan başlıca cihazlar

Cihaz adı	Cihaz görüntüsü	Kullanım amacı
Çalkalamalı Su Banyosu		GFL markalı 1083 model çalkalamalı su banyosu adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştiği cihazdır. Arzu edilen sıcaklığa ayarlandığı gibi çift taraflı çalkalama özelliği sayesinde hızı da belirlenmiştir.

Tablo 5.2 Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan başlıca cihazlar (devamı)

UV-Vis Spektrofotometre		UV-Vis spektrofotometre olarak Shimadzu markasının UV-mini 1240 model spektrofotometresi kullanılmıştır. Deney sırasında belli zaman aralıklarında alınan ölçümler ile süreç takibi yapılmıştır.
Santrifüj Cihazı		Nüve NF 415 model santrifüj cihazı kullanılarak UV-Vis spektrofotometre ölçümü öncesi örnekteki saçılmaları önlemek için santrifüj yapılmıştır.
Analitik Terazi		RADWAG markalı AS 220.R2 model analitik terazi ile NÇK, MNÇK, NK ve diğer malzemelerin tartımı sağlanmıştır. Terazinin hassasiyeti 0,0001 gram olmakla beraber g veya mg biriminde tartım yapabilmektedir.
Vorteks		Deney için hazırlanan çeşitli çözeltilerin daha iyi ve homojen karışmasını sağlamak için FISONS WhirliMixer vorteks kullanılmıştır.
Öğütücü		NÇK'leri daha küçük parçalar haline getirmek için IKA A11 Basic model laboratuvar tipi elektrikli değirmende öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.
pH Metre		pH etkisi deneylerinde ve sıfır yük noktası tayini için yapılan pH ölçümlerinde WTW inoLab pH 71.10 markalı pH metre kullanılmıştır.

Tablo 5.2 Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan başlıca cihazlar (devamı)

Etüv		NÇK'ler deneyler için kullanıma hazırlanırken yapılan kurutma işlemleri Memmert UN55 etüv ile sağlanmıştır.
Manyetik Karıştırıcı		Çözeltiler istenilen pH'lara ayarlanırken eşit bir dağılım sağlanabilmesi için IKA markalı RCT classic model ısıtıcılı manyetik karıştıcı kullanılmıştır.
Elek		NÇK'ler öğütüldükten sonra homojen boyutlarda olması için 100 µm'lik test eleğinden geçirilmiştir.

5.4 Metot

Adsorbat çözeltilerini hazırlamak için öncelikle, 1000 $mg.L^{-1}$ stok çözelti (100 $mg.L^{-1}$ derişimine) seyreltilmiştir. Seyreltilen bu NK çözeltisinden 25 mL alınarak balon jojelere aktarılmıştır. Ardından saf su ile tamamlanarak vorteks ile iyice karışması sağlanmıştır. Aynı şekilde kalibrasyon çözeltileri de 10 mL'lik balon jojelere hazırlanmıştır. UV-Vis spektrofotometre şahit çözelti olan saf su ile sıfırlanmış ve başta kalibrasyon çözeltileri olmak üzere çalışmada kullanılacak adsorbat çözeltisinin ölçümleri ışık yolu 1 cm olan kuvars küvete aktarılarak sırasıyla alınmıştır. Sonuçlar kaydedilip bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Grafiğin eğiminden hazırlanan adsorbat çözeltisinin okunan absorbans değeri ile konsantrasyonu hesaplanmıştır. Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde, ölçüm öncesi seyreltme işlemi yapılmıştır.

Adsorban olan NÇK'lerden hassas terazi ile tartım alınmış ve adsorbanlar, adsorbat çözeltileri ile temas ettirilmek üzere adsorpsiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi yatay çalkalamalı ve sabit sıcaklığa sahip bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecini takip etmek için belirli zaman aralıklarında, adsorpsiyon işlemininin yapıldığı erlenlerden belirli miktarda örnek alınmış ve 5000 rpm hızındaki santrifüj cihazı kullanılarak adsorbanın çözeltinin

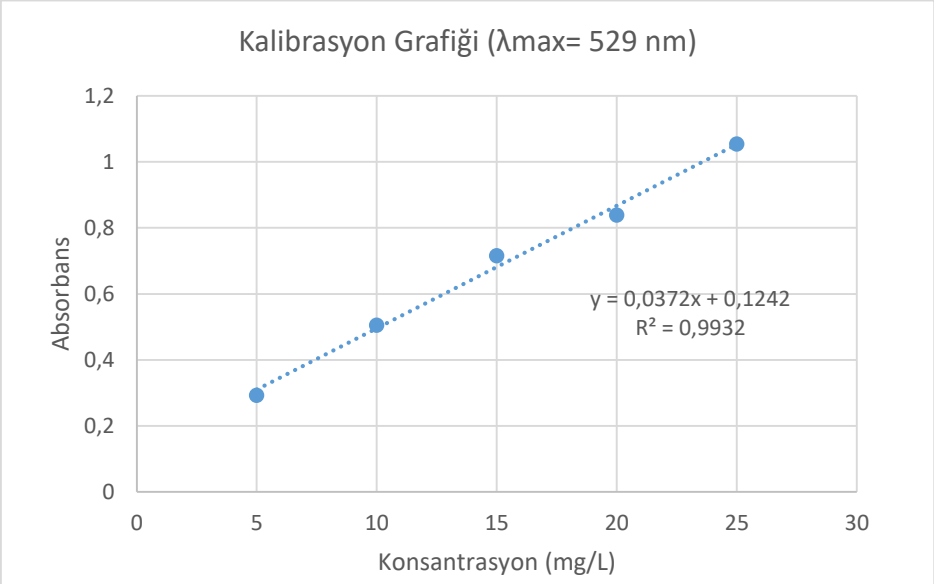
dibinde birikmesi sağlanmıştır. Daha sonra ise ince uçlu bir şırınga yardımıyla adsorpsiyon çözeltisi dikkatli bir şekilde alınarak UV-Vis spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Bu işlemler, hem NÇK hem de modifiye edilmiş NÇK (MNÇK) için yapılan deneylerde aynı şekilde uygulanmıştır.

5.4.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

UV-Vis spektrofotometrenin başlangıçta saf su ile kalibrasyonu yapılmıştır. NK çözeltisinin maksimum dalga boyu (λ_{max}=529 nm) önceden bulunmuştur. Kalibrasyon çözeltileri her gün deneylerden önce taze olarak 5, 10, 15, 20 ve 25 mg.L^{-1} konsantrasyonlarında hazırlanmıştır ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiği kullanılarak adsorpsiyon işlemi sırasında değişen NK derişimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.2'de NK boyarmaddesi için çizilen bir kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 5.2 NK için kalibrasyon grafiği

5.5 Adsorpsiyon Miktarının Hesaplanması

Adsorpsiyon işlemi sonrasında, NÇK adsorbanı ile uzaklaştırılan NK boyasının miktarı (5.1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)xV}{m} \tag{5.1}$$

Dengede adsorbe edilen NK boyasının miktarı ise (5.2) ile hesaplanmıştır (Runping vd., 2008).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)xV}{m} \quad (5.2)$$

%Adsorpsiyon miktarı ise (5.3) eşitliğinin yardımıyla bulunmuştur (Runping vd., 2008).

$$\%Adsorpsiyon = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}x100 \quad (5.3)$$

Denklem (5.1), (5.2) ve (5.3) de yer alan terimler;

q_t: Herhangi bir t anında adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan NK miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_e: Denge anında adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan NK miktarı ($mg.g^{-1}$)

C_0: NK çözeltisinin başlangıç derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_t: Herhangi bir t anında çözelti ortamında kalan NK derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_e: Denge anında çözelti ortamında kalan NK derişimi ($mg.L^{-1}$)

m: Adsorban miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (mL)

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

NK boyar maddesi ile nar çekirdeklerinden elde edilen biyoadsorbanın (NÇK) adsorpsiyon işlemi sonuçları bu bölümde verilmiştir. Çalışma adsorpsiyon ve desorpsiyon olmak üzere deneysel kısımdan ve biyoadsorbanın karakterize edilmesi olmak üzere başlıca iki bölümden oluşmaktadır.

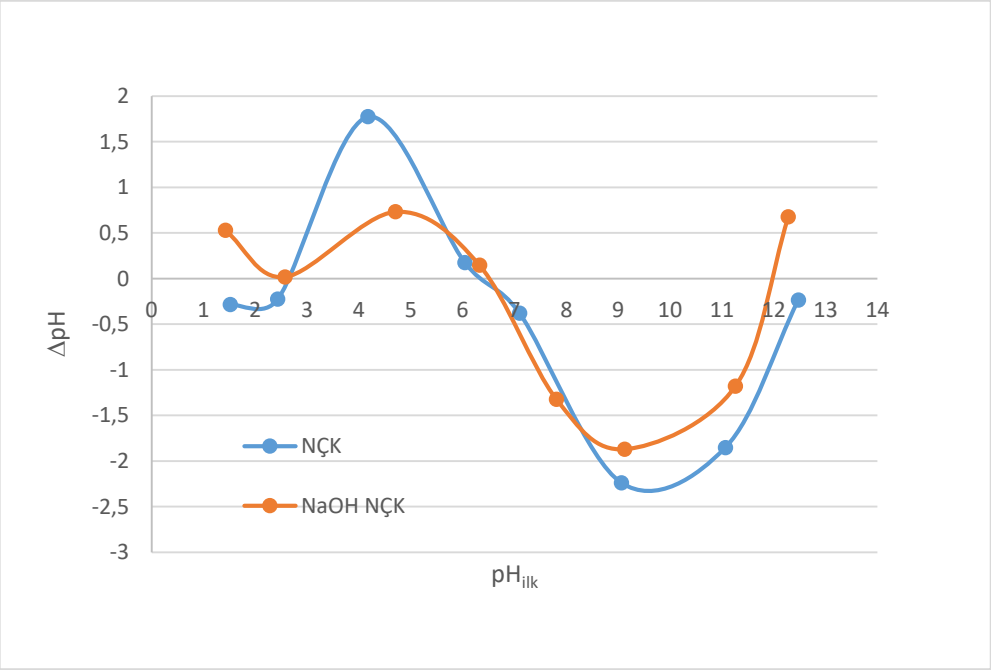
Birinci bölümde adsorbanın karakterizasyon çalışmaları özetlenmiştir. Burada adsorbanın yüzey yükü, tuz yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Adsorbanın üzerindeki fonksiyonel gruplar FTIR tekniği kullanılarak saptanmıştır. Adsorbanın yüzey morfolojisi SEM, yüzey alanı ise BET tekniği ile incelenmiştir. Ayrıca kristal yapı için XRD tekniği kullanılmıştır. Optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla adsorbana DRS analizi yapılmıştır. Adsorban yüzeyinin kimyasal yapısının tespiti için de XPS tekniğine başvurulmuştur.

İkinci bölümde ise adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için yapılan deneysel çalışmalar yer almaktadır. Burada; temas süresi, tanecik boyut etkisi, başlangıç adsorbat derişimi, başlangıç adsorban miktarı, pH, sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler üç farklı izoterm modeline uygulanmıştır. Kinetik incelemelerde ise üç farklı kinetic model kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait termodinamik parametreler olan ΔH^o, ΔS^o, ΔG^o değerleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hem mekanik olarak hazırlanan NÇK hem de aktivasyonu yapılmış olan MNÇK adsorbanının desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

6.2 Karakterizasyon Çalışmaları

6.2.1 Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası (SYN), deneyleri hem NÇK hem de MNÇK için yapılmıştır. Öncelikle 0,1 M KNO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. 8 ayrı pH değeri için 10 $mg.L^{-1}$ adsorban tartımları yapılarak erlenlere konulmuştur. Ardından 25'er mL 0,1 M KNO_3 çözeltileri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile istenilen pH değerine pHmetre kontrolünde ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan KNO_3 çözeltileri sırasıyla erlenlere ilave edilmiştir. 30ºC ve 120 rpm hızdaki çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek deney başlatılmıştır. 48 saat sonra her bir çözeltinin pH değerleri tekrar ölçülmüştür. İlk ve son pH değerleri dikkate alınarak grafik çizilmiştir ve sıfır yük noktaları belirlenmiştir.



Şekil 6.1 Sıfır yük noktası grafiği

SYN, başlangıçta ölçülen pH değerleri ile 48 saat sonunda ölçülen pH değerleri kullanılarak çizilen grafik yardımıyla, NÇK için 6,2 MNÇK için ise 6,5 olarak bulunmuştur. NaOH ile yapılan modifikasyon sonucunda pH_{syn} değeri 0,3 birim değişerek nötral değere daha yakın hale gelmiştir. İki adsorban içinde bazik pH değerlerinde yüzey yükü negatif olurken; asidik pH değerlerinde pozitif yük korunmuştur. Ayrıca her iki adsorbanda pH =2.0 civarında yüzey yükünde küçük de olsa bir değişim gözlenmiştir.

6.2.2 FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi, NÇK, NK ile adsorpsiyondan sonra NÇK (NK-NÇK), MNÇK ve NK ile adsorpsiyondan sonra MNÇK (NK-MNÇK) olmak üzere dört farklı örneğin yüzey kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi, adsorbanın yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması açısından temel bir karakterizasyon tekniğidir.

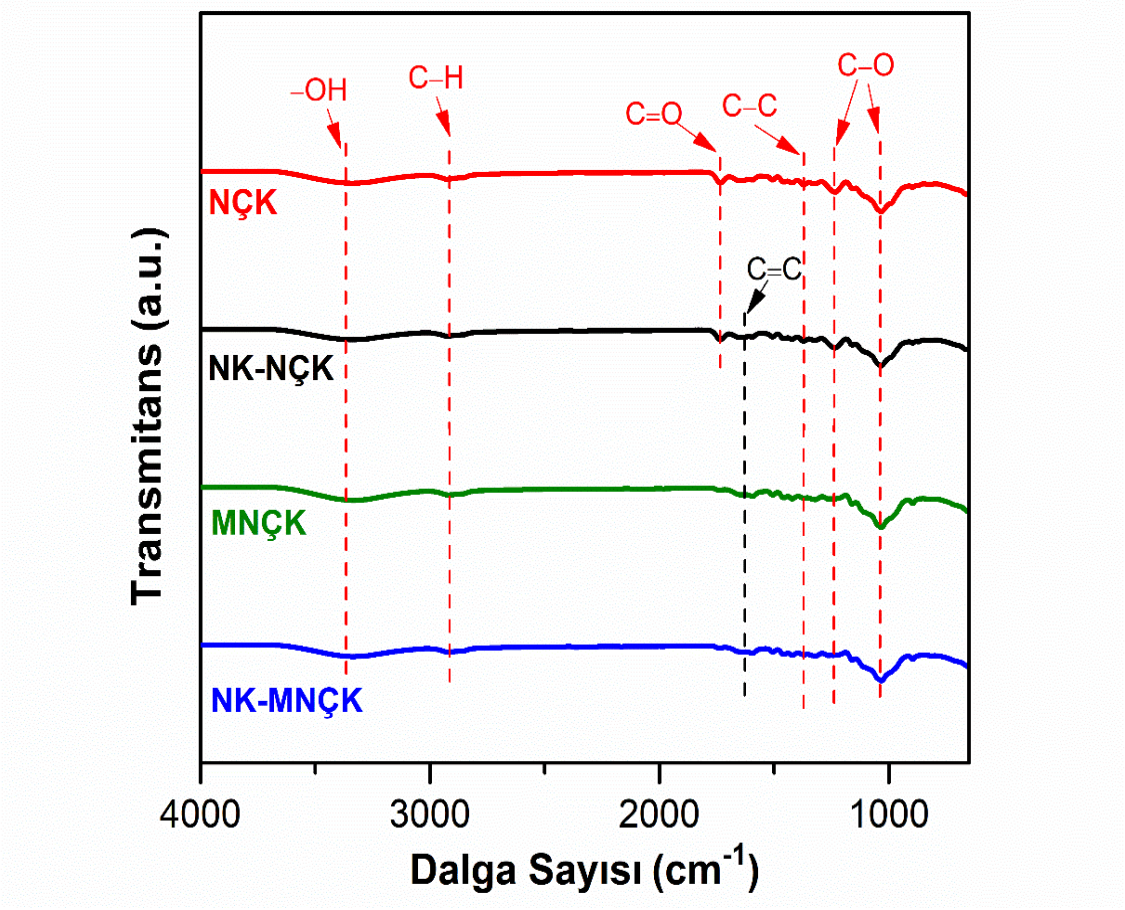
Ham NÇK spektrumunda 3400–3200 cm^{-1} aralığında yer alan geniş bant, hidroksil (-OH) gruplarının varlığını göstermekte olup selülozik yapıdaki hidrojen bağı yapabilen hidroksil gruplarına atfedilmiştir (Nisha vd., 2019). 2900 cm^{-1} civarındaki sinyaller C–H gerilme titreşimlerine, 1700 cm^{-1} civarındaki bant ise ester veya aldehit türü karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Meratan vd., 2022). 1400 cm^{-1}'de gözlenen sinyal C–C gerilmesiyle ilişkilendirilirken, 1200 ve 1000 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C–O gerilmelerine karşılık gelir (Baranitharan vd., 2019).

NK-NÇK'nin FTIR spektrumu incelendiğinde, C=O ve C–O bölgelerinde kaymalar meydana geldiği görülmüş; bu durum, adsorpsiyon sırasında NK moleküllerinin yüzey fonksiyonel gruplarıyla elektrostatik etkileşimlere girdiğini göstermektedir. Ayrıca, 1500–1600 cm^{-1} aralığında aromatik C=C titreşim bantlarında gözlenen değişimler, NK'nin aromatik yapısı ile NÇK yüzeyi arasında π–π etkileşimlerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon sonrası –OH bölgesinde (3400–3200 cm^{-1}) belirgin azalma, hidrojen bağlarının da adsorpsiyon mekanizmasında etkin olduğunu göstermektedir (Gul vd., 2024).

MNÇK spektrumunda 3400–3200 cm^{-1} bölgesindeki bant şiddetinin artması, NaOH ile modifikasyon sonucu yüzeyde hidroksil grubu miktarının arttığını göstermektedir (Lu vd., 2021). Aynı zamanda 1700 cm^{-1} civarındaki C=O bandının zayıfladığı görülmüş ve bunun sebebinin baz ile modifikasyon sonrası fonksiyonel gruplarda gerçekleşen deprotanasyon olduğu düşünülmektedir (Lu vd., 2020). 1400–1000 cm^{-1} aralığındaki bantların konum ve şiddetlerinde değişim gözlendiği de rapor edilmiştir. Bu veriler, NaOH'nin selülozik yapıyı dönüştürerek yüzeyi daha hidrofilik ve reaktif hale getirdiğini göstermektedir (Zafar vd., 2020).

NK-MNÇK örneğinde, aromatik C=C titreşimlerinde ve karbonil grubu bölgelerinde kaymalar ve pik azalmaları gözlenmiştir. –OH bandındaki kayda değer azalma, NK boyar maddesinin hidrojen bağları aracılığıyla MNÇK yüzeyine tutunduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyonla arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak FTIR analizi, hem NÇK hem de MNÇK'nın yüzeyinde adsorpsiyona aktif olarak katılan –OH, C=O, C–O gibi fonksiyonel grupların bulunduğunu ve bu grupların NK ile etkileşerek başarılı bir adsorpsiyon süreci oluşturduğunu göstermiştir. NaOH ile yapılan yüzey modifikasyonu, hidrofilik fonksiyonel grupların yoğunluğunu artırarak adsorbanın kapasitesini yükseltmiş ve etkileşimlerin daha belirgin hale gelmesini sağlamıştır. Bu bulgular Şekil 6.2'de sunulan FTIR spektrumları ile desteklenmektedir.



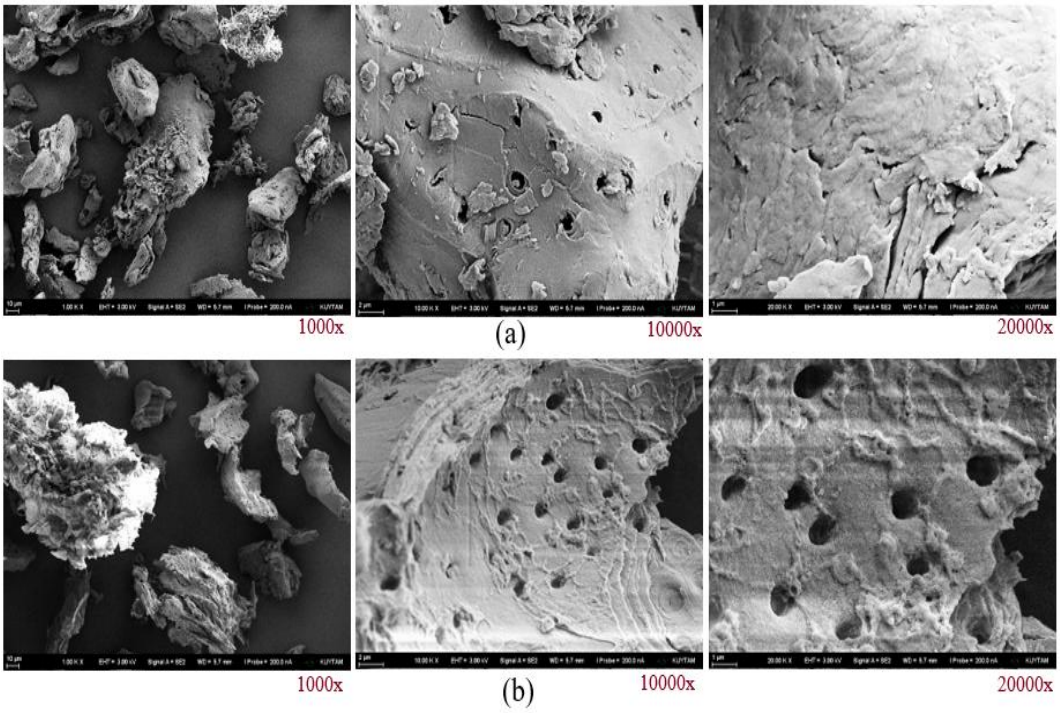
Şekil 6.2 FTIR spektrumu

6.2.3 SEM

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, NÇK, MNÇK ve bu yüzeylerde NK adsorpsiyonu sonrası oluşan morfolojik değişimleri incelemek amacıyla

gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te yer alan mikrograflar, sırasıyla NÇK ve MNÇK'nin yüzey yapısında modifikasyon ve adsorpsiyon süreçlerinin neden olduğu değişiklikleri ortaya koymaktadır.

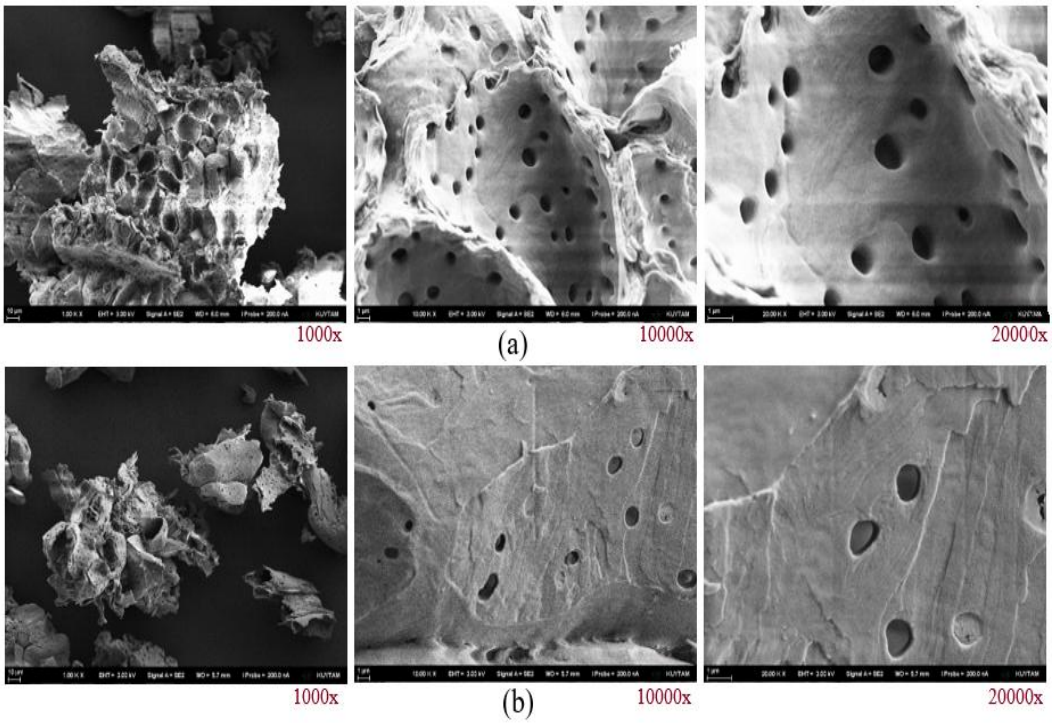
Ham NÇK örneğine ait SEM görüntüsü, düzensiz ve kompakt bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. Lifsi ve granüler yapılar arasında gözenekli olmayan, pürüzlü bir yüzey yapısı gözlenmiştir. Bu yapı, adsorpsiyon kapasitesini sınırlayabilecek şekilde düşük yüzey alanına ve sınırlı aktif merkezlere işaret etmektedir.



Şekil 6.3 NÇK SEM görüntüleri (a) NÇK (b) NK-NÇK

MNÇK'lerde ise aktivasyon sonrası gözenekli yapının arttığı görüntülerce desteklenmiştir. Artan gözenek sayısı sayesinde adsorban daha işlevsel bir hale getirilmiştir. İşlem sonrasında adsorbat, adsorban yüzeyindeki bölgeleri doldurmuştur. Boyalı bölgeler net bir şekilde ayırt edilebilmektedir. NaOH ile yüzey modifikasyonu sonrasında elde edilen MNÇK örneği, belirgin yapısal değişimler göstermektedir. SEM görüntülerinde daha açık, çatlaklı ve gözenekli bir yüzeyin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu yapıdaki değişim, selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin kısmen çözünmesi ve lignin matrisinin açığa çıkmasıyla ilişkilendirilebilir (Lu vd., 2021). Modifikasyon işlemi, adsorban yüzeyinin hem fiziksel olarak daha aktif hem de kimyasal olarak daha fonksiyonel hale gelmesini

sağlamıştır (Zafar vd., 2020). Artan yüzey düzensizliği, NK moleküleriyle temas edebilecek daha fazla aktif bölge sunmuştur.



Şekil 6.4 MNÇK SEM görüntüleri (a) MNÇK (b) NK-MNÇK

NK-NÇK ve NK-MNÇK örneklerine ait SEM görüntülerinde, yüzeyin daha dolu ve homojen bir tabaka ile kaplandığı görülmektedir. Bu durum, boyar maddenin yüzeyle etkileşime girerek adsorban üzerine bağlandığını ve yüzeyi kısmen örttüğünü göstermektedir. Ayrıca, bazı bölgelerde küçük topaklanmalar ve film benzeri yapılar gözlenmiş olup, bu oluşumlar adsorpsiyon sonucu yüzeyde tutunan NK molekülleriyle ilişkilendirilmiştir (Gul vd., 2024). Yüzey morfolojisinde gözlenen bu değişim, FTIR analizinde belirlenen fiziksel etkileşimlerle de uyumludur.

Sonuç olarak SEM analizleri, yüzey modifikasyonunun adsorban morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. NaOH işlemiyle artırılan gözeneklilik ve yüzey aktifliği, NK boyar maddesinin daha etkili bir şekilde adsorbe edilmesini sağlamıştır. Bu gözlemler, adsorpsiyon verimindeki artışı morfolojik düzeyde de desteklemektedir.

6.2.4 XRD

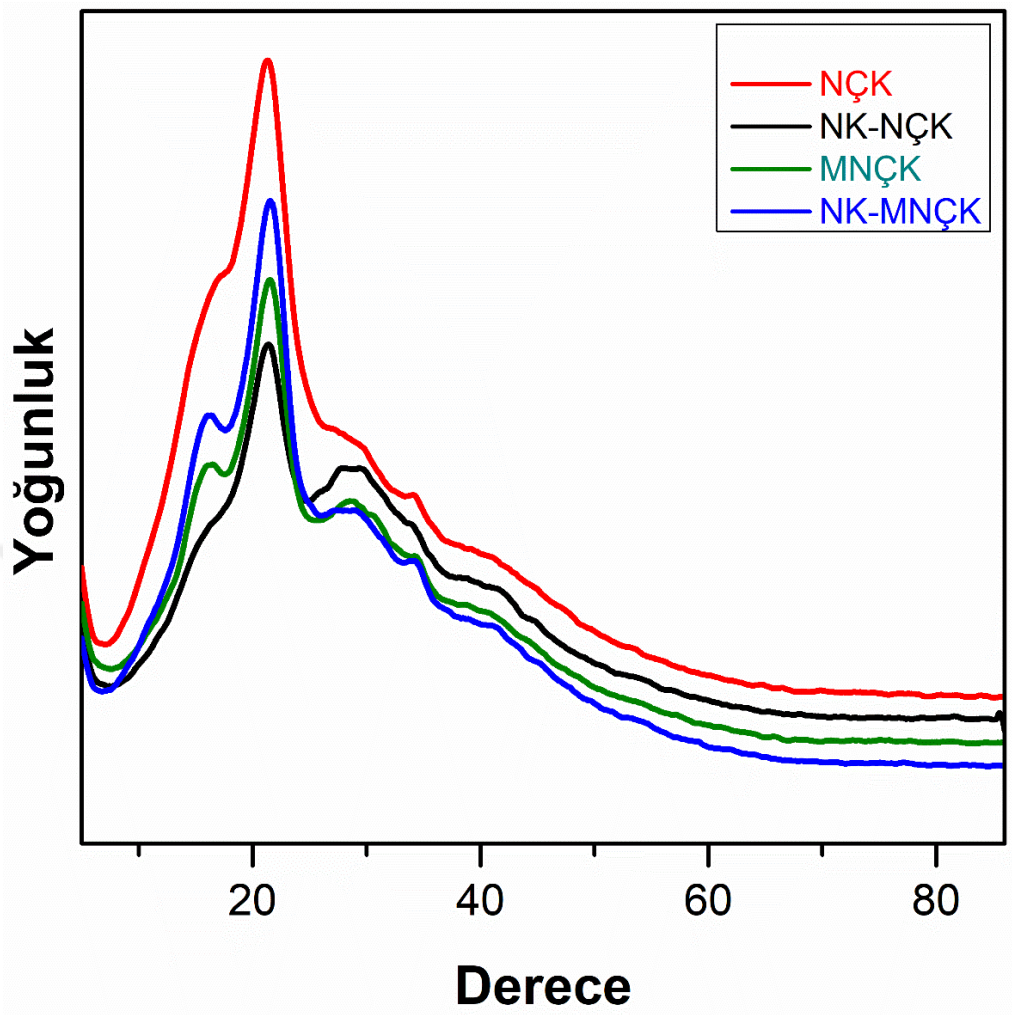
X-ışını kırınımı (XRD) analizi, NÇK, MNÇK ve bu yüzeylerde gerçekleşen NK adsorpsiyonunun kristalin yapıya etkilerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri Şekil 6.5'te sunulmuştur.

NÇK örneğine ait XRD deseninde, amorf selüloz yapısına özgü olan geniş ve düşük şiddetli difraksiyon piki yaklaşık $2\theta = 21.8°$ civarında gözlenmiştir. Bu pik, selülozik yapıların kristalin olmayan bileşenlerine atfedilir ve lignin, hemiselüloz gibi amorf içeriklerin varlığını işaret eder (Bouchareb vd., 2021). Keskin piklerin bulunmaması, NÇK'nın kristal yapıya sahip olmadığını, daha çok düzensiz, amorf karakterli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

MNÇK'nin XRD spektrumunda, kırınım deseninde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. $2\theta \approx 22°$ civarındaki pik şiddetinde belirgin bir artış gözlenmiş olup, bu durum modifikasyon sonucu kısmi kristalleşmenin oluştuğunu veya lignoselülozik yapının yeniden düzenlenerek daha düzenli hale geldiğini göstermektedir (Kaur vd., 2024). Aynı zamanda, amorf yapının bir miktar dağılması ve NaOH'nin lignin ve hemiselülozu parçalamasıyla, yüzeyde kristalin mikrofibrillerin belirginleşmesi olasıdır (Lu vd., 2021).

NK-NÇK ve NK-MNÇK örneklerinde ise difraksiyon deseninde belirgin değişimler gözlenmiştir. NK'nin adsorpsiyonu sonrası genel desenin şiddetinde azalma, adsorban yüzeyinde oluşan boya molekülü tabakasının kristallik sinyallerini zayıflattığını göstermektedir. Ayrıca, boyar maddenin amorf karakterli yapısının, adsorban yüzeyindeki kristalin yapı ile sinerjik olmayan bir tabaka oluşturarak XRD desenini bastırdığı da düşünülebilir. Bu durum, NK'nin yüzeye daha çok fiziksel olarak tutunduğuna dair dolaylı bir kanıt oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, XRD analizleri; NÇK'nın doğasında bulunan amorf karakterin NaOH modifikasyonu ile kısmen kristalleştiğini, adsorpsiyon sonrası ise boyar madde ile yüzey arasında yeni etkileşimlerin meydana geldiğini ortaya koymuştur. Bu yapısal dönüşümler, yüzeyin kimyasal yeniden düzenlenmesiyle birlikte adsorpsiyon veriminde gözlenen artışı desteklemektedir.



Şekil 6.5 XRD spektrumu

6.2.5 DRS

Diffüz yansıma spektroskopisi (DRS), adsorban malzemelerin ışık absorpsiyon özelliklerini ve optik bant aralığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 6.6 ile sunulan DRS spektrumları; NÇK, MNÇK, NK-NÇK ve NK-MNÇK örneklerinin görünür bölgedeki optik davranışlarını ortaya koymaktadır. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde, hem NÇK hem de MNÇK için geniş bir absorpsiyon kenarı gözlenmiş olup belirgin ve keskin bir absorpsiyon maksimumu bulunmamaktadır. Bu durum, adsorban olarak kullanılan NÇK yüzeyinin optik olarak aktif olmadığını ve özellikle görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunun sınırlı olduğunu göstermektedir (Chakkarapani vd., 2024).

NÇK'ye ait spektrum, geniş bir dalga boyu aralığında düşük yansıma oranına sahip olup, görünür bölgede sınırlı ışık absorpsiyonu göstermektedir. Bu durum, doğal

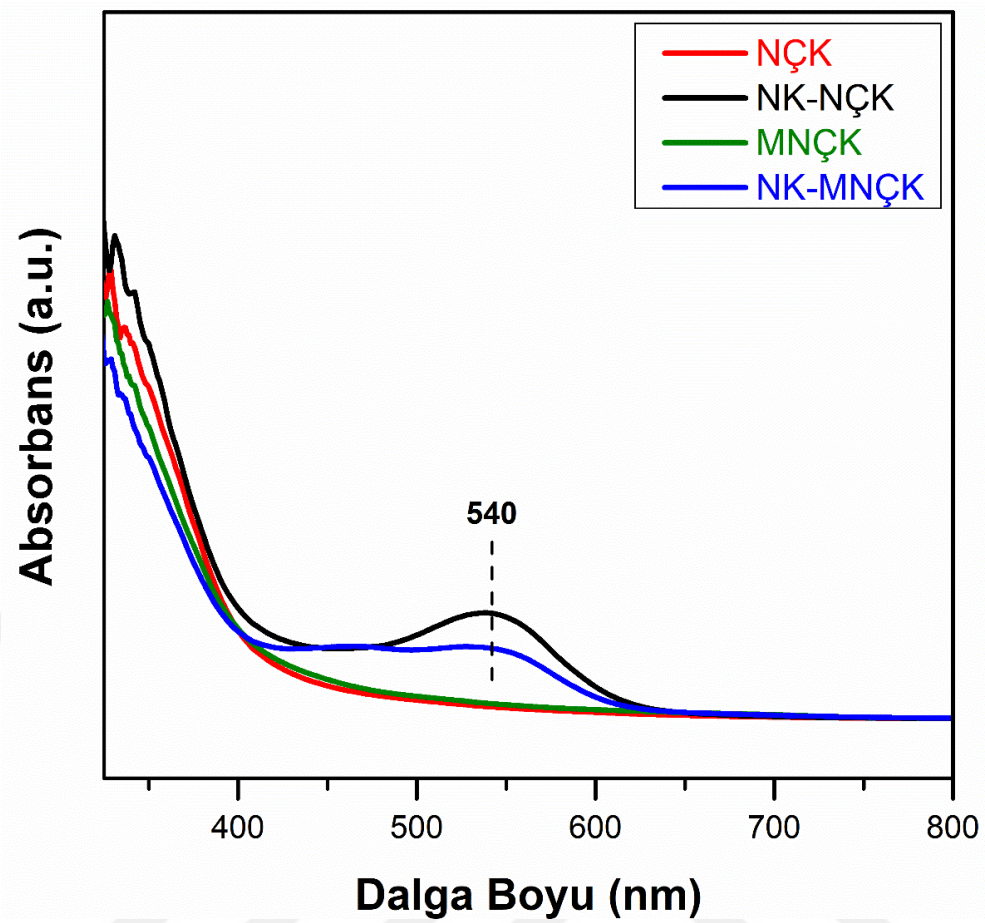
lignoselülozik yapıların genellikle düşük optik absorpsiyona sahip olmasıyla ilişkilidir. Bu yapılar, yüksek bant aralığına sahip yarı amorf malzemeler oldukları için görünür ışığı etkin şekilde absorplayamazlar.

MNÇK spektrumunda, özellikle 400–600 nm aralığında daha düşük yansıma değerleri ve dolayısıyla daha yüksek absorpsiyon gözlenmiştir. Bu iyileşme, NaOH ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonucunda oluşan yeni fonksiyonel gruplar ve yapısal düzenlemelerle açıklanabilir. Lignoselülozik matrisin NaOH ile kısmen parçalanması sonucu, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine neden olabilecek konjugasyon bölgeleri oluşmuş ve bu da ışık absorbsiyonunu artırmıştır (Lu vd., 2021). Aynı zamanda, oluşan gözenekli ve reaktif yüzey morfolojisi de ışık saçılımını destekleyerek DRS sinyalini güçlendirmiştir (Kaur vd., 2024).

NK adsorpsiyonu sonrası elde edilen örnekler, görünür bölgedeki absorpsiyonun en yüksek olduğu sistemlerdir. NK, aromatik yapıya sahip konjuge bir boyar madde olduğundan dolayı geniş bir görünür ışık absorpsiyon bandına sahiptir. DRS spektrumunda özellikle 500–600 nm aralığında belirgin bir absorpsiyon artışı gözlenmiş, bu da NK'nın adsorban yüzeyine etkin biçimde tutunduğunu ve spektral özelliklere katkı sağladığını göstermektedir (Li ve Yin, 2020). Aynı zamanda, bu artış adsorpsiyonun fiziksel sınırların ötesinde elektronik etkileşimlerle desteklendiğine işaret etmektedir.

DRS verileri kullanılarak Tauc grafikleri yardımıyla optik bant aralıkları hesaplanmış ve modifikasyon ile adsorpsiyonun bant yapısına etkileri değerlendirilmiştir.

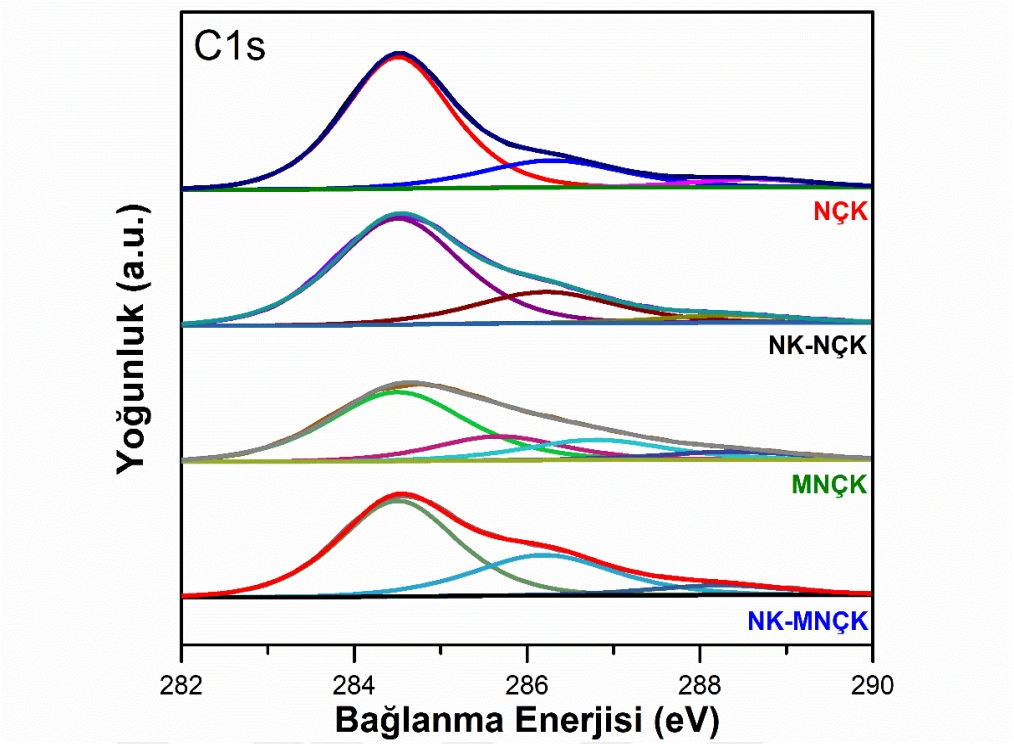
Sonuç olarak DRS analizleri, NK adsorpsiyonunun adsorbanların optik özelliklerini görünür şekilde katkı sağladığını ortaya koymuştur. Bu değişim, sadece morfolojik değil, aynı zamanda elektronik yapıda da dönüşümler meydana geldiğinin işaretidir.



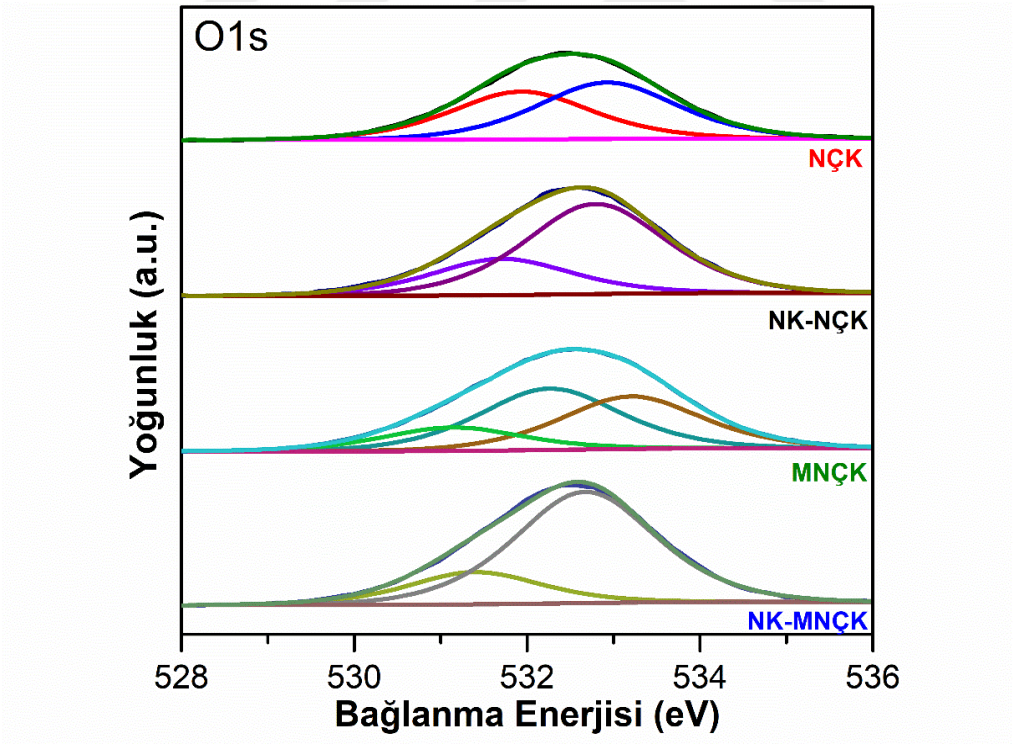
Şekil 6.6 DRS spektrumu

6.2.6 XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey kimyasal bileşimi, elementel bağlanma durumları ve yüzeydeki fonksiyonel grupların elektron yoğunluğundaki değişimleri tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Bu analizle, NaOH modifikasyonu ve NK adsorpsiyonunun NÇK üzerindeki kimyasal etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Toplam yüzey analizi Şekil 6.7'de, yüksek çözünürlüklü spektrumlar ise C1s, O1s ve N1s bölgeleri üzerinden yorumlanmıştır.

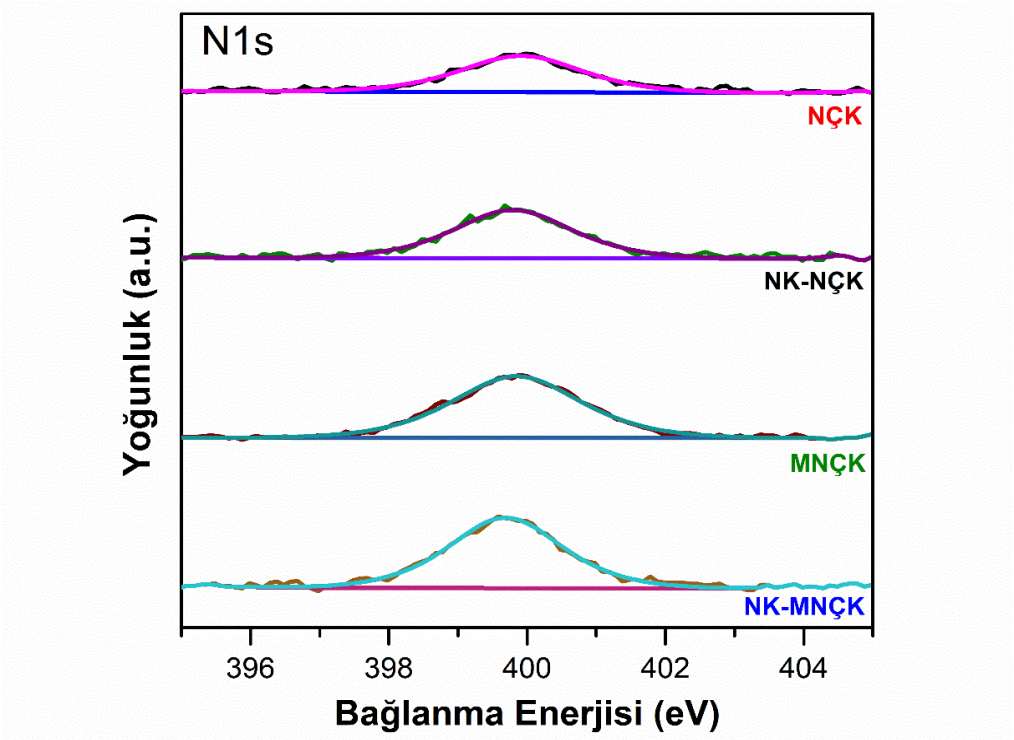


(a)

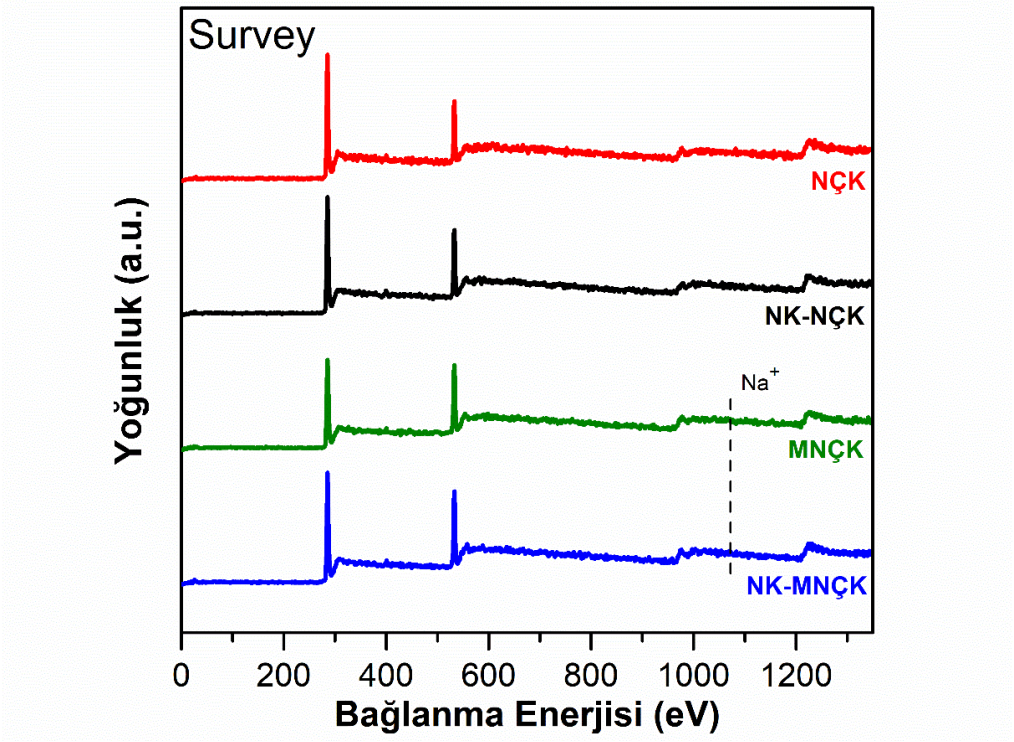


(b)

Şekil 6.7 XPS spektrumları (a) C1s (b) O1s (c) N1s (d) Survey



(c)



(d)

Şekil 6.7 XPS spektrumları (a) C1s (b) O1s (c) N1s (d) Survey (devamı)

- C1s Spektrumu

Ham NÇK örneğinde C1s bölgesinin dekonvolüsyonu sonucunda ~284.6 eV: sp^2 hibridize olmuş karbon-karbon bağları (C–C, C=C), ~286.2 eV: C–O–H ve C–O–C bağlarını temsil eden alkoksi/epoksi grupları, ~288.5 eV: karboksil grubu içeren O–C=O yapıları pik bileşenleri elde edilmiştir (Chen vd., 2020).

Bu pik profili, selüloz, hemiselüloz ve lignin esaslı biyopolimer yapılarında tipik olarak bulunan fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır. NaOH modifikasyonu sonrasında MNÇK örneğinde C1s spektrumunda C–O ve O–C=O piklerinin göreli yoğunluklarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu artış, modifikasyonun yüzeye yeni hidrofilik gruplar kazandırdığını ve karbon iskeletinde yüzey fonksiyonelleşmesi meydana geldiğini göstermektedir (Fan vd., 2010).

- O1s Spektrumu

NÇK örneğinde O1s bölgesi ~531.5 eV: karbonil oksijen (C=O), ~532.8 eV: alkoksi oksijen (C–OH, C–O–C) olarak ayrılmıştır (Song vd., 2022). MNÇK örneğinde bu bölgelerdeki piklerin şiddetinde artış ve hafif enerji kaymaları görülmüştür. Bu durum, NaOH modifikasyonu ile yapının oksijen açısından zengin fonksiyonel gruplarla yeniden düzenlendiğini ve yüzey polaritesinin arttığını göstermektedir. Bu artış, FTIR verilerinde gözlemlenen –OH ve C=O gruplarındaki kuvvetlenmelerle uyumludur.

- N1s Spektrumu

NK boyar maddesi ile adsorpsiyon sonrası elde edilen spektrumlarda, yüzeyde yeni bir element olarak azot (N1s) sinyali tespit edilmiştir. Bu sinyal; ~399.6 eV: sekonder amin (–NH–), ~401.1 eV: pozitif yüklenmiş aromatik azo/imine yapıları ($C=N^+$) olarak yorumlanabilir (Ramrakhiani vd., 2017; Zhu vd., 2017).

Bu bağlanma enerjileri, NK molekülünün yapısındaki aromatik halkalara bağlı –NH_2 grupları ve konjuge sistemler ile tutarlıdır. N varlığı, NK'nın yüzeye adsorbe olduğunu kanıtıdır. Ayrıca C1s spektrumunda ~285.9 eV civarında yeni bir pik gözlenmiş olup, bu pik C–N veya C=N bağlarına karşılık gelmektedir (Lee vd., 2017).

Bu sonuçlar, NK boyar maddesinin amorf yapılı doğal adsorbanını yüzeyine tutunduğunu göstermektedir. NaOH ile yapılan modifikasyon sonrası elde edilen adsorbanda tutunmanın biraz daha belirgin olduğu görülmektedir.

- Survey Spektrumu

Survey spektrumu; analiz edilen yüzeylerde bulunan temel elementleri (C, O, ve N) ortaya koymaktadır. Ham NÇK örneğinde, yoğun şekilde C1s (~284.6 eV) ve O1s (~532.0 eV) sinyalleri gözlemlenmiştir. Bu durum, NÇK'nın lignoselülozik yapısına bağlı olarak karbon ve oksijen esaslı organik bileşenlerin (selüloz, hemiselüloz, lignin) baskın olduğunu göstermektedir (Ying vd., 2017).

NaOH ile modifiye edilmiş örnekte (MNÇK), survey spektrumunda yüzeyde Na1s (~1072 eV) sinyallerine ait zayıf piklerin belirdiği dikkat çekmektedir (Kalapsazova vd., 2014). Bu pikler, NaOH ile gerçekleştirilen modifikasyon sonrası yüzeyde sodyum iyonlarının kalıntı olarak bulunduğunu ve yüzey kimyasına katkı sunduğunu göstermektedir. Sodyum varlığı, elektrostatik adsorpsiyon davranışını etkileyebilecek bir faktördür.

NK-NÇK ve NK-MNÇK örneklerine ait survey spektrumlarında ise, C ve O sinyallerine ek olarak belirgin bir N1s (~399–401 eV) sinyali gözlemlenmiştir. Bu sinyal, NK'nin yapısında bulunan amin ($–NH_2$) ve konjuge imin (C=N) gruplarından kaynaklanmakta olup, boyar maddenin yüzeye başarıyla adsorbe edildiğinin doğrudan kanıtıdır. Aynı zamanda bu pik, yüksek çözünürlüklü N1s spektrumunda da ayrıştırılarak doğrulanmıştır.

Survey spektrumlarının karşılaştırmalı analizi, modifikasyon ve adsorpsiyon adımlarının yüzey bileşimi üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca elde edilen elementel kompozisyon verileri (atomik yüzdeler), modifikasyonla birlikte artan O/C oranı ve NK adsorpsiyonu sonrası ortaya çıkan N/C oranı değişimleriyle adsorpsiyonun etkin olduğunu desteklemektedir.

NK adsorpsiyonu sonrası C1s ve O1s bölgelerinde gözlenen bağlanma enerjilerindeki hafif sapmalar, adsorpsiyon sonucu yüzeyde oluşan yük dağılımı değişimini ve potansiyel hidrojen bağları/eletrostatik etkileşimleri göstermektedir. Bu etkileşimler, FTIR'de –OH ve C=O gruplarındaki pik kaymaları ve DRS'de gözlemlenen absorpsiyon artışıyla desteklenmektedir. Ayrıca, yüzeydeki N katkısı,

π–π etkileşimlerinin de mevcut olduğu daha güçlü ve seçici bir adsorpsiyon ortamının oluştuğunu göstermektedir.

XPS analizi, modifikasyon işlemiyle yüzeyde fonksiyonel grupların yoğunlaştığını ve NK boyasının bu fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek yüzeye bağlandığını göstermektedir. Özellikle C–O, O–C=O, C–N ve N–H gruplarına ait sinyallerin şiddeti ve konumu, yüzeyin kimyasal doğasının hem modifikasyonla hem de adsorpsiyonla önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, SEM, FTIR ve DRS analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde, NK'nın yüzeye başarılı bir şekilde adsorbe olduğu, bu adsorpsiyonun hem hidrojen bağları hem de elektrostatik/π–π etkileşimlerle desteklendiği sonucunu doğrulamaktadır.

6.2.7 BET

NÇK ve MNÇK adsorbanlarının adsorpsiyon öncesi ve boyar yüklendikten sonraki örneklerine ait BET analizleri yapılmıştır. Adsorbanların yüzey alanları, ortalama gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutları Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Adsorbanın yüzey parametreleri

Numune Adı	BET Yüzey alanı (m2/g)	Gözenek Hacmi (cm3/g)	Gözenek boyutu (nm)
NÇK	1,4460	0,002348	6,4948
NK-NÇK	0,0215	0,000125	1,1877
MNÇK	1,5909	0,003455	8,6871
NK-MNÇK	0,0554	0,00012	-

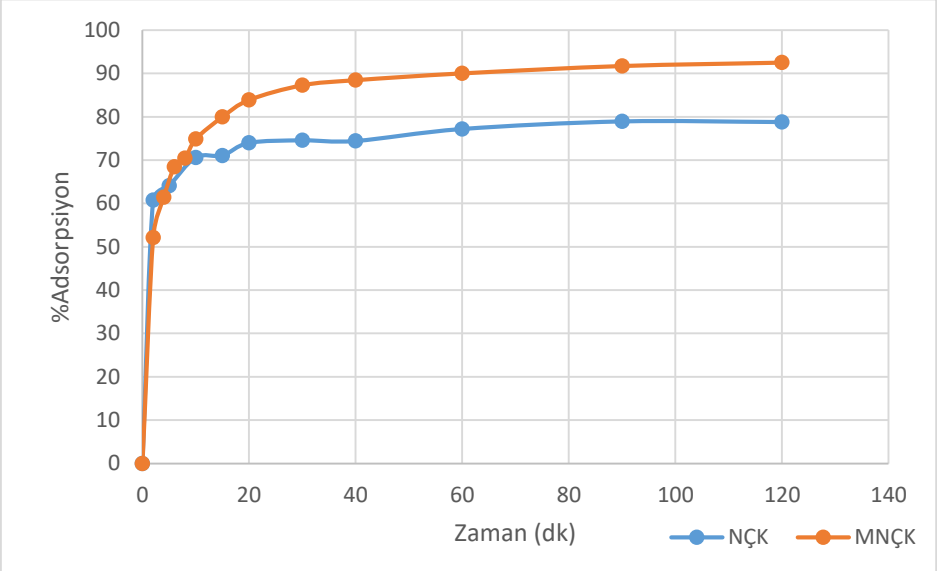
6.3 Adsorpsiyon Deneyleri

6.3.1 Temas Süresi

Temas süresinin etkisini incelemek için adsorban miktarı 0,4 $g.L^{-1}$, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ise 20 $mg.L^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarı özellikle modifiye MNÇK'de adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiği için NÇK ile karşılaştırabilmek adına 0,4 $g.L^{-1}$ olarak seçilmiştir. Deneylerde ilk olarak NK

çözeltisi 20 $mg.L^{-1}$ konsantrasyonda hazırlanmıştır. Ardından adsorban tartımları analitik terazi ile alınmıştır. Erlene ilave edilen adsorban üzerine NK çözeltisi eklendi ve su banyosunda deney başlatılmıştır. Alınan örnekler santrifüjlendikten sonra cihazda ölçümleri yapılmıştır. Deney 120 dakika boyunca sürdürülmüştür. Çalışmalar 30°C sıcaklıkta doğal pH değerinde (5,3) ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.8'de NÇK ve MNÇK'nin deney sonuçlarıyla oluşturulan grafik görülmektedir. Genel olarak MNÇK'nin daha iyi bir performans gösterdiği görülmekle beraber her iki adsorbanın işlem sürecinin birbirine çok yakın olduğu anlaşılmaktadır.



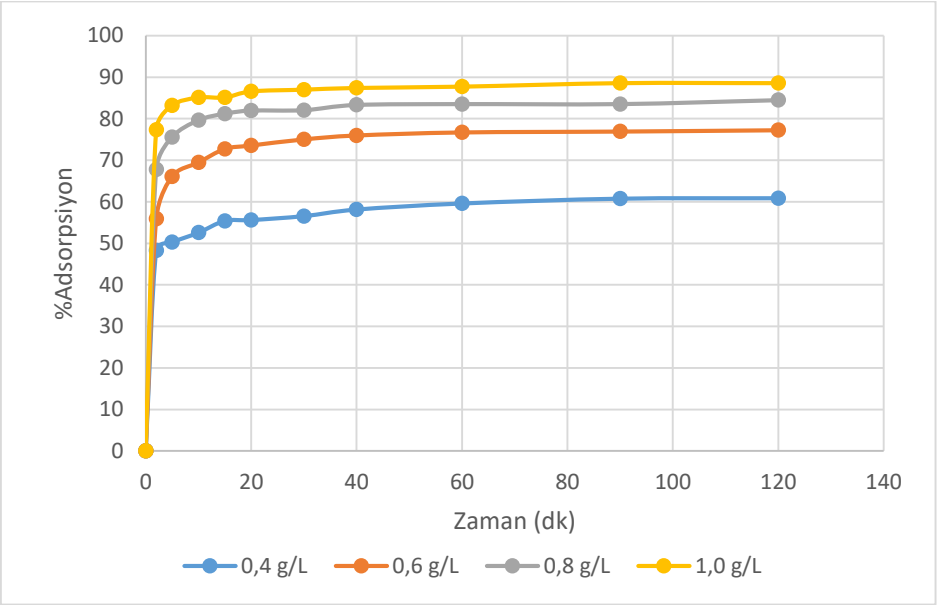
Şekil 6.8 NÇK ve MNÇK'nin temas süresi etkisi

Adsorpsiyon işlemi her iki adsorban için de başlangıçta, adsorban üzerindeki gözenekler boş olduğundan hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Daha sonra ise adsorpsiyon çok yavaş olarak dengeye ulaşmaktadır. Adsorpsiyonun 60. dakikasında NÇK'nin adsorpsiyon miktarı %77,16 olmuşken; MNÇK'nin %90'a ulaşmıştır. 60 ile 90 dakika arasındaki yarım saatlik sürede her iki adsorban için adsorpsiyon miktarındaki değişim sırasıyla %2,26 ve %1,88'dir. Buna göre iki adsorpsiyon çalışmasında da 60. dakikadan sonra büyük bir değişiklik olmadığı açıktır. Sonuç olarak her iki adsorban için de 60. dakika dengeye ulaştığı süre olarak belirlenmiştir.

Nar çekirdek tozları ile yapılan bir boya uzaklaştırma çalışmasında, reaktif mavi 19 boyasının adsorpsiyonunun 60 dakikada dengeye ulaştığı bulunmuştur (Dehvari vd., 2016). Bu veri de elde edilen sonucu desteklemektedir.

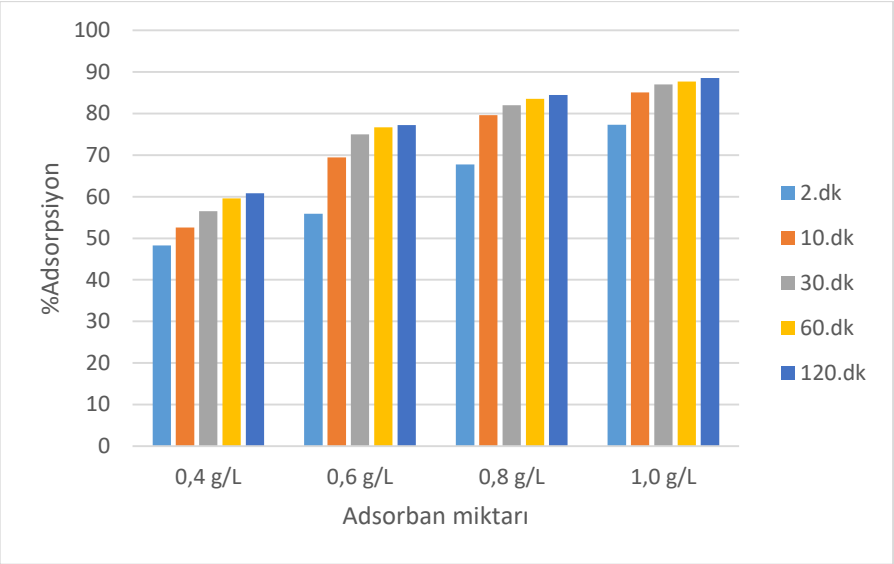
6.3.2 Adsorban Miktarı

Adsorban miktarı, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu için optimum adsorban miktarının belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle hem NÇK hem de MNÇK için optimum adsorban miktarını belirlemek için aynı koşullarda (30ºC, doğal pH, 120 rpm çalkalama hızı) deneyler yapılmıştır. Adsborbat miktarı 20 $mg.L^{-1}$ olarak seçilmiştir. NÇK için optimum miktar belirlenirken 4 ayrı (0,4-1,0 $g.L^{-1}$) adsorban miktarında çalışma yapılmıştır.



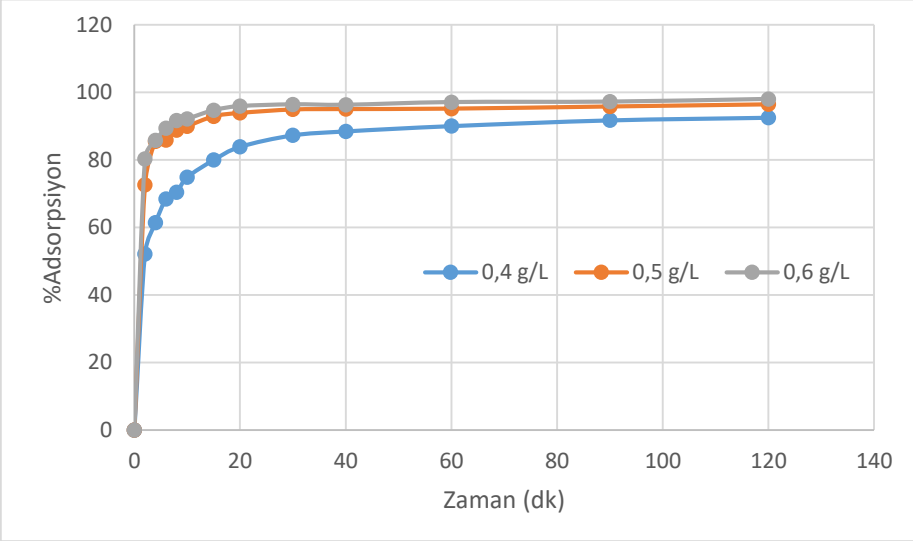
Şekil 6.9 NÇK miktarının etkisi

Şekil 6.9 ve 6.10 incelendiğinde adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin de arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Bunun sebebi adsorbat moleküllerinin tutunacak daha fazla sayıda adsorban yüzeyi bulmasıyla açıklanabilir.



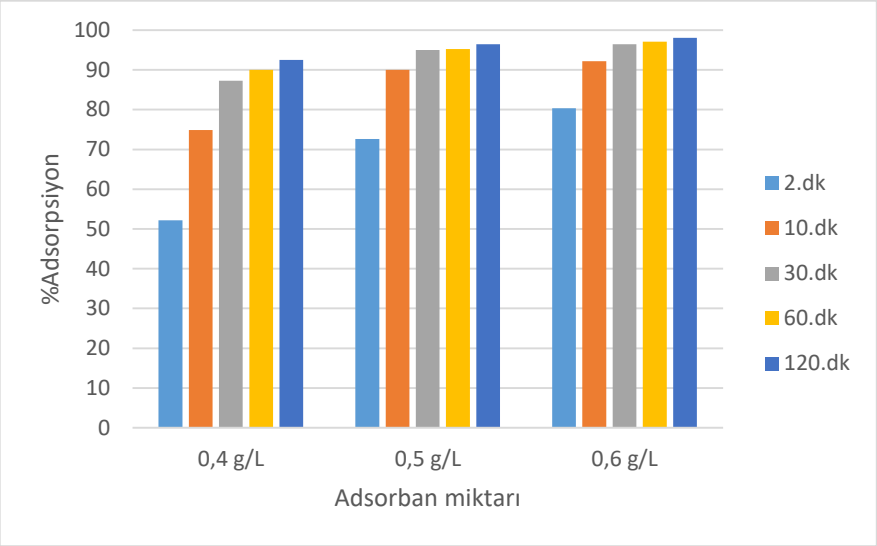
Şekil 6.10 NÇK miktarı etkisinin sütun grafiği

Çalışılan tüm başlangıç adsorban miktarları için adsorpsiyonun başlangıçta hızlı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi gözlemlemek için performansı daha düşük gözüksede 0,6 $g.L^{-1}$ adsorban miktarı diğer çalışmalar için uygun miktar olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesindeki artış aynı ölçüde olmamaktadır. NÇK için çizilen grafiklerden adsorban miktarını artırınca 120 dakika sonunda adsorpsiyon yüzdesinde diğer adsorban miktarlarına göre belirgin bir değişim olmadığından MNÇK adsorbanı için başlangıç adsorbat miktarları 0,4-0,5 ve 0,6 $g.L^{-1}$ olarak seçilmiştir. Bu çalışma da aynı deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.11 MNÇK miktarının etkisi

MNÇK'nin deney verileri incelendiğinde 0,5 $g.L^{-1}$ ile 0,6 $g.L^{-1}$ sonuçlarının çok benzer olduğu görülmüştür. Benzer şekilde 120. dakikadaki 0,4 $g.L^{-1}$ ile 0,5 $g.L^{-1}$ sonuçları arasındaki farkın oranı % 4,3 olarak hesaplanmıştır.

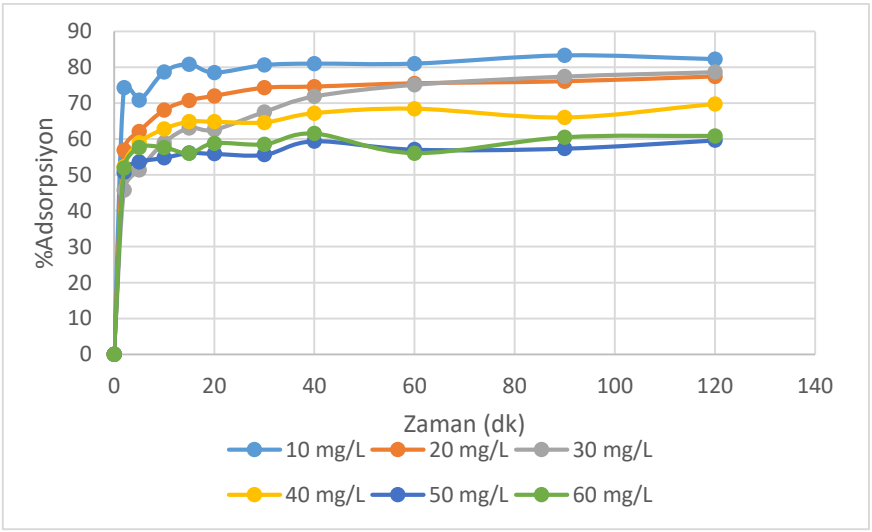


Şekil 6.12 MNÇK miktarı etkisinin sütun grafiği

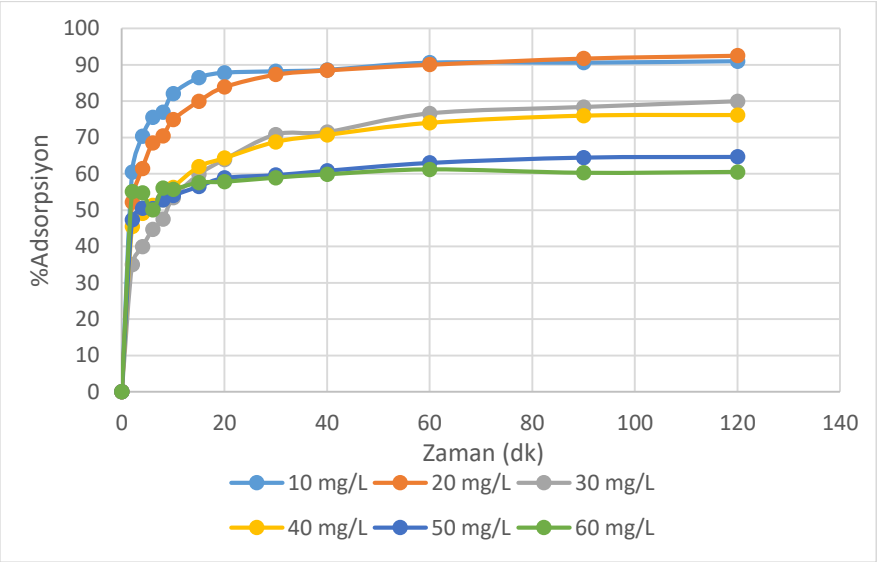
MNÇK'nin deneyler için belirlenen adsorban miktarı, süreci ayrıntılı takip edebilmek ve maliyeti azaltmak amacıyla, 0,4 $g.L^{-1}$ olarak seçilmiştir.

6.3.3 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi

NÇK için optimum adsorban miktarı 0,6 $g.L^{-1}$ MNÇK ise 0,4 $g.L^{-1}$ olacak şekilde 6 farklı (10-60 $mg.L^{-1}$) başlangıç adsobat derişiminde deneyler yapılmıştır. Bu denemelerin hepsi doğal pH değerinde, 30°C sıcaklıkta ve sabit çalkama hızında gerçekleştirilmiştir.



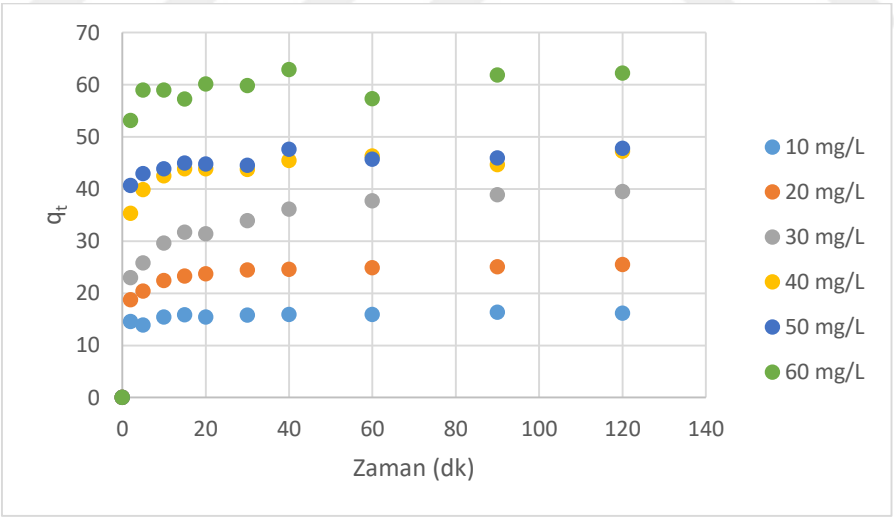
(a)



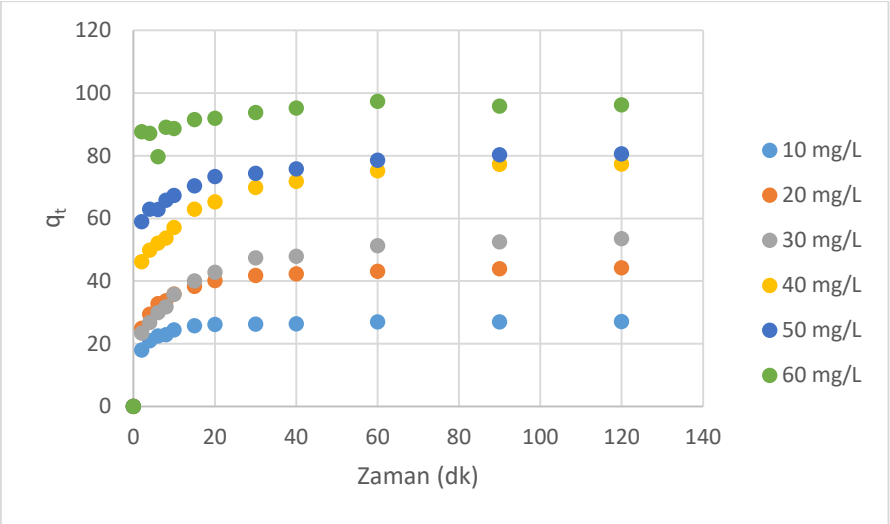
(b)

Şekil 6.13 Başlangıç adsorbat derişimi etkisi (a) NÇK (b) MNÇK

Şekil 6.13'te görüldüğü üzere adsorbat konsantrasyonu artması adsorpsiyonun etkinliğini düşürmüştür. Bu durum, yüksek derişimdeki çözeltilerde, adsorban bir süre sonra dolacağından kalan adsorbat moleküllerinin tutunacak yer bulamamasından kaynaklanır.



(a)



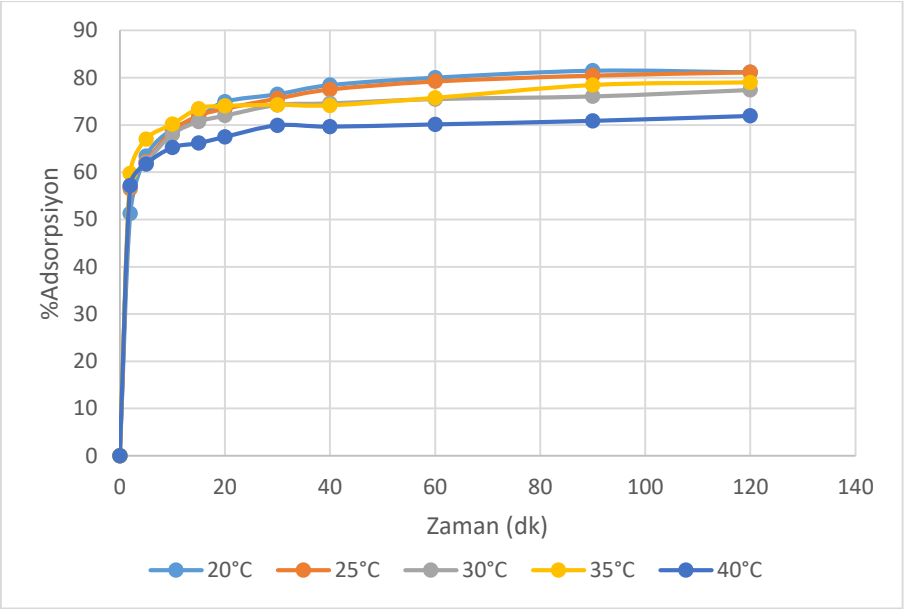
(b)

Şekil 6.14 Başlangıç adsorbat derişimlerinin q_t grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK

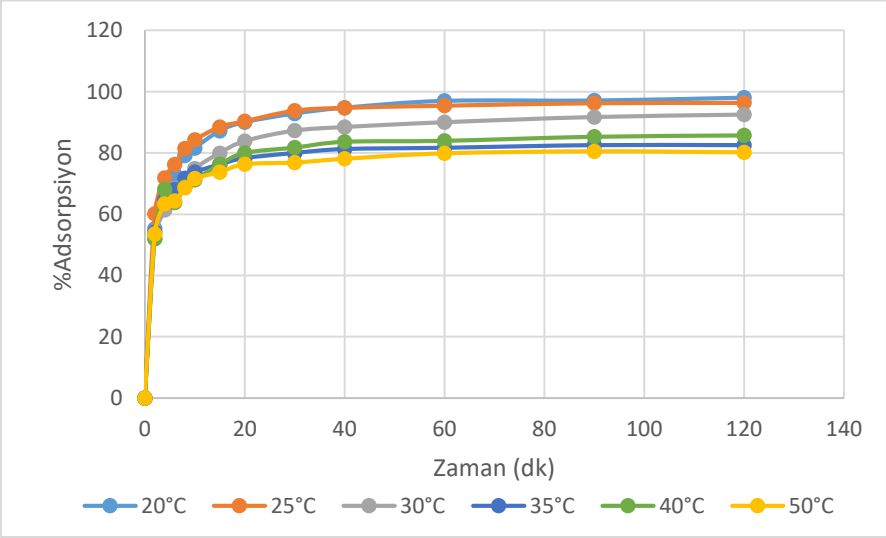
Başlangıç adsorbat derişimi etkisinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini bir başka açıdan incelemek üzere zamana karşı q_t grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.14). Buradan da anlaşılacağı üzere adsorbanın kapasitesi doğrultusunda adsorbe edebileceği kadar adsorbat yüzeyine tutunduktan sonra, özellikle yüksek derişimli çözeltilerde, yüzeyde boş yer kalmadığından bir değişim gözlenmemektedir. Aynı zamanda aktivasyonu yapılmış adsorbanın daha iyi bir performans gösterdiği bu grafiklerle de desteklenmiştir. Başlangıç adsorbat derişiminin 60 $mg.L^{-1}$ olduğu deneylerde 120 dakikanın sonunda NÇK yaklaşık 63 $mg.g^{-1}$ madde adsorplamışken; MNÇK için bu miktar 96 $mg.g^{-1}$ olmuştur.

6.3.4 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen çevresel bir faktördür. Sıcaklık verileri özellikle termodinamik verilerin hesaplanmasında kullanılırlar. Ayrıca aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için de sıcaklık deneylerine ihtiyaç vardır. NÇK ve MNÇK için uygun adsorban miktarlarında, başlangıç adsorbat çözelti derişimi 20 $mg.L^{-1}$ olacak şekilde denemeler 5 farklı sıcaklık (20, 25, 30, 35, 40^oC) değerinde yapılmıştır. MNÇK için ek olarak 50^oC'de de çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri doğal pH değerlerinde ve 120 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.



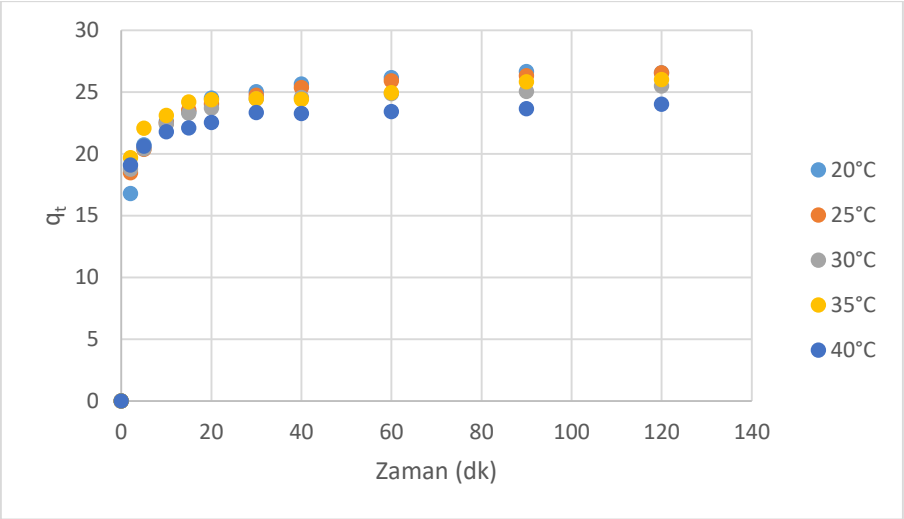
(a)



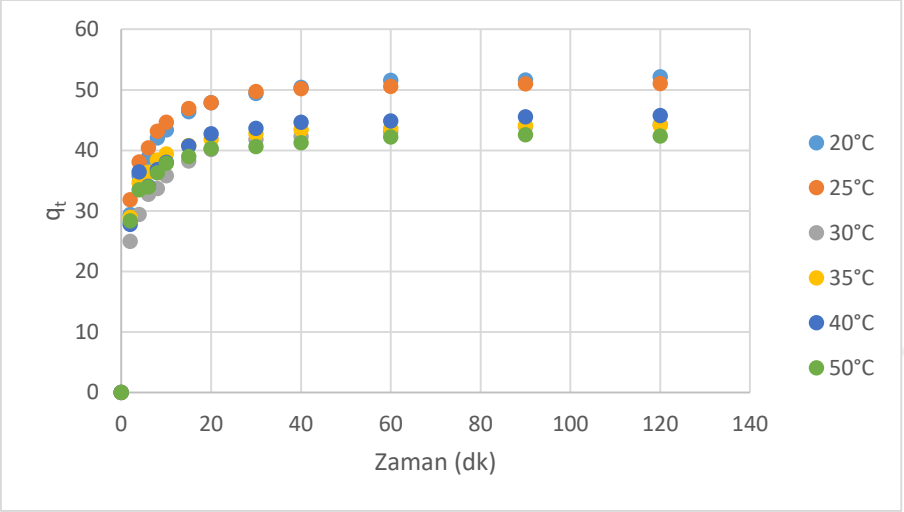
(b)

Şekil 6.15 Sıcaklık etkisi (a) NÇK (b) MNÇK

Yapılan denemeler sonucunda sıcaklığın artmasının adsorpsiyon performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu anlaşılmıştır. Bir başka deyişle sıcaklık artması ile % adsorpsiyon miktarı azalmıştır. 120. dakika sonunda 20°C ile 40°C'ın adsorpsiyon miktarı sırasıyla %80 ile %72 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bulguyu desteklemiştir. MNÇK için de 20°C'de adsorpsiyon %98,1 olarak gerçekleşmişken 50°C'de %80,2'dir. Bu iki sonuç arasındaki fark, sıcaklığın süreç üzerinde etkisinin negatif olduğunu göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.16 Sıcaklıkların q_t grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK

Sıcaklık deneylerinin adsorban miktarına karşı çizilmiş grafiklerinde de açık bir şekilde görüldüğü üzere adsorplanan madde miktarı sıcaklığın artmasıyla azalmıştır (Şekil 6.16). Düşük sıcaklıklarda adsorbe olmuş adsorbat miktarı nispeten daha fazladır.

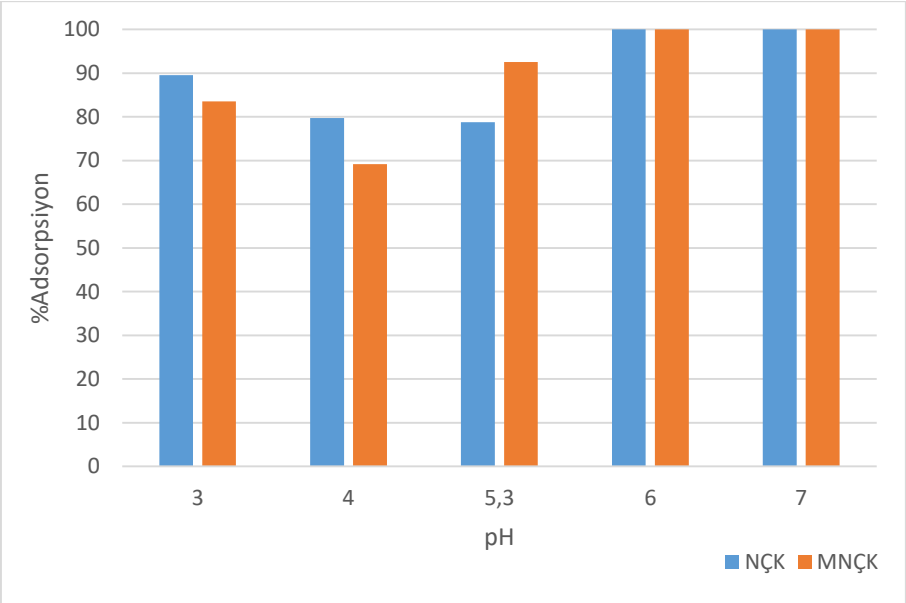
6.3.5 pH Etkisi

Her iki adsorban için pH etkisini incelemek üzere 5 (3,0, 4,0, doğal pH-5,3, 6,0 ve 7,0) farklı başlangıç pH değerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorbat olarak seçilmiş olan NK boyar maddesi 6,8-8,0 aralığında renk değiştirdiğinden bazik pH değerlerinde denemeler yapılmamıştır. Tüm pH denemeleri 30°C sıcaklık,

20 mg.L^{-1} başlangıç adsorbat derişimi, 0,4.g.L^{-1} adsorban miktarı ve 120 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda NÇK'nin en iyi performansı pH=6,0 civarlarında verdiği görülmüştür. Sıfır yük noktası çalışmasında NÇK'nin bu değeri 6,2 olarak bulunurken yüzey yükünün 2,6'dan küçük pH'larda negatif; 2,6 ile 6,2 arası pozitif ve 6,2'den büyük pH'lar için ise negatif yüzey yüküne sahip olduğu anlaşılmıştır. Bunlara ek olarak NK boyasının zayıf katyonik bir boya olduğu da göz önünde bulundurularak yüzey yükünün pozitif olduğu bölgelerde en düşük adsorpsiyon performansı görülmüştür. Yüzey yükünün nötr değere yakın olduğu durumlarda ise en iyi adsorpsiyon performansını sergilemiştir. Buna göre uygun pH değerinin 6-7 arası olduğu söylenebilir.

MNÇK adsorbanının pH deneyleri, en iyi performansın pH =7,0 civarlarında olduğunu göstermiştir. Bu değeri sırasıyla pH 6; pH 5,3; pH 3 ve pH 4 takip etmiştir. Sıfır yük noktası çalışmalarında yüzey yükünün sıfır olduğu değer 6,5 olarak belirlendiği ve bu değerden küçük pH'larda yüzey yükünün pozitif; 6,5 ile 12 arasında negatif ve 12'den sonra yeniden pozitif olduğu olduğu düşünüldüğünde sonuçların uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Bu adsorban için de uygun pH değerlerinin 7 civarları olduğu söylenebilir.



Şekil 6.17 pH etkisi

6.3.6 Adsorban Boyut Etkisi

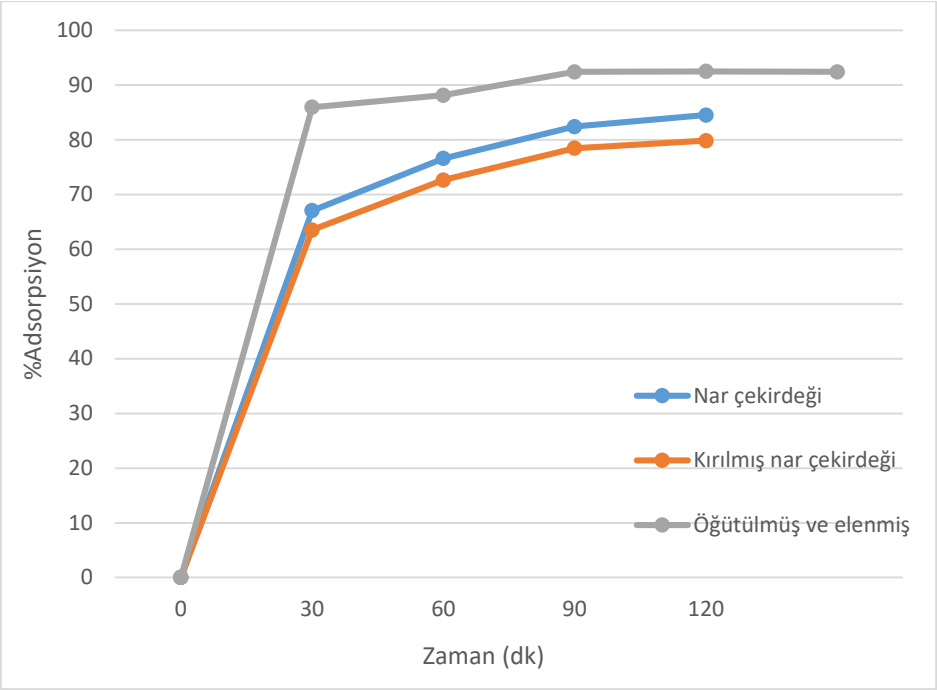
Deneylerde nar çekirdeği boyutlarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için bütün nar çekirdeği, kırılmış nar çekirdeği ve öğütülüp elenmiş nar çekirdeği kabukları ile de çalışılmıştır. Adsorbat için doğal pH (5,3) değerinde 20 $mg.L^{-1}$ derişimli NK çözeltileri kullanılmıştır. 30^{o}C sıcaklık altında 120 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır.



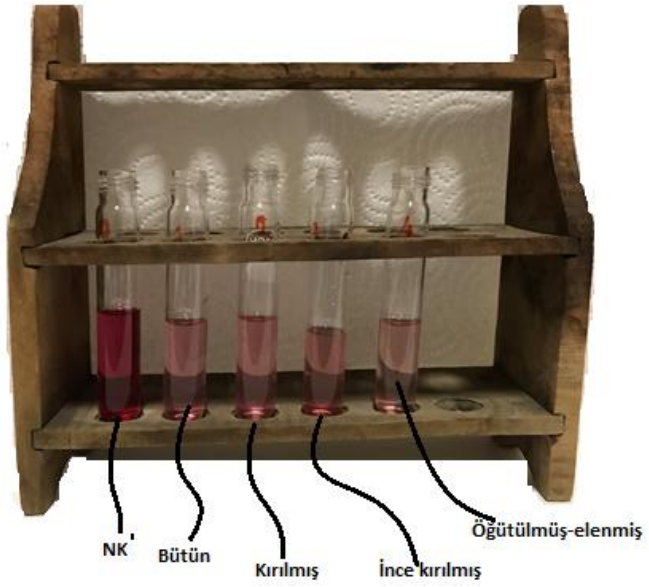
Şekil 6.18 Nar çekirdeklerinin çeşitli halleri

Yapılan ön denemelerde bütün nar çekirdeğinin adsorpsiyon kapasitesinin mevcut olduğu görülmüştür. Bunun üzerine çekirdekler kırılmış bu örneklerle deney yapıldığında çekirdeğin iç kısmında yer alan beyaz yağlı kısmın adsorpsiyon yapmadığı, çekirdeklerin sert kabuklarının boyayı adsorplarken diğer kısımların ise boyayı yüzeyinde tutmadığı, görülmüştür. Çünkü sert çekirdek kabukları selülozik yapıdayken, iç kısım protein ve yağ bakımından zengindir. Bölüm 3'te de bahsedildiği gibi bu tohumlar yağ bakımından oldukça yüksek bir bileşene sahiptir. Buna istinaden, bu yağlı kısımların adsorbatın tutunmasını engellediği sonucuna varılmıştır. Bir sonraki denemeler için kırılmış nar çekirdeklerinin içinden çıkan tohumlar ayıklanarak NÇK'ler elde edilmiştir ve öğütme ile eleme işlemleri de uygulanmıştır.

Şekil 6.19'da üç farklı tanecik boyutuna sahip NÇK ile yapılan deney sonuçları grafiğe geçirilmiştir. Kırılmış nar çekirdeklerinin performasındaki düşüklük, içeriğinde çekirdek iç kısımlarını bulundurmasından kaynakladığını desteklemektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.



Şekil 6.19 Adsorban formlarının etkisi



Şekil 6.20 NK çözetlisinin adsorpsiyon önce ve sonraları

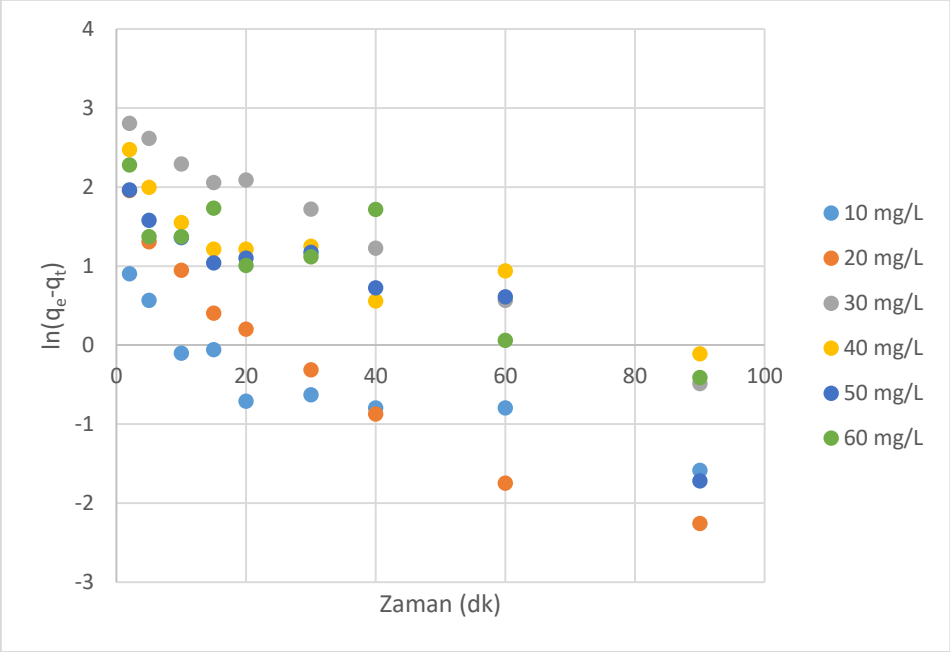
Şekil 6.20'de NK boyar maddesinin ve farklı tanecik boyutuna sahip nar çekirdekleri ile yapılan deneylerin sonunda elde edilen NK çözeltilerinin renk değişimi görülmektedir. Öğütülmüş elenmiş nar çekirdekleri ile yapılan deneyde adsorpsiyon sonunda boya çözeltsinin rengi neredeyse renksize dönmüştür.

6.3.7 Adsorpsiyon Kinetiği

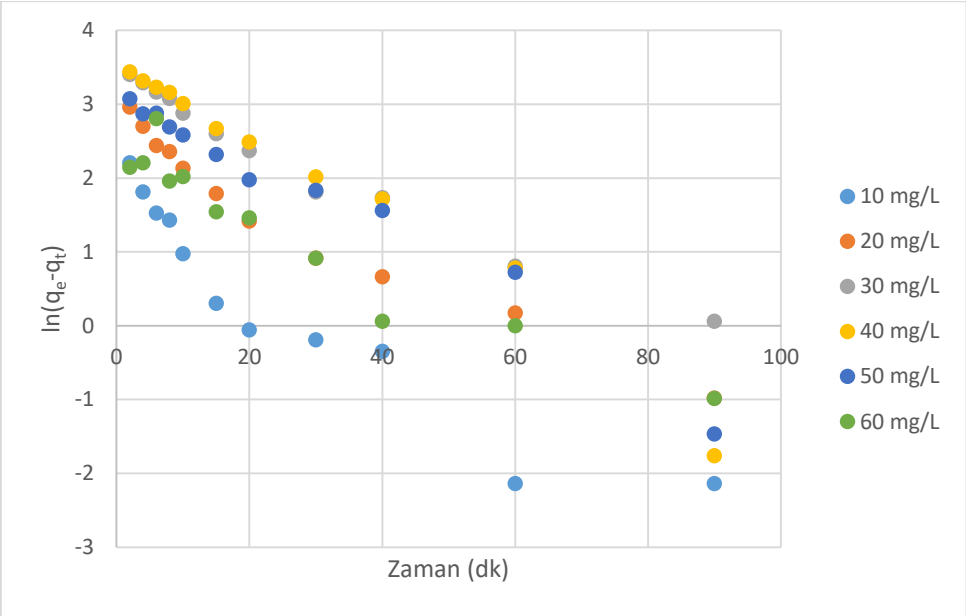
Adsorpsiyonun zamana bağlı olan değişimini belirlemek amacıyla her iki adsorban için de yalancı birinci mertebe (YBM), yalancı ikinci mertebe (YİM) ve parçacık içi difüzyon (PİD) olmak üzere 3 ayrı kinetik model üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. İlgili hesaplamaların yapılması ve grafiklerin çizilmesi için Bölüm 4'te bahsedilen eşitliklerden faydalanılmıştır.

NÇK ile yapılan modellemeler için 0,6 $g.L^{-1}$ adsorban, MNÇK için ise 0,4 $g.L^{-1}$ adsorban, 20 $mg.L^{-1}$ NK çözeltisi, 30°C sıcaklık, 120 rpm karıştırma hızı ve doğal pH (5.3) ortamında 120 dakika gerçekleştirilen adsorpsiyonun sonuçları kullanılmıştır.

Şekil 6.21 ve 6.22'de NÇK ve MNÇK'nin sırasıyla farklı konsantrasyonlara ait deney sonuçlarıyla oluşturulmuş YBM ve YİM grafikleri verilmiştir.

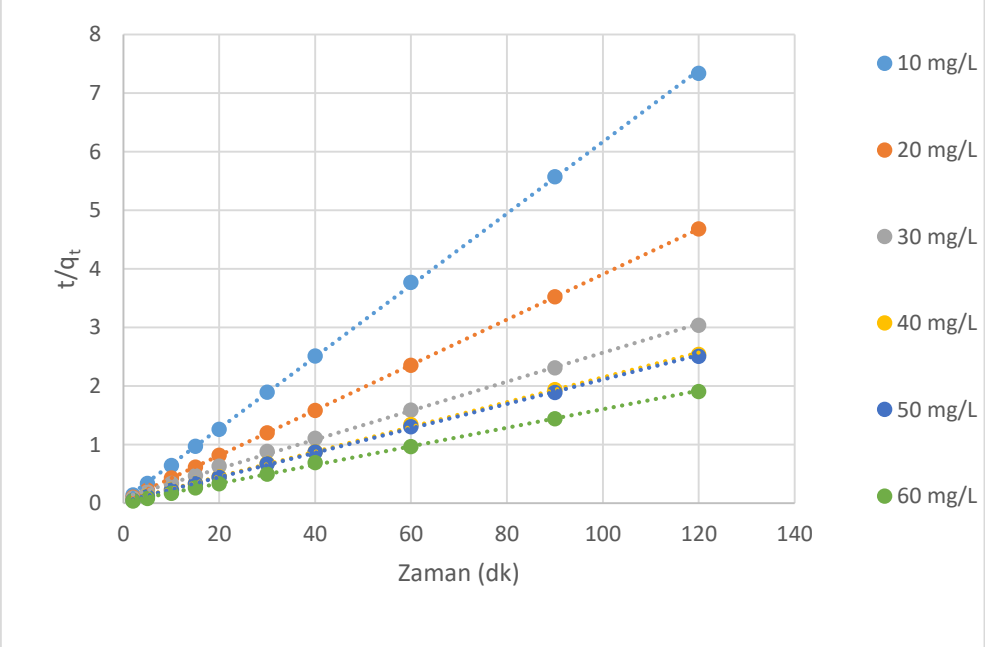


(a)

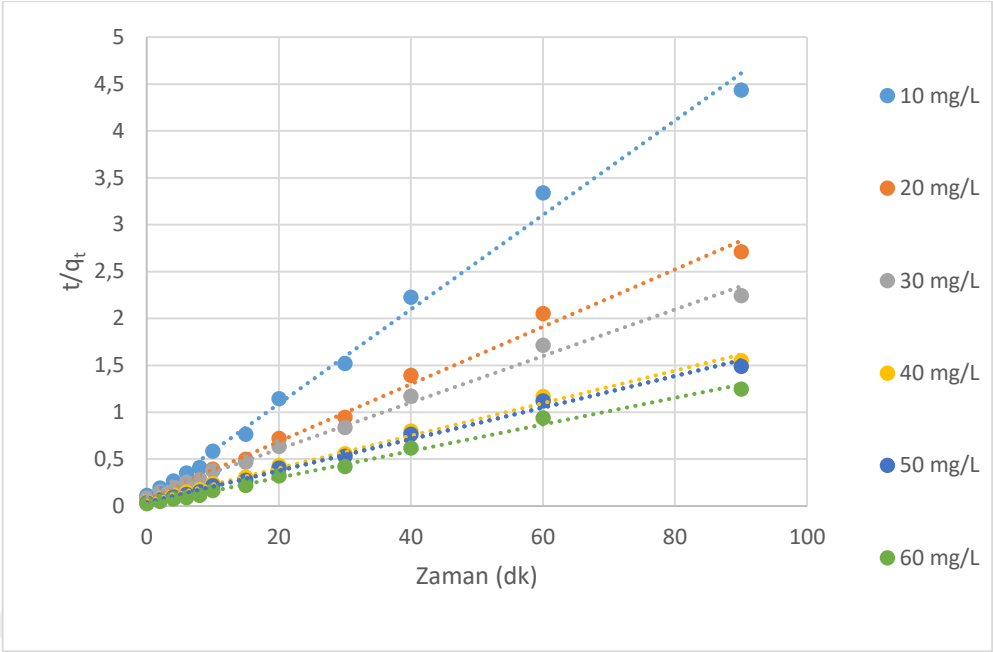


(b)

Şekil 6.21 YBM hız grafiği (a) NÇK (b) MNÇK



(a)



(b)

Şekil 6.22 YİM hız grafiği (a) NÇK (b) MNÇK

Tablo 6.2'de her iki mertebenin ilgili deneylerle yapılan hesaplamalarından elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Her iki adsorban için de farklı başlangıç adsorbat konsantrasyonları ile yapılan deneyler sonucunda YİM'e ait R^2 değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. YBM sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, hem NÇK'nin hem MNÇK'nin YİM'e uyumlu adsorpsiyonlar oldukları anlaşılmaktadır.

Tablo 6.2 Farklı konsantrasyonlardaki kinetik veriler

YBM					YİM			
C_o ($mg.L^{-1}$)	Adsorban	k_1 (dk^{-1})	q_e teorik ($mg.g^{-1}$)	R^2	k_2 (dk^{-1} $g.mg^{-1}$)	q_e teorik ($mg.g^{-1}$)	R^2	q_e deneysel ($mg.g^{-1}$)
10	NÇK	0,0231	1,41	0,7681	0,0759	16,34	0,9999	16,35
	MNÇK	0,0499	4,96	0,8748	0,0308	19,84	0,9940	27,06

Tablo 6.2 Farklı konsantrasyonlardaki kinetik veriler (devamı)

20	NÇK	0,0462	3,87	0,9190	0,0380	25,84	1	25,63
	MNÇK	0,0426	13,61	0,9502	0,0093	45,04	0,9999	44,25
30	NÇK	0,0363	15,67	0,9929	0,0062	40,48	0,9989	39,50
	MNÇK	0,0387	26,97	0,9743	0,0035	55,55	0,9993	53,54
40	NÇK	0,0231	6,89	0,7888	0,0144	47,17	0,9994	47,22
	MNÇK	0,0550	37,06	0,9780	0,0054	57,80	0,9946	77,36
50	NÇK	0,0338	6,62	0,8641	0,0166	48,07	0,9996	47,77
	MNÇK	0,0470	22,87	0,9718	0,0062	81,30	0,9997	80,57
60	NÇK	0,0252	6,68	0,7513	0,0129	62,89	0,9992	62,89
	MNÇK	0,0400	10,19	0,9138	0,0138	97,08	0,9999	96,23

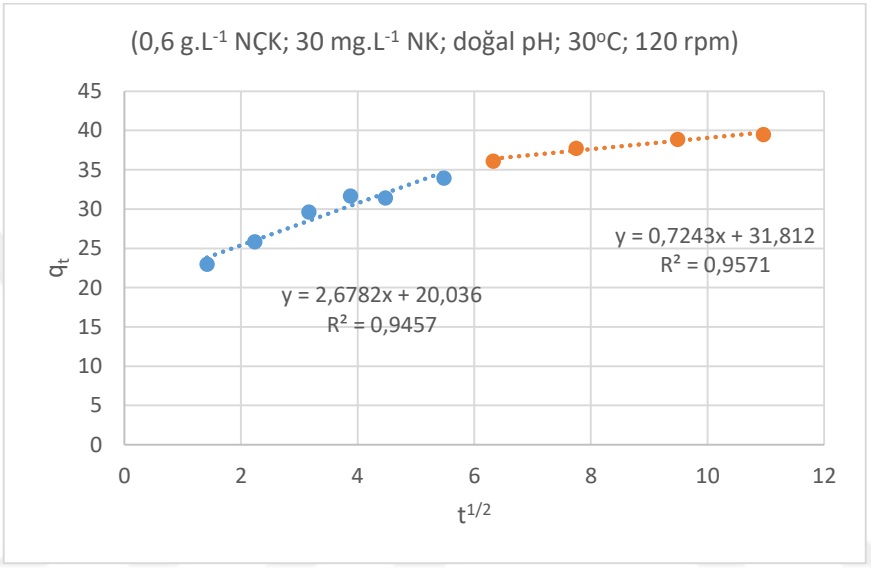
Ghaneian ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında nar çekirdeği tozuyla reaktif kırmızı 198 boyasının adsorpsiyon yoluyla giderimini incelemişlerdir. Kinetik araştırmaları sonucunda adsorpsiyonlarının YİM'e uygunluk gösterdiğini görmüşlerdir (Ghaneian vd., 2015).

2020 yılında Obaid ve Hassan kongo kırmızısı ve bromofenol kırmızısı boyalarının nar çekirdek atıklarıyla uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Araştırmacılar adsorpsiyon kinetiklerinin her iki boya için de YİM'e uyumlu olduğunu açıklamışlardır (Obaid ve Hassan, 2020).

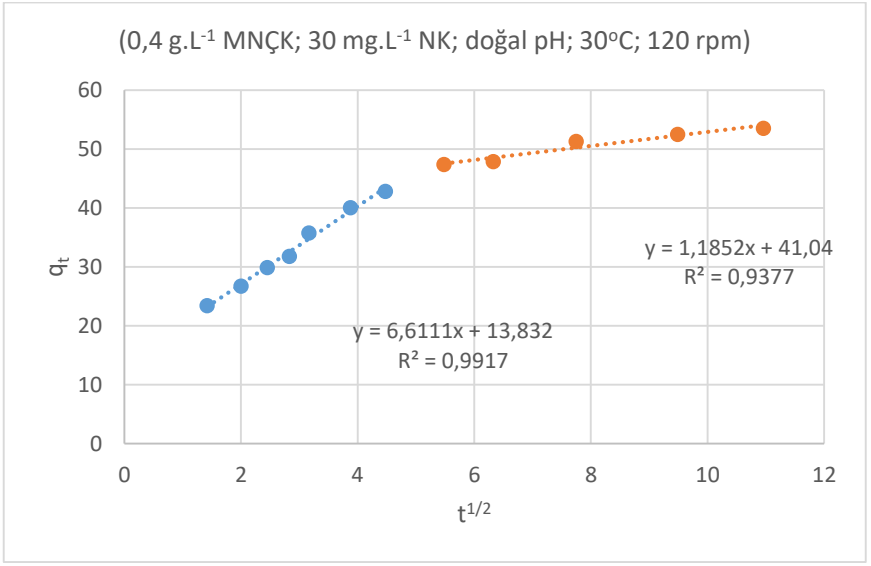
Literatürde su ortamından boya giderim çalışmaları incelendiğinde kinetik açıdan daha çok YİM ile uyumlu olduğu görülmektedir (Benjelloun vd., 2021). Bu çalışmada da bulunan sonuçlar da bunu desteklemektedir. Sulu ortamda

gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde su moleküllerinin de adsorpsiyon hızına etki etmesinden dolayı adsorpsiyon kinetiğinin YİM'e uygun olduğu düşünülmektedir.

PİD modellerinin her iki adsorban için de örnekleri Şekil 6.23 ile gösterilmiştir. Bu grafiklerden yola çıkarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 6.3). NÇK ve MNÇK'nin NK ile adsorpsiyonunun iki farklı hıza sahip 2 bölgeden oluştuğu anlaşılmaktadır. Her iki grafikte de doğru orjinden geçmemektedir. Bunun sebebi, PİD'in adsorpsiyon hızının kontrolünden tek başına sorumlu olmamasıdır.



(a)



(b)

Şekil 6.23 PİD modeli (a) NÇK (b) MNÇK

Tablo 6.3 Farklı konsantrasyonlardaki PİD verileri

PİD							
C_o (mg.L^{-1})	Adsorban	1.Bölge			2.Bölge		
		k_{pid1} (mg g^{-1}dak$^{-1/2}$)	C	R^2	k_{pid2} (mg g^{-1}dak$^{-1/2}$)	C	R^2
10	NÇK	0,6214	13,156	0,9361	0,0944	15,268	0,9238
	MNÇK	3,0620	14,370	0,9598	0,1589	25,434	0,8820
20	NÇK	1,8224	16,898	0,8948	0,1206	24,385	0,8540
	MNÇK	4,8290	19,628	0,9619	0,4602	19,628	0,9811
30	NÇK	2,6782	20,036	0,9457	0,7243	31,812	0,9571
	MNÇK	6,6111	13,832	0,9917	1,1852	41,040	0,9377
40	NÇK	2,7713	32,692	0,8962	0,5473	41,107	0,8077
	MNÇK	6,5092	36,528	0,9883	1,4142	62,967	0,9057
50	NÇK	1,6664	38,656	0,9538	0,5339	42,104	0,9288
	MNÇK	4,5968	52,679	0,9820	1,1844	68,440	0,9239
60	NÇK	0,6780	55,330	0,2409	0,3276	59,241	0,9634
	MNÇK	2,1924	81,652	0,3245	0,3578	92,811	0,3604

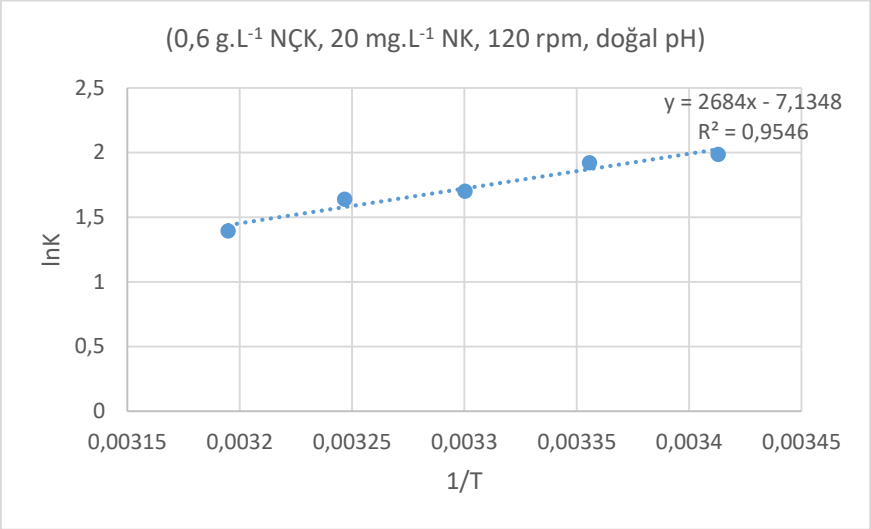
Adsorpsiyon hız sabitleri, çizilen grafiklerin eğimlerinden elde edilmiştir. Buna göre, birinci bölgede adsorpsiyonun daha hızlı olduğu hız sabiti verilerinden anlaşılmaktadır. İkinci bölgede ise adsorpsiyon hızları düşmüştür.

C parametresi ise, PİD modelinde tabaka kalınlılığının bir ifadesir. Her iki adsorban için de tabaka kalınlıkları bir önceki bölgeye göre artış göstermiştir. Adsorpsiyon ilerledikçe, adsorban yüzeyi adsorbat molekülleriyle dolacağından tabaka kalınlılığının artması beklenen bir sonuçtur.

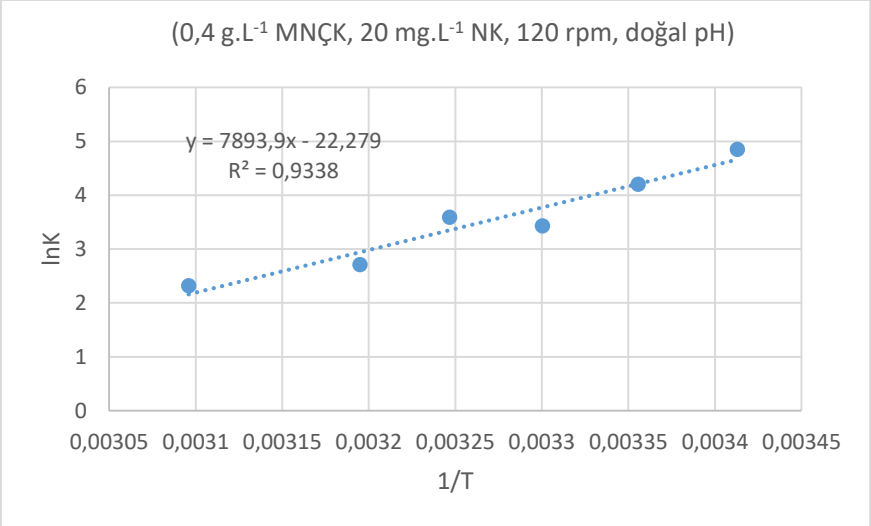
6.3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamiğini anlamak ve parametrelerini hesaplayabilmek için Van't Hoff grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.24). Van't Hoff grafikleri farklı

sıcaklıklarda adsorspiyon dengesini göstermektedir. NÇK adsorbanı ile başlangıç adsorbat miktarı 0,6 $g.L^{-1}$ olacak şekilde 5 farklı sıcaklık değerinde (20, 25, 30, 35 ve 40^oC) adsorspiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm denemeler doğal pH değerinde ve aynı çalkalama hızında yapılmıştır. MNÇK'nin Van't Hoff grafiği için ise 6 farklı sıcaklık değerinde (20-50^oC) denemeler yapılmıştır. Deneyler 0,4 $g.L^{-1}$ MNÇK ile 20 mg/L NK arasında doğal pH ve 120 rpm hızda yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 6.24 Van't Hoff grafiği (a) NÇK (b) MNÇK

Çizilen grafiklerden yola çıkılarak hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4 Termodinamik parametreler

Adsorban	T (K)	ΔG^o (kJ.mol^{-1})	ΔH^o (kJ.mol^{-1})	ΔS^o (J.mol^{-1}.K^{-1})
NÇK	293	-4,934	-21,315	-59,32
	298	-4,638		
	303	-4,341		
	308	-4,044		
	313	-3,748		
MNÇK	293	-11,356	-65,629	-185,23
	298	-10,430		
	303	-9,504		
	308	-8,578		
	313	-7,652		
	323	-5,799		

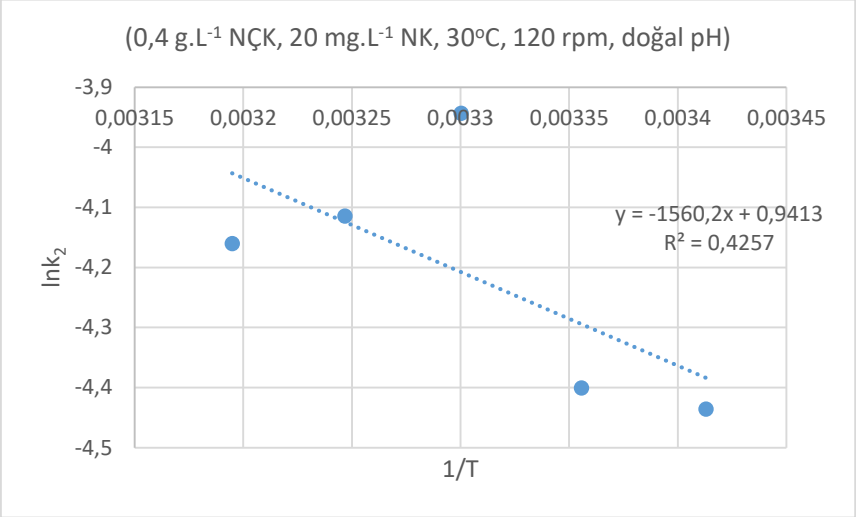
Yapılan hesaplamalarda NÇK ve MNÇK'nin entalpi değerleri sırasıyla -21,315 ve -65,639 kJ.mol^{-1} olarak bulunmuştur. Entalpilerinin negatif olması adsorpsiyon işlemlerinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Beş farklı sıcaklıkta yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında da sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimliliğinin azaldığı görülmektedir.

Gibbs serbest enerjisi, işlemin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılmasının kanıtıdır. Negatif değerler kendiliğindenliğini; pozitif değerler ise kendiliğinden olamadığını gösterir. Her iki adsorban için farklı sıcaklıklarda yapılan Gibbs serbest enerji hesaplamaları negatif sonuçlar vermiştir. Adsorpsiyonların kendiliğinden, istemli bir şekilde gerçekleştiği, bu sonuçlar ışığında anlaşılmaktadır.

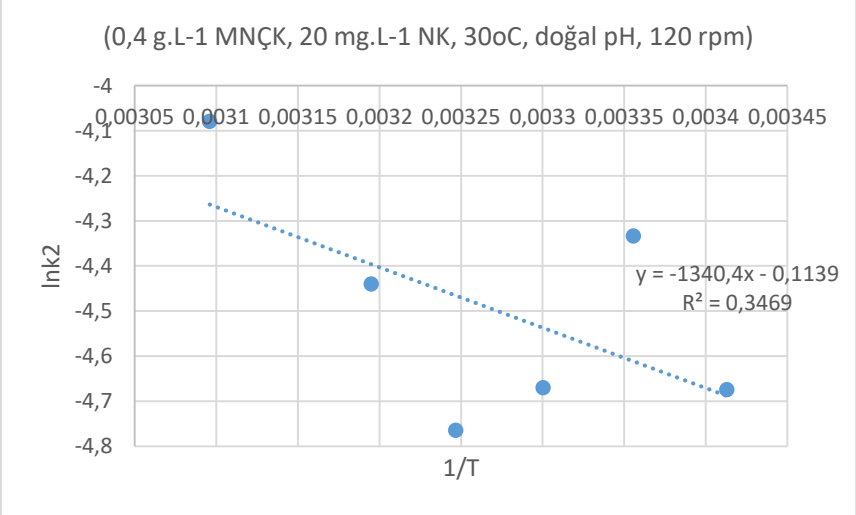
Entropi hesaplamalarında da her iki adsorban için negatif sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, adsorpsiyonun bir yüzey etrafında serbest molekülleri toplayarak ortamdaki düzensizliği azalttığını desteklemektedir.

Bir çalışmada metil oranj boyasının, tarımsal bir atık ile adsorpsiyonunu inceleyen araştırmacılar da benzer şekilde sürecin ekzotermik, istemli ve negatif entropiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Hambisa vd., 2023).

Bir diğer termodinamik parametre olan aktivasyon enerjisi Bölüm 4'te bahsedilen Arrhenius eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Arrhenius eşitliğinde k_2 hız sabitleri kullanılmıştır. Belirli sıcaklıklardaki k_2 değerleri hesaplanarak $\ln k_2$ - 1/T grafiği oluşturulmuştur (Şekil 6.25).



(a)



(b)

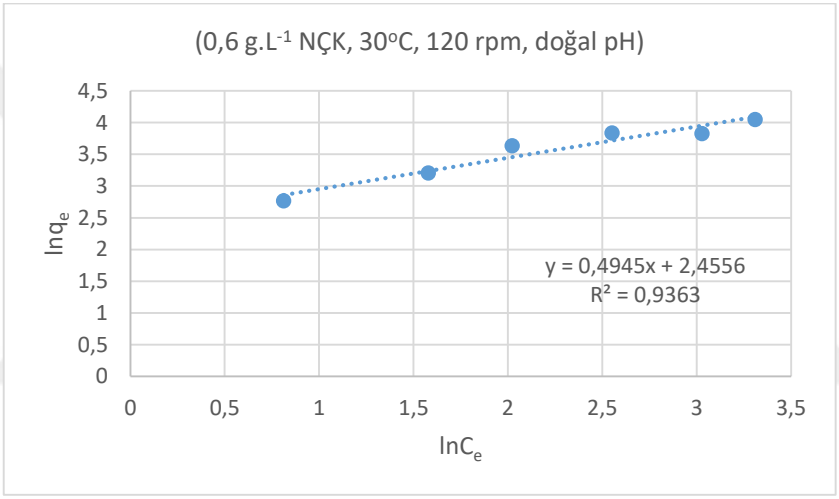
Şekil 6.25 Arrhenius grafiği (a) NÇK (b) MNÇK

Grafik eğimlerinin gaz sabitine bölünmesiyle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. NÇK için bu değer 12,97 kJ iken MNÇK için ise 11,14 kJ bulunmuştur. Bu değerlere göre her iki adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğu belirlenmiştir. Özellikle

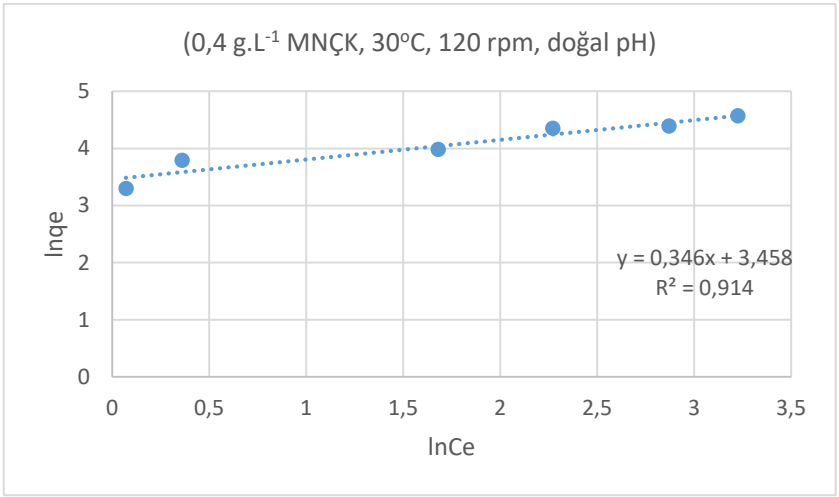
MNÇK'nin aktivasyon enerjisinin nispeten de olsa NÇK'den düşük bir değerde olması modifikasyon sonucunda adsorpsiyonun gerçekleşmesinin daha az enerji gerektirdiğini ve böylece adsorbanın daha işlevsel hale geldiğini göstermektedir.

6.3.9 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyonların izotermlerinin tespit edilmesi için farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır. NK konsantrasyonları 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 $mg.L^{-1}$ belirlenirken NÇK deneyleri 0,6 $g.L^{-1}$ adsorban miktarıyla; MNÇK deneyleri ise 0,4 $g.L^{-1}$ ile yapılmıştır. İşlemler doğal pH'ta (5.3) 120 dakika boyunca 30°C ve 120 rpm hızda sürdürülmüştür. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermlerine uyarlanmıştır. İzoterm grafikleri sırasıyla verilmiştir.

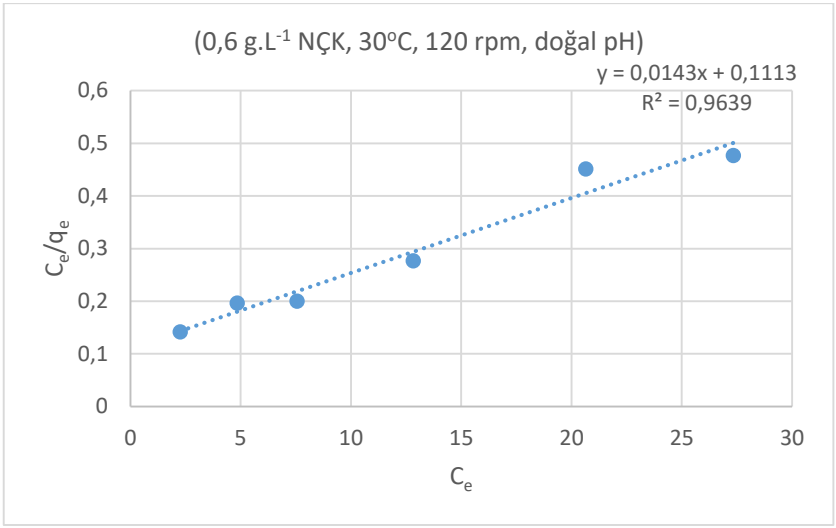


(a)

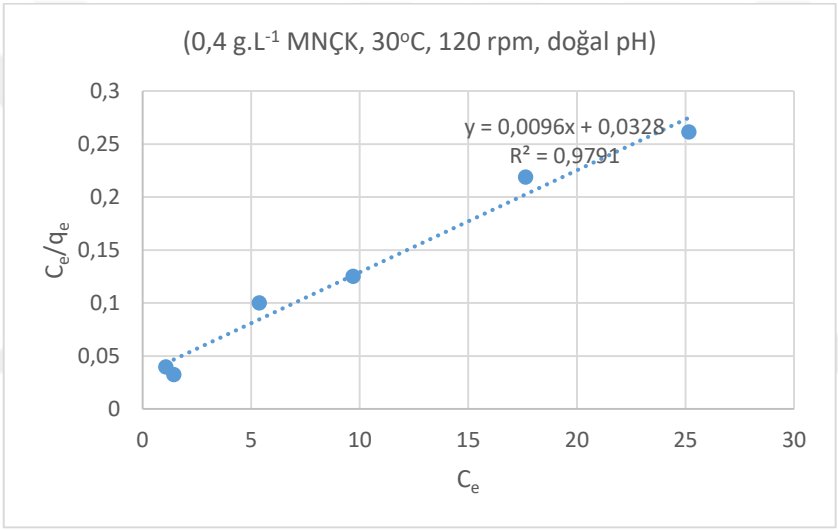


(b)

Şekil 6.26 FİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK



(a)



(b)

Şekil 6.27 LİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK

Çizilen Langmuir izotermlerine göre her iki adsorban için R_L değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.5).

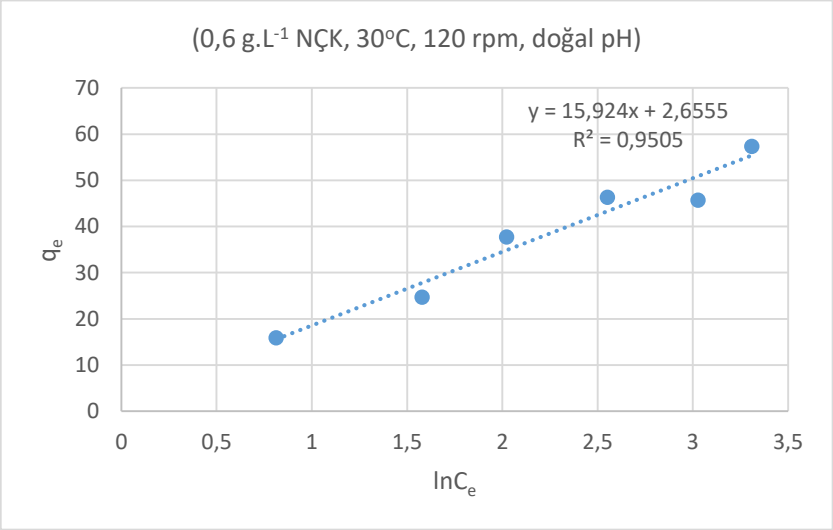
Tablo 6.5 NÇK ve MNÇK için R_L değerleri

C_0 (mg.L^{-1})	R_L	
	NÇK	MNÇK
10	0,3972	0,2247
20	0,2833	0,1527
30	0,2047	0,1147

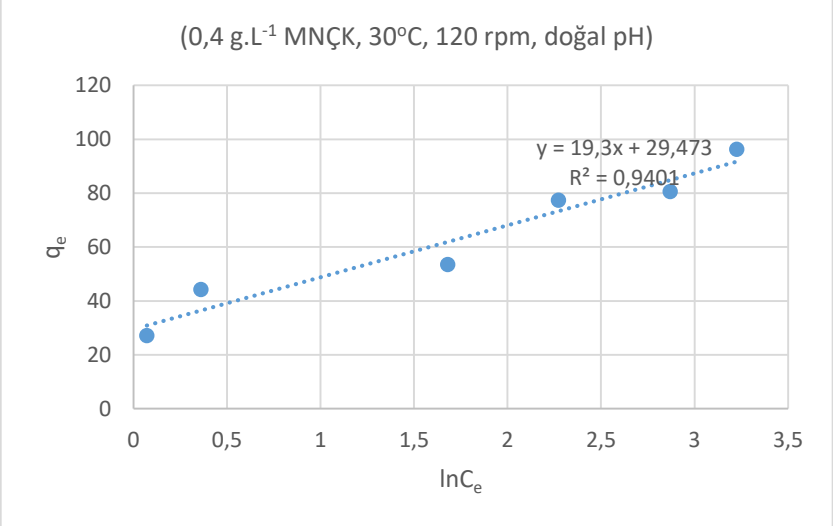
Tablo 6.5 NÇK ve MNÇK için R_L değerleri (devamı)

40	0,1613	0,0782
50	0,1398	0,0647
60	0,1116	0,0514

Hem NÇK hem de MNÇK için farklı başlangıç konsantrasyonlar için hesaplanan R_L değerleri 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre adsorpsiyonların izoterme uygun ve süreçlerin olumlu olduğu anlaşılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 6.28 TİZOM grafikleri (a) NÇK (b) MNÇK

İzoterm hesaplamaları Tablo 6.6 ile verilmiştir.

Tablo 6.6 İzoterm modellerinin verileri

İzoterm Modelleri		**NÇK**	**MNÇK**
FİZOM	$\mathbf{n_F}$	2,02	2,89
	$\mathbf{K_F\ (L.mg^{-1})}$	11,65	31,75
	$\mathbf{R^2}$	0,9363	0,9140
LİZOM	$\mathbf{q_{max}\ (mg.g^{-1})}$	69,93	104,17
	$\mathbf{K_L\ (L.mg^{-1})}$	0,13	0,29
	$\mathbf{R^2}$	0,9639	0,9791
TİZOM	**B**	15,92	19,30
	$\mathbf{K_T\ (L.mg^{-1})}$	0,17	1,58
	$\mathbf{R^2}$	0,9505	0,9401

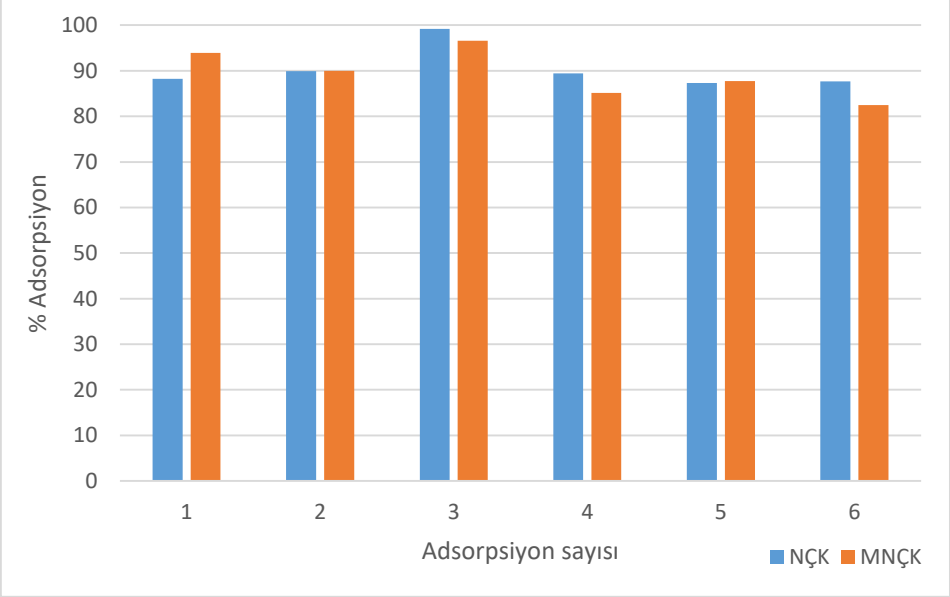
Araştırılan izoterm grafiklerinin arasından R^2 değeri 1'e en yakın olanın ilgili adsorpsiyona daha uyumlu olduğu belirlenir. Her iki adsorbanın da hesaplanan izoterm modellerinin R^2 değerleri 1'e yakın sonuçlar verdiği için kesin bir kanıya varılmamakla birlikte hem NÇK'nin hem de MNÇK'nin en iyi değerleri sırasıyla 0,9639 ve 0,9791 ile LİZOM'a aittir. Buna göre adsorpsiyonlar LİZOM'a daha uyumludur. Yine de sonuçların FİZOM için de uyumluluk gösterdiği söylenebilir. LİZOM'dan yola çıkarak NÇK'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 69,93 $mg.g^{-1}$ MNÇK'nin ise 104,17 $mg.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan aktivasyon işleminden sonra adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

2017'de yapılan bir çalışmada araştırmacılar nötral kırmızı boyasını, fıstık kabuklarıyla ve NaOH ile modifikasyonu yapılmış fıstık kabuklarıyla gidermeye çalışmışlardır. Verileri neticesinde her iki adsorban ile yapılan adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyumlu olduğunu buldukları gibi aktivasyonun adsorban kapasitesini artırdığını da bildirmişlerdir (Du ve HongYan, 2017).

6.4 Desorpsiyon Deneyleri

Adsorbanların yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla NÇK ve MNÇK için desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbanın tekrar kullanılabilmesi ekonomik ve çevre dostu olması dolayısıyla malzemeye iyi bir adsorban özelliği kazandırır. Bu sebeple desorpsiyon araştırmaları kullanılan adsorbanın niteliğini belirlemek için önem taşır. Yapılan bu deneyler sayesinde NÇK ve MNÇK'nin bu özellikleri incelenerek belirlenmiştir.

Desorpsiyon deneyleri 0,01 M NaOH ile 30°C sıcaklık ve 120 rpm hızda 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonlar ise 0,6 $g.L^{-1}$ adsorban, 20 $mg.L^{-1}$ NK çözeltisinin 30°C'de 120 rpm hıza ayarlanmış su banyosunda doğal pH altında 60 dakika boyunca sürdürülmüştür. Öncelikle bu şartlar altında ilk adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonunda adsorbanlar süzülmüştür. Süzülen adsorbanlar saf su ile yıkanarak yüzeydeki boya kalıntılarının giderilmesi amaçlanmıştır. Önceden hazırlanmış 0,01 M NaOH'tan 25'er mL alınmıştır ve su banyosuna yeniden yerleştirilen adsorbanların üzerine eklenerek desorpsiyon başlatılmıştır. 60 dakika sonra adsorbanlar süzülmüştür ve saf su ile yıkanmışlardır. Bu işlem 5 kez her iki adsorban için tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.29 ile verilmiştir.



Şekil 6.29 Desorpsiyon deneylerinin sütun grafiği

Yapılan deneyler sonucunda NÇK'nin yeniden kullanılmaya oldukça elverişli olduğu görülmüştür. Öyle ki ilk adsorpsiyon ile 6. adsorpsiyon arasındaki

adsorpsiyon farkı NÇK için %0,67'dir. Her çevrimde adsorban performansı istikrarını korumuştur. MNÇK adsorbanı ise ilk adsorpsiyonda NÇK'ye göre daha yüksek bir performans gösterse de ikinci adsorpsiyonda %4,20 oranında bir düşüş yaşamıştır. Bundan sonraki döngülerde de az da olsa verimde azalma gözlenmiştir. İlk ve 6. çalışmadaki azalma %12,17'dir. Bu durumun yüzeyin aktif bölgelerinin bir kısmının kapanması ya da işlemler sırasında adsorban kaybı gibi birçok sebebi olabilir. Aynı zamanda NaOH ile yapılan yüzey modifikasyonun zayıf bağlarla yüzeye tutunduğu, desorpsiyon işlemleri sırasında yüzeyden bir miktar ayrılması neticesinde azalmanın olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bir desorpsiyon çalışmasında ise benzer bir sonuç ile karşılaşılmış ve bu durum aktive edilmiş adsorbana adsorbat daha fazla ilgi duyduğu için desorpsiyon miktarının düşük olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Papaoikonomou vd., 2021).

NÇK ile kıyaslandığında iyi bir sonuç gibi gözükmemesine rağmen MNÇK'nin de büyük bir performans kaybı yaşamadığı, yeniden kullanılabilir olduğu söylenebilir.

7
SONUÇ

Bu çalışmada nar çekirdek kabukları ile nötral kırmızı boyar maddesinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının çeşitli parametreleri incelenmiş olup kinetik, termodinamik ve izoterm verileri değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri haricinde adsorbanın karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve bu sonuçlar yardımıyla adsorbanın yapısının aydınlatılması sağlanmıştır. Adsorban olarak NÇK'ye ek olarak NaOH ile aktive edilmiş MNÇK'ler de kullanılmış olup karşılaştırmalar yapılarak NÇK üzerindeki modifikasyon etkisi gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgular şu şekildedir:

1) Adsorban karakterizasyonu kapsamında yapılan sıfır yük noktası deneyleri sonucunda, NÇK'nin sıfır yük noktası 6,2 bulunurken MNÇK'nin bu değerinin 6,5 olduğu görülmüştür. NÇK için 2,6'dan küçük değerlerde negatif; 2,6 ile 6,2 arası pozitif; 6,2'den büyük değerler için ise yüzey yükünün negatif olduğu tespit edilmiştir. MNÇK'nin ise 6,5'ten küçük pH değerlerinde pozitif; 6,5 ile 12 arasında negatif ve 12'den sonra yeniden pozitif yüzey yüküne sahip olduğu görülmüştür.
2) FTIR analizlerine göre doğal bir malzeme olan adsorbandan beklendiği gibi selülozik yapıyla uyumlu sonuçlar alınmıştır. MNÇK'nin analizinde özellikle -OH pikindeki değişim, NaOH ile modifikasyon sonucu artan -OH miktarıyla ilişkilendirilmiştir ve modifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası her iki adsorbanın verileri adsorban ile adsorbat arasında iyi bir etkileşim olduğunu ortaya koymuştur.
3) SEM görüntüleri NÇK yapısının delikli ve bol gözenekli bir yapıda olduğunu göstermiştir. Modifikasyonun gözenek miktarını artırdığı belirgindir. NK ile adsorpsiyon sonucunda boyar maddenin yüzeyde tutunduğu görüntülerde açıktır.

4) XRD verilerine göre, adsorban amorf bir yapıya sahiptir. Biyoadsorban için beklenen bir sonuç olmuştur. Modifikasyon işlemi amorf yapı içerisinde yerel düzensizliklere neden olmuş ve adsorpsiyon süreci ile birlikte yüzey yapısında yeniden düzenlenmeler meydana gelmiştir. Amorf yapı, adsorbanın yüksek yüzey alanına sahip olmasını sağlayarak adsorpsiyon verimliliğini artıran önemli bir faktör olarak değerlendirilmektedir.
5) UV-Vis DRS analizi ışığında, NÇK ve MNÇK'nin optik bir özellik göstermediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası her iki adsorbanda da NK kaynaklı pik oluşumu gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyonların başarıyla gerçekleştiğini desteklemiştir.
6) XPS spektrumlarında, biyoadsorbanın doğal yapısına uyumlu şekilde C1s, O1s, N1s pikleri gözlenmiştir. MNÇK'de NaOH ile modifikasyondan ileri gelen Na piki oluşumu görülmüştür. Ayrıca boyalı örneklerde, boyanın yapısında bulunan amin gruplarından kaynaklanan sinyal artışı, boyanın yüzeye tutunduğunu göstermiştir.
7) BET ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu ölçümleri yapılmıştır. Buna göre MNÇK'nin yüzey alanı ve diğer büyüklükleri, NÇK'den daha büyük tespit edilmiştir. NaOH modifikasyonunun yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırdığı bu verilerce kanıtlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sonrası örneklerde azalan yüzey alanı miktarı, NK boyar maddesinin adsorplandığını işaret etmiştir.
8) NÇK ve MNÇK ile yapılan deneylerle temas süresi etkisi araştırıldığında her iki adsorbanın da 60 dakika itibarıyla gözeneklerin dolduğu, dengeye ulaştığı anlaşılmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve gözeneklerin adsorbat molekülleri ile dolması sonucunda ise giderek yavaşladığı görülmüştür. Yavaş da olsa adsorpsiyonun bir süre daha devam etmesi işlemin çok tabakalı olarak gerçekleştiğinin bir göstergesidir.
9) Uygun adsorban miktarı NÇK için 0,6 $g.L^{-1}$ MNÇK için ise adsorpsiyon daha hızlı ilerlediğinden süreci inceleyebilmek için 0,4 $g.L^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarının fazlalaşmasıyla adsorbat moleküllerinin tutunacağı daha çok bölge olacağından adsorpsiyon verimi artmıştır.

10) Başlangıç NK derişimi her iki adsorban için de yapılan deneyler doğrultusunda 20 $mg.L^{-1}$ olarak seçilmiştir. Farklı adsorbat derişimleriyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında derişimin artmasının adsorpsiyon performansını olumsuz etkilediği görülmüştür. Bu durum miktarı değişmeyen adsorban yüzeyinin, yoğun konsantrasyonlarda adsorbat molekülleriyle daha hızlı dolmasıyla ve kalan moleküller için yeterli tutunacak bölgenin kalmamasıyla açıklanabilir.
11) Sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon veriminin arttığı hem NÇK hem de MNÇK ile yapılan deneylerle tespit edilmiştir.
12) pH etkisi deneylerinde NÇK için uygun pH değerinin 6,0; MNÇK için ise 7,0 civarları olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sıfır yük noktası analizleriyle desteklenmektedir.
13) Adsorban boyutunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek üzere bütün, kırılmış ve ayıklanıp öğütülmüş nar çekirdekleri ile çalışılmıştır. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından adsorpsiyon veriminin de artması beklenir. Fakat nar çekirdekleri kırıldığında ortaya çıkan yağlı tohumların adsorbatın tutunmasını engellediği görülmüştür. Bu sebeple adsorban olarak nar çekirdeklerinin kırıldıktan sonra tohumlarından ayıklandığı ve sonrasında öğütülüp elendiği hali kullanılmıştır.
14) Kinetik araştırmalar YBM, YİM ve PİD olmak üzere 3 ayrı kinetik modelle 6 farklı başlangıç adsorbat konsantrasyonuyla yapılmıştır. Hem NÇK için hem de MNÇK için çalışılan tüm konsantrasyon aralığında en iyi kinetik modelin YİM olduğu görülmüştür. PİD'e göre adsorpsiyonun 2 ayrı bölgede gerçekleştiği ve tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiştir.
15) Adsorpsiyonların termodinamik parametreleri deneysel verilere göre hesaplanmıştır. Entalpi NÇK için -21,315 $kJ.mol^{-1}$ MNÇK için ise -65,629 $kJ.mol^{-1}$ bulunmuştur. Bu sonuçlar ile her iki adsorbanla gerçekleşen adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık deneylerinde elde edilen verilerle de desteklenmiştir. Gibbs serbest enerjisi farklı sıcaklıklarda hesaplanmış ve her biri negatif sonuç vererek süreçlerin istemli olduğunu göstermiştir. Düzensizliğin bir ifadesi olan entropi NÇK ve MNÇK için sırasıyla -59,32 ve -185,23 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde toplanmasını sağlayarak ortamdaki düzensizliği azalttığı kanısına varılmıştır. Aktivasyon

enerjileri NÇK için 12,97 kJ ve MNÇK için 11,14 kJ bulunmuştur. Bu değerlere göre her iki adsorpsiyonun da fiziksel olduğu anlaşılmıştır.

16) Denge izoterm modelinin tespiti için veriler Freundlich, Langmuir ve Temkin modellerine uyarlanmıştır. En iyi R^2 değerleriyle her iki adsorpsiyon da Langmuir izotermine daha uyumlu çıkmıştır. Buradan yola çıkarak hesaplanan q_{max} değerleri ise NÇK için 69,93 $g.mg^{-1}$ MNÇK için 104,17 $g.mg^{-1}$ bulunmuştur. Artan adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olarak NaOH ile aktivasyonun adsorbanın performansını olumlu etkilediği görülmüştür.
17) Adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini test etmek için desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler NÇK'nin performansında neredeyse bir kayıp olmadığını; MNÇK'nin de yeniden kullanılmaya elverişli olduğunu göstermiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda NÇK'nin doğal bir atık olarak iyi bir biyoadsorban potansiyeli taşıdığı görülmektedir. NaOH ile aktivasyonu sonrası, doğal NÇK'ye göre MNÇK'nin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %49 kadar artmıştır. Bu da aktivasyon işlemi ile de NÇK performansının iyileştirileceği öngörüsünü desteklemiştir. Çalışma sonuçları; tarımsal bir atığın geri dönüşüme katkı sağlayarak su kirliliğini giderebileceğinin kanıtıdır. Çevre sorunları ile kirlenen dünyamızın doğal adsorban ile boyar madde gideriminde kullanımı küçük de olsa bir ışık olarak üzerinde çalışmalar yapılmasını destekleyecek bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

KAYNAKÇA

Abbas, S., Javeed, T., Zafar, S., Taj, M. B., Ashraf, A. R., & Din, M. I. (2021). Adsorption of crystal violet dye by using a low-cost adsorbent–peanut husk. *Desalination and Water Treatment*, *233*, 387-398.

Agarwala, R., & Mulky, L. (2023). Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Reviews*, *10*(3), 326-335.

Ahmed, M. J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 89-99.

Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, *13*, 43-51.

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, *393*, 122383.

Al-Muammar, M. N., & Khan, F. (2012). Obesity: the preventive role of the pomegranate (Punica granatum). *Nutrition*, *28*(6), 595-604.

Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., ... & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *231*, 113160.

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2014). Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, *200*, 381-389.

Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*, 7823-7833.

Baranitharan, P., Ramesh, K., & Sakthivel, R. (2019). Analytical characterization of the Aegle marmelos pyrolysis products and investigation on the suitability of bio-oil as a third generation bio-fuel for CI engine. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *38*(4), 13116.

Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, *14*(4), 103031.

Benkhaya, S., M'rabet, S., Lgaz, H., El Bachiri, A., & El Harfi, A. (2022). Dyes: classification, pollution, and environmental effects. Dye biodegradation, mechanisms and techniques: Recent advances, 1-50.

Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

Bouchareb, R., Derbal, K., & Benalia, A. (2021). Optimization of active coagulant agent extraction method from Moringa Oleifera seeds for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, *84*(2), 393-403.

Bunaciu, A. A., UdriŞTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, *45*(4), 289-299.

Chakkarapani, L. D., Arumugam, S., & Brandl, M. (2024). Simultaneous electrochemical detection of L-dopa and hydrogen peroxide by poly (amido amine) dendrimer/poly (neutral red) modified sensor. *Journal of Food Composition and Analysis*, *126*, 105847.

Chen, X., Wang, X., & Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, *28*(12), 1048-1058.

Cheng, J., Li, J., Xiong, R. G., Wu, S. X., Huang, S. Y., Zhou, D. D., ... & Li, H. B. (2023). Bioactive compounds and health benefits of pomegranate: An updated narrative review. *Food Bioscience*, 102629.

Chequer, F. D., De Oliveira, G. R., Ferraz, E. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. B., & de Oliveira, D. P. (2013). Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-friendly textile dyeing and finishing*, *6*(6), 151-176.

Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, *34*(4), 233-261.

Çelekli, A., İlgün, G., & Bozkurt, H. (2012). Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria. *Chemical Engineering Journal*, *191*, 228-235.

Çoruh, S., & Gürkan, E. H. (2014). Adsorption of neutral red from aqueous solutions using waste foundry sand: full factorial design analysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *33*(4), 1086-1095.

da Silva, J. A. T., Rana, T. S., Narzary, D., Verma, N., Meshram, D. T., & Ranade, S. A. (2013). Pomegranate biology and biotechnology: A review. *Scientia Horticulturae*, *160*, 85-107.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, *93*(1-3), 135-224.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, *9*, 10-40.

Dehvari, M., Ghaneian, M. T., Ebrahimi, A., Jamshidi, B., & Mootab, M. (2016). Removal of reactive blue 19 dyes from textile wastewater by pomegranate seed powder: isotherm and kinetic studies. *International Journal of Environmental Health Engineering*, *5*(1), 5.

Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, *98*(12), 2369-2385.

Du, X., & HongYan, Y. D. (2017). Adsorption behavior of neutral red from aqueous solution onto NaOH-Modified peanut shell. *Feb-Fresenius Environmental Bulletin*, 4522.

Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 73-93.

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, *2*(14), 4497-4531.

Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, *10*(03), 166-182.

El Harfi, S., & El Harfi, A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, *3*(3), 00000-3.

Elfalleh, W., Hannachi, H., Tlili, N., Yahia, Y., Nasri, N., & Ferchichi, A. (2012). Total phenolic contents and antioxidant activities of pomegranate peel, seed, leaf and flower. *Journal of Medicinal Plants Research*, *6*(32), 4724-4730.

Fan, Y., Wang, B., Yuan, S., Wu, X., Chen, J., & Wang, L. (2010). Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource technology*, *101*(19), 7661-7664.

Farhan, A. M., Zaghair, A. M., & Abdullah, H. I. (2022). Adsorption Study of Rhodamine–B Dye on Plant (Citrus Leaves). *Baghdad Science Journal*, *19*(4), 0838-0838.

Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Ferreira, M. E. (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, *249*(1), 267-272.

Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, *57*(385471), 1100-1107.

Garg, A., & Chopra, L. (2022). Dye Waste: A significant environmental hazard. *Materials Today: Proceedings*, *48*, 1310-1315.

Ghaneian, M. T., Bhatnagar, A., Ehrampoush, M. H., Amrollahi, M., Jamshidi, B., Dehvari, M., & Taghavi, M. (2017). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto pomegranate seeds: kinetic modeling studies. *International journal of environmental science and technology*, *14*, 331-340.

Ghaneian, M. T., Jamshidi, B., Dehvari, M., & Amrollahi, M. (2015). Pomegranate seed powder as a new biosorbent of reactive red 198 dye from aqueous

solutions: adsorption equilibrium and kinetic studies. *Research on Chemical Intermediates*, *41*, 3223-3234.

Gul, S., Afsar, S., Raza, N., Gul, H., Khezami, L., Almufarij, R., & Hussain, S. N. (2023). Efficient adsorptive removal of textile dye neutral red in environmental samples using white clover stem powder. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.

Gul, S., Afsar, S., Raza, N., Gul, H., Khezami, L., Almufarij, R., & Hussain, S. N. (2024). Efficient adsorptive removal of textile dye neutral red in environmental samples using white clover stem powder. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *14*(24), 31079-31092.

Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, *162*(1-2), 39-58.

Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. *Journal of environmental management*, *90*(8), 2313-2342.

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., ... & Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments. *Dyes and pigments*, 31-45.

Hambisa, A. A., Regasa, M. B., Ejigu, H. G., & Senbeto, C. B. (2023). Adsorption studies of methyl orange dye removal from aqueous solution using Anchote peel-based agricultural waste adsorbent. *Applied Water Science*, *13*(1), 24.

Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, *141*(3), 819-825.

Hassan, S. A., & Obaid, R. M. (2020). Removal of Eriochrome black T dye from aqueous solutions by adsorption onto a low-cost adsorbent: pomegranate seeds wastes. *Journal of Kufa for Chemical Sciences*, *2*(6), 114-129.

Hemashenpagam, N., & Selvajeyanthi, S. (2023). Textile dyes and their effect on human beings. In *Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes* (pp. 41-60). Singapore: Springer Nature Singapore.

Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2001). Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, *36*(2), 241-261.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, *182*, 351-366.

Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.

Hwang, N., & Barron, A. R. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles. *The connexions project*, 1-11.

Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., & Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe3O4 hollow nanospheres. *Journal of hazardous materials*, *181*(1-3), 1039-1050.

Jabar, J. M. (2024). Classification of Natural Dyes for Sustainable Exploitation. In *Natural Dyes and Sustainability* (pp. 153-191). Cham: Springer Nature Switzerland.

Jiang, X. L., Yi, C., Cai, H., & Cheng, G. (2013). Study of adsorption process and performance of neutral red dye wastewater by bamboo shoot hulls Appl. *Mech. Mater*, 295-8.

Kalapsazova, M., Stoyanova, R., Zhecheva, E., Tyuliev, G., & Nihtianova, D. (2014). Sodium deficient nickel–manganese oxides as intercalation electrodes in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(45), 19383-19395.

Kandylis, P., & Kokkinomagoulos, E. (2020). Food applications and potential health benefits of pomegranate and its derivatives. *Foods*, *9*(2), 122.

Kant, R. (2011). Textile dyeing industry an environmental hazard.

Kastury, F., Juhasz, A., Beckmann, S., & Manefield, M. (2015). Ecotoxicity of neutral red (dye) and its environmental applications. *Ecotoxicology and environmental safety*, *122*, 186-192.

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(4), 4676-4697.

Kaur, P., Raghuvanshi, K., Kumar, S., & Kumar, A. (2024). NaOH-treated rice husk, a lignocellulosic biomaterial for removal of Cr (VI) from polluted water. *Polymer Bulletin*, *81*(18), 17265-17298.

khamis Soliman, N., Moustafa, A. F., Aboud, A. A., & Halim, K. S. A. (2019). Effective utilization of Moringa seeds waste as a new green environmental adsorbent for removal of industrial toxic dyes. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(2), 1798-1808.

Khan, M. D., Singh, A., Khan, M. Z., Tabraiz, S., & Sheikh, J. (2023). Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. *Journal of Water Process Engineering*, *53*, 103579.

Khan, M. S., Knapp, J., Clemett, A., Chadwick, M., Mahmood, M., & Sharif, M. I. (2006). Managing and Monitoring Effluent treatment plants. *Managing Industrial Pollution from Small and Medium Scale Industries in Bangladesh Booklet Series, SEI, BCAS, University of Leeds, Dhaka, Bangladesh*.

Khattab, T. A., Abdelrahman, M. S., & Rehan, M. (2020). Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(4), 3803-3818.

Krishna, D. N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, *12*, 100332.

Kumar, R., Rashid, J., & Barakat, M. A. (2014). Synthesis and characterization of a starch–AlOOH–FeS 2 nanocomposite for the adsorption of congo red dye from aqueous solution. *RSC advances*, *4*(72), 38334-38340.

Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances.

Lansky, E., Shubert, S., & Neeman, I. (2000). Pharmacological and therapeutic properties of pomegranate. *Martínez-Tomé J, ed Production, processing and marketing of pomegranate in the Mediterranean region: Advances in research and technology Zaragoza: CIHEAM*, 231-5.

Lee, J. Y., Kim, N. Y., Shin, D. Y., Park, H. Y., Lee, S. S., Joon Kwon, S., ... & Kim, J. Y. (2017). Nitrogen-doped graphene-wrapped iron nanofragments for high-performance oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of Nanoparticle Research, 19*(3), 98.

Li, B., & Yin, H. (2020). Superior adsorption property of a novel green biosorbent yttrium/alginate gel beads for dyes from aqueous solution. *Journal of Polymers and the Environment, 28*(8), 2137-2148.

Litefti, K., Freire, M. S., Stitou, M., & González-Álvarez, J. (2019). Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark. *Scientific Reports*, *9*(1), 16530.

Lu, Y. C., Kooh, M. R. R., Lim, L. B. L., & Priyantha, N. (2021). Effective and simple NaOH-modification method to remove methyl violet dye via Ipomoea aquatica roots. *Adsorption Science & Technology, 2021*, 5932222.

Lu, Y., Lim, L. B., & Priyantha, N. (2020). Chemical modification of pomelo leaves as a simple and effective way to enhance adsorption toward methyl violet dye. *Desalination and Water Treatment, 197*, 379-391.

Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010− 2020). *Science of The Total Environment*, *812*, 151334.

Mehr, M. R., Fekri, M. H., Omidali, F., Eftekhari, N., & Akbari-Adergani, B. (2019). Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Palm Kernel Shell-based on a Green Method. *Journal of Chemical Health Risks*, *9*(1).

Meratan, A. A., Hassani, V., Mahdavi, A., & Nikfarjam, N. (2022). Pomegranate seed polyphenol-based nanosheets as an efficient inhibitor of amyloid fibril assembly and cytotoxicity of HEWL. *RSC advances*, *12*(14), 8719-8730.

Moga, M. A., Dimienescu, O. G., Bălan, A., Dima, L., Toma, S. I., Bîgiu, N. F., & Blidaru, A. (2021). Pharmacological and therapeutic properties of Punica granatum phytochemicals: possible roles in breast cancer. *Molecules*, *26*(4), 1054.

Mondal, N. K., & Kar, S. (2018). Potentiality of banana peel for removal of Congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Applied Water Science*, *8*, 1-12.

Montefusco, A., Durante, M., Migoni, D., De Caroli, M., Ilahy, R., Pék, Z., ... & Lenucci, M. S. (2021). Analysis of the phytochemical composition of pomegranate fruit juices, peels and kernels: A comparative study on four cultivars grown in southern Italy. *Plants*, *10*(11), 2521.

Newman, R. A., Lansky, E. P., & Block, M. L. (2007). *Pomegranate: The most medicinal fruit*. Basic Health Publications, Inc.

Nisha, M. H., Tamileaswari, R., & Jesurani, S. (2015). Analysis of anti-bacterial activity of silver nanoparticles from pomegranate (Punica granatum) seed and peel extracts. *Int J Eng Res Technol*, *4*(4), 1044-1048.

Nuncio-Jáuregui, N., Calín-Sánchez, Á., Vázquez-Araújo, L., Pérez-López, A. J., Frutos-Fernández, M. J., & Carbonell-Barrachina, Á. A. (2015). Processing pomegranates for juice and impact on bioactive components. In *Processing and Impact on Active Components in Food* (pp. 629-636). Academic Press.

Obaid, R. M., & Hassan, S. A. (2020, December). Removal of Congo red and bromophenol red dyes from aqueous solutions by adsorption onto a low-cost adsorbent: Pomegranate seeds wastes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2290, No. 1). AIP Publishing.

Öztürk, A., Çetintaş, S., & Bingöl, D. (2021). The use of pomegranate seed activated by mechanochemical process as a novel adsorbent for the removal of anionic dyestuffs: response surface method approach. *Chemical Engineering Communications*, *208*(9), 1279-1300.

Papaoikonomou, L., Labanaris, K., Kaderides, K., & Goula, A. M. (2021). Adsorption–desorption of phenolic compounds from olive mill wastewater using a novel low-cost biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*, 24230-24244.

Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., de Souza, A. A. U., ... & da Silva, A. (2023). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, *305*, 122435.

Pourreza, N., & Naghdi, T. (2011). Removal and separation of neutral red from water samples by adsorption on acid-treated sawdust.

Prabhu, K. H., & Bhute, A. S. (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review. *J. Nat. Prod. Plant Resour*, *2*(6), 649-664.

Pratiwi, D., Prasetyo, D. J., & Poeloengasih, C. D. (2019, April). Adsorption of methylene blue dye using marine algae Ulva lactuca. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 251, p. 012012). IOP Publishing.

Ramrakhiani, L., Halder, A., Majumder, A., Mandal, A. K., Majumdar, S., & Ghosh, S. (2017). Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, *308*, 1048-1064.

Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, *26*(17), 5419.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, *77*(3), 247-255.

Rodríguez-Couto, S., Osma, J. F., & Toca-Herrera, J. L. (2009). Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy. *Engineering in Life Sciences*, *9*(2), 116-123.

Rudzinski, W., & Plazinski, W. (2009). On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption*, *15*, 181-192.

Runping, H. A. N., Pan, H. A. N., Zhaohui, C. A. I., Zhenhui, Z. H. A. O., & Mingsheng, T. A. N. G. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Sciences*, *20*(9), 1035-1041.

Russo, M., Fanali, C., Tripodo, G., Dugo, P., Muleo, R., Dugo, L., ... & Mondello, L. (2018). Analysis of phenolic compounds in different parts of pomegranate (Punica granatum) fruit by HPLC-PDA-ESI/MS and evaluation of their antioxidant activity: Application to different Italian varieties. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *410*, 3507-3520.

Saharan, P., Kumar, V., Kaushal, I., Mittal, A., Shukla, S. K., Kumar, D., ... & Om, H. (2023). A comprehensive review on the metal-based green valorized nanocomposite for the remediation of emerging colored organic waste. *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(16), 45677-45700.

Samsami, S., Mohamadizaniani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, *143*, 138-163.

Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A., & Kolekar, S. S. (2017). Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S3229-S3238.

Sau, S., Sarkar, S., Mitra, M., & Gantait, S. (2021). Recent trends in agro-technology, post-harvest management and molecular characterisation of pomegranate. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, *96*(4), 409-427.

Sharma, J., Sharma, S., & Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, *45*, 101802.

Solangi, N. H., Kumar, J., Mazari, S. A., Ahmed, S., Fatima, N., & Mubarak, N. M. (2021). Development of fruit waste derived bio-adsorbents for wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *416*, 125848.

Song, X. Z., Zhao, Y. H., Zhang, F., Ni, J. C., Zhang, Z., Tan, Z., ... & Li, Y. (2022). Coupling Plant Polyphenol Coordination Assembly with Co (OH) 2 to Enhance Electrocatalytic Performance towards Oxygen Evolution Reaction. *Nanomaterials*, *12*(22), 3972.

Stover, E. D., & Mercure, E. W. (2007). The pomegranate: a new look at the fruit of paradise. *HortScience*, *42*(5), 1088-1092.

Sultana, S., Islam, K., Hasan, M. A., Khan, H. J., Khan, M. A. R., Deb, A., ... & Rahman, M. W. (2022). Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *17*, 100651.

Taher-Maddah, M., Maheri-Sis, N., Salamatdoustnobar, R., & Ahmadzadeh, A. (2012). Estimating fermentation characteristics and nutritive value of ensiled and dried pomegranate seeds for ruminants using in vitro gas production technique. *Open Veterinary Journal*, 2(1), 40-45.

Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *74*, 25-48.

Teniente, S. L., Flores-Gallegos, A. C., Esparza-González, S. C., Campos-Múzquiz, L. G., Nery-Flores, S. D., & Rodríguez-Herrera, R. (2023). Anticancer effect of pomegranate peel polyphenols against cervical cancer. *Antioxidants*, *12*(1), 127.

Tian, Y., & Wu, J. (2018). A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials. *AIChE Journal*, *64*(1), 286-293.

Turrini, E., Ferruzzi, L., & Fimognari, C. (2015). Potential effects of pomegranate polyphenols in cancer prevention and therapy. *Oxidative medicine and cellular longevity*, *2015*.

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, *89*(2), 31-59.

Weckhuysen, B. M., & Schoonheydt, R. A. (1999). Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis today*, *49*(4), 441-451.

Ying, A. L. T., Tian, C. G. H., Yi, O. W., & Khan, N. H. (2017). Phytochemical Investigation of Punica granatum Seeds. *Madridge J Pharm Res*, *1*(1), 22-26.

Zafar, S., Khan, M. I., Lashari, M. H., Khraisheh, M., Almomani, F., Mirza, M. L., & Khalid, N. (2020). Removal of copper ions from aqueous solution using NaOH-treated rice husk. *Emergent Materials*, *3*, 857-870.

Zango, Z. U. (2018). Cationic dyes removal using low-cost banana peel biosorbent. *American Journal of Materials Science*, *8*(2), 32-38.

Zarfeshany, A., Asgary, S., & Javanmard, S. H. (2014). Potent health effects of pomegranate. *Advanced biomedical research*, *3*(1), 100.

Zavala-Flores, E., Flores-López, L. Z., Alonso-Nuñez, G., & Espinoza-Gómez, H. (2024). Removal and adsorption kinetics of methylene blue dye by pristine cotton husk bracts (Gossypium hirsutum L.) from agroindustrial waste. *Industrial Crops and Products*, *209*, 117947.

Zhou, Q., Gong, W., Xie, C., Yang, D., Ling, X., Yuan, X., ... & Liu, X. (2011). Removal of Neutral Red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *Journal of hazardous materials*, *185*(1), 502-506.

Zhu, Y., Bai, Z., Luo, W., Wang, B., & Zhai, L. (2017). A facile ion imprinted synthesis of selective biosorbent for Cu2+ via microfluidic technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *92*(8), 2009-2022.

Zou, W., Bai, H., Li, K., Shi, X., & Han, R. (2010). Use of oxalic acid-modified rice husk for the adsorption of neutral red from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, *28*(7), 641-656.

Zou, W., Gao, S., Zou, X., & Bai, H. (2013). Adsorption of neutral red and malachite green onto grapefruit peel in single and binary systems. *Water environment research*, *85*(5), 466-477.

Zulfikar, M. A., & Setiyanto, H. (2013). Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research, 5*(4), 1532-1540.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Özkara T.N. ve San N. (2023). Effect of pomegranate seed peels as adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *12th Aegean Analytical Chemistry Days.* İstanbul, Türkiye.