T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE ATIĞI KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN ARITMA KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Begüm DERELİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Eş Danışman

Dr. Öznur DÜLGER KUTLU

Ağustos, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE ATIĞI KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN ARITMA KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Begüm DERELİ tarafından hazırlanan tez çalışması 04.08.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öznur DÜLGER KUTLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Güleda ENGİN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Dilek ÖZMEN, Üye
Yalova Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Lignoselülozik Biyokütle Atığı Kullanılarak Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Arıtma Karakteristiklerinin İncelenmesi" 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.

Begüm DERELİ

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FCD-2024-6431” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince bilgi, emek ve desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI'ya ve eş danışmanım Dr. Öznur DÜLGER KUTLUYA'ya değerli katkılarıyla bu çalışmanın şekillenmesine yardımcı oldukları için en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu süreç boyunca sabrıyla, sevgisiyle ve manevi desteğiyle daima yanımda olan eşim Oktay DERELİ'ye ve aileme bana duydukları güven ve verdikleri destek için minnettarım.

Ayrıca, akademik çalışmamla eş zamanlı yürüttüğüm mesleki hayatımda, bana anlayış göstererek desteğini her zaman hissettiğim değerli müdürüm Füsun ÖZKAN'a ve yöneticim Doğan KAYA'ya teşekkür ederim.

Begüm DERELİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**
KISALTMA LİSTESİ **x**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xiv**
ÖZET **xv**
ABSTRACT **18**
1 GİRİŞ **20**
1.1 Literatür Özeti....20
1.2 Tezin Amacı....24
1.3 Hipotez....24
2 LİGNOSELÜLOZİK ATIKLAR **25**
2.1 Lignoselülozik Biyokütle Atıkları....25
2.1.1 Lignoselülozik Atık Kaynağı olarak Çay 26
3 BOYAR MADDELER **28**
3.1 Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi....28
3.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması....29
3.3 Metilen Mavisi....30
3.3.1 Metilen Mavisi Boyar Maddesi İle Yapılan Çalışmalar 31
3.4 Boyar Maddelerin İnsan Ve Çevre Sağlığına Etkileri....35
3.5 Boyar Madde Arıtma Yöntemleri....35
3.5.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri 38
3.5.2 Kimyasal Arıtma Yöntemi 39
3.5.3 Biyolojik Arıtma Yöntemi 40
4 ADSORPSİYON **42**
4.1 Adsorpsiyon Türleri....42
4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon 42

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 42
4.1.3 İyonik Adsorpsiyon 43
4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 43
4.3 Adsorpsiyon İzotermi....44
4.3.1 İzoterm Tipleri ve Sınıflandırılması 44
4.3.2 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri 47
4.4 Adsorpsiyon Kinetiği 52
4.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 52
4.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 52
4.4.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli 53
4.4.4 Elovich Kinetik Modeli 54
4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği....54
5 SONİKASYON 57
5.1 Ultrases ve Kavitasyon....57
5.2 Ultrasonik Ses Dalgalarıyla Atık Su Arıtımı....58
5.2.1 Reaktif Oksijen Türleri 59
5.2.2 Ultrasonik Ses Dalgalarının Etkisi 59
5.2.3 Radikal Yakalayıcı Ajanlar 61
5.3 Mikrodalga Kurutma....62
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 64
6.1 Kullanılan Malzemeler....64
6.2 Lignoselülozik Atık Kaynağı Çayın Hazırlanması....64
6.3 Deneysel Yöntem....65
6.4 Karakterizasyon Çalışmaları 67
6.4.1 XRD 68
6.4.2 FT-IR 68
6.4.3 FE-SEM 68
6.4.4 Zeta Potansiyeli 69
6.4.3 pH Titrasyonu 69
7 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 70

7.1 Lignoselülozik Atık Kaynağı Çayın Karakterizasyonu 70
7.1.1 XRD Analizi 70
7.1.2 FT-IR Analizi 71
7.1.3 FE-SEM Analizi 76
7.1.4 Zeta Potansiyeli 78
7.1.5 pH Titrasyonu 79
7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi 80
7.2.1 pH Etkisi 80
7.2.2 Adsorban Dozunun Etkisi 89
7.2.3 Temas Süresinin Etkisi 93
7.2.4 Konsantrasyonun Etkisi 97
7.2.5 Sıcaklığın Etkisi 99
7.3 Adsorpsiyon İzotermleri 102
7.3.1 Langmuir İzotermi 103
7.3.2 Freundlich İzoterm Modeli 105
7.3.3 D-R İzoterm Modeli 106
7.3.4 Temkin İzoterm Modeli 108
7.3.5 Sips İzoterm Modeli 109
7.4 Adsorpsiyon Kinetiği 111
7.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 112
7.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 113
7.4.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli 114
7.4.4 Elovich Kinetik Modeli 117
7.5 Termodinamik Paremetrelerin Belirlenmesi 118
7.6 Sonikasyonun Etkisinin İncelenmesi 120
8 SONUÇ **123**
KAYNAKÇA **126**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **141**

SİMGE LİSTESİ

m	Adsorban miktarı
qm	Adsorpsiyon kapasitesi
E_a	Aktivasyon enerjisi
k_0	Arhenius faktörü
C_0	Başlangıç konsatrasyonu
C_e	Çözeltinin dengedeki konsantrasyonu
V	Çözelti hacmi
q_e	Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi
K_d	Denge sabiti
K_{D-R}	Dubinin-Raduschkevich izoterm sabiti
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
K_F	Freundlich denge sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
R	Gaz sabiti
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Langmuir izotermi boyutsuz faktörü
K_L	Langmuir izoterm sabiti
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi
ε	Polonyi sabiti
pH_{PZC}	Sıfır yük noktası
C	Sınır tabaka kalınlığı
K_S	Sips izoterm sabiti
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
B_T	Temkin izoterm sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
$t^{0.5}$	Yarılanma zamanı

KISALTMA LİSTESİ

BQ	Benzokinon
D-R	Dubinin – Radushkevich
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectrometry)
FT-IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
HQ	Hidrokinon
MC0	İşlenmemiş ham evsel siyah çay atığı
IPA	İzopropil alkol
KÇK	Kayısı çekirdeği kabuğu
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MC1	Konvansiyonel adsorpsiyon sonrası siyah çay
MM	Metilen mavisi
MC	Mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atığı, adsorban
ROS	Reaktif oksijen türleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
US	Ultrasonik
MC2	US ışınımlı adsorpsiyon sonrası siyah çay
XRD	X-Işını Difraktometrisi (X-Ray Diffraction Analysis)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Çay atığı ve türevlerinin kullanım alanları **27**
Şekil 3. 1 Boyar maddelerin sınıflandırılması **29**
Şekil 3. 2 MM spektrumu **31**
Şekil 3. 3 Geleneksel su arıtma sistemi **37**
Şekil 3. 4 Atık su arıtma yöntemleri **37**
Şekil 4. 1 Giles izoterm tiplerinin sınıflandırılması **47**
Şekil 5. 1 US ışınlanma sonucu oluşan kavitasyon etkisi **57**
Şekil 5. 2 Akustik kavitasyon sırasında oluşan mikro akış, mikro jet ve şok dalgaları **58**
Şekil 5. 3 Mikrodalga ısıtma mekanizması a. polar moleküllerin dipolar molekülere dönüşümü, b. iyonların iyonik tahrik mekanizması **63**
Şekil 6. 1 Çayın hazırlanması prosedürü **65**
Şekil 6. 2 MM'nin konvansiyonel ve sonikasyon yöntemi ile giderimine ait deneysel prosedür **67**
Şekil 7. 1 MC XRD spektrumu **70**
Şekil 7. 2 MC0 ve MC'ye ait FTIR grafiği **72**
Şekil 7. 3 MC, MC1 ve MC2'ye ait FTIR grafiği **72**
Şekil 7. 4 MM FTIR grafiği **73**
Şekil 7. 5 MC'ye ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü **76**
Şekil 7. 6 MC1'e ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü **76**
Şekil 7. 7 MC2'ye ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü **77**
Şekil 7. 8 MC (a), MC1 (b) ve MC2 (c) için EDS analizi **77**
Şekil 7. 9 MC0'ın Zeta potansiyeli **78**
Şekil 7. 10 MC'nin Zeta potansiyeli **79**
Şekil 7. 11 MC'ye ait pH titrasyonu eğrisi **80**
Şekil 7. 12 Çözelti pH'ın MM'sinin adsorpsiyonuna etkisi (Konvansiyonel yöntem) **81**
Şekil 7. 13 Çözelti pH'ın MM'sinin adsorpsiyonuna etkisi (US ışınım yöntemi) **81**
Şekil 7. 14 pH'ın adsorpsiyon verimi ve çıkış konsantrasyonuna etkisi (Konvansiyonel yöntem) **82**

Şekil 7. 15 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine pH'ın etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları.....**82**

Şekil 7. 16 pH'ın adsorpsiyon verimi ve çıkış konsantrasyonuna etkisi (US ışınım yöntemi) **83**

Şekil 7. 17 US ışınım ile MM giderimine pH'ın etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları **83**

Şekil 7. 18 MM sulu çözeltisinin pH'ına bağlı olarak molekülün proton ayrışmaı **85**

Şekil 7. 19 MM moleküler yapısı **85**

Şekil 7. 20 Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem) **90**

Şekil 7. 21 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine adsorban dozunun etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları.....**90**

Şekil 7. 22 Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (US ışınım yöntemi) **91**

Şekil 7. 23 US ışınım ile MM giderimine adsorban dozunun etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları **91**

Şekil 7. 24 Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem) **94**

Şekil 7. 25 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine temas süresinin etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları **94**

Şekil 7. 26 Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (US ışınım yöntemi).....**95**

Şekil 7. 27 US ışınım ile MM giderimine temas süresinin etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları **95**

Şekil 7. 28 Artan temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Konvansiyonel yöntem) **98**

Şekil 7. 29 Artan temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (US ışınım yöntemi).....**98**

Şekil 7. 30 Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem).....**99**

Şekil 7. 31 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (10 ppm) **100**

Şekil 7. 32 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (15 ppm) **100**

Şekil 7. 33 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (20 ppm) **101**

Şekil 7. 34 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (30 ppm) **101**

Şekil 7. 35 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (35 ppm) **102**

Şekil 7. 36 Langmuir izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem) **103**

Şekil 7. 37 Langmuir izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi) **103**

Şekil 7. 38 Freundlich izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem) **105**

Şekil 7. 39 Freundlich izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi) **105**

Şekil 7. 40 D-R izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem) **106**

Şekil 7. 41 D-R izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi) **107**

Şekil 7. 42 Temkin izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem) **108**

Şekil 7. 43 Temkin izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi) **108**

Şekil 7. 44 Sips izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem) **109**

Şekil 7. 45 Sips izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi) **110**

Şekil 7. 46 Yalancı birinci dereceden kinetik model (Konvansiyonel yöntem) .. **112**

Şekil 7. 47 Yalancı birinci dereceden kinetik model (US ışınım yöntemi) **113**

Şekil 7. 48 Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Konvansiyonel yöntem) ... **113**

Şekil 7. 49 Yalancı ikinci dereceden kinetik model (US ışınım yöntemi) **114**

Şekil 7. 50 10, 15, 20, 30 ve 35 ppm için difüzyon modelleri (Konvansiyonel yöntem) **115**

Şekil 7. 51 10, 15, 20, 30 ve 35 ppm için difüzyon modelleri (US ışınım yöntemi) **116**

Şekil 7. 52 Radikal yakalama analizleri % verim değerleri **120**

Şekil 7. 53 Radikal yakalama analizleri % verim değerleri (pH 9 ve yüzey pH'ı) **122**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3. 1 MM boyar maddesinin özellikleri.....**30**
Tablo 3. 2 WHO'nun boya atıkları için belirlediği standartlar.....**36**
Tablo 4. 1 IUPAC'a göre adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması **45**
Tablo 5. 1 Radikal yakalayıcı ajanlar **62**
Tablo 6. 1 Karakterizasyon çalışmaları kullanılan cihazlara ait marka ve model bilgileri.....**68**
Tablo 7. 1 Ana piklere ait bazal boşluklar **71**
Tablo 7. 2 Siyah çay atığınınn temel fonksiyonel grupları.....**73**
Tablo 7. 3 Çay atığının MM adsorpsiyonunda önce ve sonra FTIR spektrumları.....**75**
Tablo 7. 4 MM giderimine pH etkisi çalışma şartları.....**81**
Tablo 7. 5 MM giderimine adsorban dozunun etkisi çalışma şartları **89**
Tablo 7. 6 MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi çalışma şartları **93**
Tablo 7. 7 MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisi çalışma şartları.....**97**
Tablo 7. 8 MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışma şartları **99**
Tablo 7. 9 Farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan R_L değerleri....**104**
Tablo 7. 10 İzoterm parametreleri.....**111**
Tablo 7. 11 Adsorpsiyon kinetiği çalışma şartları.....**111**
Tablo 7. 12 Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri.....**112**
Tablo 7. 13 Difüzyon modeli parametreleri.....**117**
Tablo 7. 14 Elovich kinetik modeli paremetreleri.....**118**
Tablo 7. 15 Termodinamik parametreler **119**
Tablo 8. 1 Çeşitli lignoselülozik atıkların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....**123**

ÖZET

Lignoselülozik Biyokütle Atığı Kullanılarak Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Arıtma Karakteristiklerinin İncelenmesi

Begüm DERELİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Eş-Danışman: Dr. Öznur DÜLGER KUTLU

Suyun canlı yaşamındaki önemi tartışılmazdır. İnsanoğlunun yaşamsal faaliyetleri sonucunda oluşan atık sular ise tüm dünyayı tehtit etmektedir. Atık suyun en büyük kaynakları arasında endüstriyel faaliyetler gelmektedir. Tekstil endüstrisi kaynaklı atık sular ise üretim proseslerinde ciddi oranda su kullanımı sebebiyle ilk sırada yer almaktadır. Boyama prosesleri renkli atık su çıktısına neden olmaktadır. Boyar madde içeren atık suların kontrolsüz deşarjı ekosistem için ciddi tehtit oluşturmaktadır. Birçok ülke boyar madde içeren atık suların çevreye verilmesinde özel deşarj limitleri ve yönetmelikler uygulamaktadır. Durum bu denli ciddiyken atık suların arıtılması geçmişten günümüze araştırmacıların ilgi odağı olmuş konulardandır. Biyolojik, fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal birçok arıtma yöntemi bulunmaktadır. Düşük proses giderleri, operasyonel basitliği ile performanslı boyar madde giderimi adsorpsiyonu birçok arıtma tekniğinden avantajlı kılmaktadır. Ayrıca birçok farklı prosesle desteklenebilir olması ve geniş

adsorban seçeneği daha yüksek adsorpsiyon verimi sunmak ile ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir. Bu çalışmada mikrodalga destekli kurutularak hazırlanmış evsel siyah çay atıkları adsorbent olarak kullanılmıştır. Çay atıkları ile metilen mavisi (MM) boyar maddesinin giderimi konvansiyonel adsorpsiyon ve ultrasonik ışınımlı (US) adsorpsiyon prosesleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş olup reaktif oksijen türlerinin (ROS) boyar madde giderimine katkısı değerlendirilmiştir. Çayın karakterizasyon çalışmaları XRD, FT-IR, FE-SEM, zeta potansiyeli ve pH titrasyonu analizleri ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi çayın yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verirken çayın yapısında bulunan fenolik ve kromofor grupların varlığını doğrulamaktır. XRD analizi ile çayın selülozik yapısı doğrulanmıştır. Zeta potansiyeli -21,9 mV olarak ölçülmüş ve pH titrasyonu analizi ile "sıfır yük noktası" pH_{pzc} 5,7 olarak belirlenmiştir. FE-SEM analizi ile çayın mikro yapısı incelenmiştir. Ayrıca EDS analizleri ile çayın elemental bileşimi ve adsorpsiyon sonrasında yüzeye tutunan boyar maddeyi bildiren elementler tespit edilmiştir. Optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen analizlerde her iki proses için pH değeri 9 olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel adsorpsiyon için optimum adsorban dozu 0,05 g ve temas süresi 75 dk olarak, US ışınımlı adsorpsiyon prosesi için ise adsorban dozu 0,03 g, temas süresi ise 65 dk olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesi için en uygun izoterm modeli Langmuir (R^2 = 0,9619) olarak belirlenmiştir. US ışınımlı adsorpsiyon prosesi için ise sırasıyla; Langmuir (R^2 = 0,9843), Freundlich (R^2 = 0,9787), Temkin (R^2 = 0,9601), Sips (R^2 = 0,9588) ve D-R (R^2 = 0,9111) izotermi olarak belirlenmiştir. En uygun kinetik model her iki proses için de yalancı ikinci dereceden kinetik model olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar konvansiyonel adsorsiyonun ekzotermik, kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmektedir. ROS etkisinin incelendiği çalışmalar Hidroksil radikalinin MM bozunumunda önemli role sahip olduğunu bildirmektedir. Deneysel sonuçlar, siyah çayın MM gideriminde konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyon prosesleri için etkin bir adsorban olduğunu ve ROS türlerinin oluşumunu desteklediği yönündedir.

Anahtar Kelimeler: Metilen mavisi, çay, konvansiyonel adsorpsiyon, ultrasonik ışınım, reaktif oksijen türleri

ABSTRACT

Investigation of Treatment Characteristics of Methylene Blue Dye From Wastewater Using Lignocellulosic Biomass Waste

Begüm DERELİ

Department of Chemical Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI
Co-supervisor: Dr. Öznur DÜLGER KUTLU

The importance of water in living things is indisputable. Wastewater generated as a result of human activities poses a threat to the entire world. Industrial activities are among the largest sources of wastewater. Wastewater from the textile industry grade first due to the significant amount of water used in production processes. Dyeing processes cause colored wastewater output. Uncontrolled discharge of wastewater containing dyes poses a serious threat to the ecosystem. A large number of countries apply special discharge limits and regulations for the discharge of wastewater containing dyes into the environment. While the situation is so serious, treatment of wastewater has been a subject of interest for researchers from past to present. There are many biological, physical, chemical and physicochemical treatment methods. Low process costs, operational simplicity and high-performance dye removal make adsorption advantageous over many treatment techniques. In addition, it can be supported by many different processes and offers a wide range of adsorbent options, while supporting economic and environmental sustainability. In this study, domestic black tea waste prepared by microwave

assisted drying was used as adsorbent. The removal of methylene blue (MM) dye from tea wastes was investigated comparatively by conventional adsorption and ultrasonic radiation (US) adsorption processes and the contribution of reactive oxygen species (ROS) to the dye removal was evaluated. Characterization studies of tea were carried out by XRD, FT-IR, FE-SEM, zeta potential and pH titration analyses. While FT-IR analysis provides information about the functional groups in the structure of tea, it also confirms the presence of phenolic and chromophore groups in the structure of tea. The cellulosic structure of tea was confirmed by XRD analysis. Zeta potential was measured as -21.9 mV and the "zero charge point" pHpzc was determined as 5.7 by pH titration analysis. In addition, the elemental composition of tea and the elements indicating the dye adsorbed on the surface after adsorption were determined by EDS analyses. In the analyzes carried out in order to determine the optimum working conditions, the pH value was determined as 9 for both processes. The optimum adsorbent dose was determined as 0.05 g and contact time as 75 min for conventional adsorption, and the adsorbent dose was determined as 0.03 g and contact time as 65 min for US radiation adsorption process. The most suitable isotherm model for the conventional adsorption process was determined as Langmuir (R^2 = 0.9619). For the US radiation adsorption process, they were determined as Langmuir (R^2 = 0.9843), Freundlich (R^2 = 0.9787), Temkin (R^2 = 0.9601), Sips (R^2 = 0.9588) and D-R (R^2 = 0.9111), respectively. The most suitable kinetic model was determined as the pseudo second-order kinetic model for both processes. Thermodynamic studies indicate that conventional adsorption is exothermic and spontaneous. Studies examining the ROS effect report that the Hydroxyl radical has an important role in MM degradation. Experimental results show that black tea is an effective adsorbent for conventional and US radiation adsorption processes in MM removal and promotes the formation of ROS species.

Keywords: Methylene blue, tea, conventional adsorption, ultrasonic radiation, reactive oxygen species

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Canlıların dünya üzerinde hayatlarını idame edebilmesi için hava, su ve toprak olmak üzere üç temel kaynak gereklidir. Bu kaynaklar içinde, tartışmaya kapalı en önemli unsur sudur [1]. Küresel ölçekte temiz suya erişim, hızla artan dünya nüfusu ve iklim krizinin etkileriyle birlikte günümüzün en büyük sorunlarından biri haline gelmiştir [2]. İnsanlık endüstriyel, kentsel, tarımsal uygulamalar ve birçok faaliyeti için suya gereksinim duymuştur. Ancak bu sürecin doğal bir getirisi olan atık sular ise günümüz ve gelecek için insan sağlığı ve ekosistemi tehtit etmektedir. Atık suların çok büyük bir kısmını endüstriyel atık suları oluştururken tekstil endüstrisi üretim prosesleri kaynaklı atık sular en büyük paya sahiptir, Tekstil sektörü, Türkiye ve Dünyada hızla gelişen ve gelişmekte olan sektörlerdendir [3]. Liften bitmiş ürüne tekstil numunesinin yaşam döngüsünde bulunan ana prosesleri; lif üretimi, dokuma, örme, apreleme, boyama ve yıkama proseslerini kapsayan kumaş üretimi, terbiye ve bitirme işlemleri olarak sıralamamız mümkündür [4]. Mevcut proseslerin tamamında yüksek oranda su tüketimi, farklı özelliklerde atık su çıktısına neden olmaktadır [5]. Atık sular, çeşitli toksik maddeler ve kirleticileri bünyesinde barındırarak çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi riskler oluşturabilmektedir. Yapılan çalışmalar, tekstil endüstrisi kaynaklı atık sulardaki metallerin, tuzların ve boyadan kaynaklı kirliliğin %75'inin; elyaf, iplik ve kumaşın renklendirilmesinin amaçlandığı aşama olan boyama prosesinden ileri geldiğini gösterirken haricinde diğer terbiyeleme proseslerinden ileri gelen Cr, As, Cu ve Zn gibi eser metallerin, yağ/gres, ve koku/renk kaynaklı kirliliklerin payının yadsınamaz boyutta olduğunu göstermektedir. Bu noktada tekstil atık sularındaki kirliliğin çok büyük bir kısmını boyar maddelerin oluşturduğunu söylemek mümkündür [6]. Alıcı ortamlara bırakılan atık sular, su yüzeyinde ışık geçirgenliğini azaltarak su dibinde yaşayan canlıların fotokimyasal reaksiyonlarını yavaşlatmaktadır. Bunun yanı sıra, çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine yol

açarak sudaki canlı organizmalarda toksik ve kanserojenik maddelerin depolanmasına sebep olmaktadır. Kontrolsüz deşarj edilen atık sular, su ekosisteminin dengesini ciddi şekilde bozabilmektedir. Bu nedenle, atık suların doğal kaynaklara zarar vermeyecek şekilde arıtılıp su ortamına geri verilmesi büyük önem taşımaktadır [7].

Metilen mavisi (MM) tekstil endüstrisinde kullanımı sıklıkla tercih edilen, yanı sıra deri, kağıt plastik olmak üzere birçok endüstri dalında da kullanılan popüler boyar maddelerdendir. Katyonik ve bazik yapıya sahip olan MM insan ve hayvanların duyu organlarına zarar verebilir; özellikle gözlerde yanma, alerjik dermatite, solunduğunda ise solunum güçlüğü, bulantı, kusma, aşırı terleme, bilinç bulanıklığı ve dokulara yetersiz oksijen ulaşması gibi etkiler gösterebilir. Ayrıca dolaşım, solunum, üreme ve merkezi sinir sistemlerinde fonksiyonel bozukluklara yol açabilmektedir [8].

Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, yüksek verimlilik, ekonomik, tehlikeli yan ürünler oluşturmayan, kontrol edilebilir ve çevreye dostu bir yöntem oluşuyla etkili arıtım tekniklerindendir [9]. Ultrasonik (US) ışınım destekli adsorpsiyon prosesleri günümüzde araştırmaların devam ettiği popüler konulardandır. Ultrasonik ses dalgalarınının sebep olduğu akustik kavitasyon olayı sonucunda yüksek basınç ve sıcaklık ortam şartlarında ortamda oluşan radikallerinin sulu çözeltideki kirliliklerin giderilmesi esasına dayanmaktadır [10]. Hidroksil radikali (OH•) organik kirleticilerin gideriminde başlıca rol alan reaktif türdür. Sulu çözeltide akuştik kavistasyonun etkisi ile doğrudan ya da dolaylı olarak hidrojen radikalleri (H ·), süperoksit radikalleri (O_2·), singlet oksijen ($^1O_2$), hidrojen delikleri (h^+) ve hidratlı elektronların (e^-) oluşması mümkündür [11].

Adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerin başında adsorban seçimi gelmektedir. Adsorbanlar doğal, yapay, organik, inorganik, canlı veya cansız malzemelerden oluşabilmek ile modifiye edilerek özellikçe zenginleştirilebilmektedirler. Yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi ile aktif karbon etkili adsorbanlar arasında yer almaktadır [12]. Günümüzde araştırmalar daha ekonomik, efektif ve sürdürülebilir adsorbanların keşfi yönündedir bu noktada; kitosan, zeolitler, uçucu kül, kömür, talaş ve kum, meyve; atıkları,

çekirdekleri ve kabukları gibi biyo bazlı adsorbanlar ve çeşitli kil mineralleri aktif karbona alternatif olarak daha düşük maliyetli oluşuyla günümüzde hala araştırmacıların gündeminde olan popüler adsorbanlar arasındadırlar [13-15].

Ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşım olan lignoselülozik atıkların adsorpsiyon proseslerinde etkinliği halihazırda araştırılmaya devam eden konulardandır. Lignoselülozik atıklar, şeker kamışı, tatlı sorgum küspesi, mısır ve buğday sapı gibi tarımsal kalıntılar, bitki artıkları ve ağaç kırpıntıları gibi orman kalıntılarını içermektedir [16]. Temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olan lignoselülozik atıklar yapılarında mineral ve ekstraktif maddeleride barındırmaktadır. Pektinler, proteinler ve küller lignoselülozik atıkların yapısında bulunan ikincil bileşenlerdir. Lignoselüloz biyokütlesinin bileşim değerleri, hammaddenin türüne ve kaynağına bağlı olmakla birlikte selüloz içeriği ağırlıkça %40-%60, hemiselüloz ağırlıkça %20-%40, ve lignin ağırlıkça %10-%25 arasında değişmektedir [17].

Sürdürülebilirlik açısından adsorban hammaddeye erişim oldukça önemlidir. İnsanoğlunun sudan sonra en çok tükettiği içecek çaydır. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarım Reformu Genel Müdürlüğü, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü 2024 yılı çay ürün raporu verilerine göre dünya yaş çay üretiminde 14,5 milyon ton ile Çin birinci sırada yer alırken, sıralamayı Hindistan, Kenya, Sri Lanka ve yıllık 1,3 milyon ton üretim ile Türkiye takip etmektedir [18]. Dünya çay tüketiminde siyah çay %78 ile en çok tüketilen çay çeşididir [19]. Polifenoller çayın temel bileşeni olup çayın yapısında proteinler ve tanenlerde bulunmaktadır [20].

Çay tüketildikten sonra evsel atık olarak atılmaktadır, depolama alanlarına sevk edilen çay atıklar, çevre kirliliği ve artan çöp hacmiyle birlikte çevre için ciddi tehdit oluşturmaktadır, bu noktada tarımsal atıkların farklı alanlarda tekrar kullanımı üzerinde durulması gereken önemli konulardandır. Çay atıklarının; kompozit malzeme üretiminde dolgu malzemesi olarak, inşaat malzemesi katkı maddesi, enerji, kompost malzemesi, atık su arıtımı ve daha birçok alanda kullanımı araştırılmıştır [21, 22].

Organik kirleticilerin giderilmesinde adsorpsiyon prosesinin davranışını, reaksiyon hızını ve mekanizmasının yorumlanmasında, izoterm modelleri, adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin analiz edilmesi oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorban malzeme ile organik kirletici arasındaki bağ enerjisi ve yüzey etkileşimlerini açıklamaktadır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi hakkında kapsamlı bilgiler sunarak prosesin optimizasyonun sürecine ciddi katkı sağlamaktadır. Kullanımı sıklıkla tercih edilen Langmuir, Temkin, Freundlich ve Dubinin – Radushkevich (D-R), Sips izoterm modelleri; denge anında, konsantrasyon ve adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiden yararlanarak elde edilen adsorpsiyon eğrileri ile adsorban ve kirletici arasındaki ilişkiyi anlamak ve en uygun matematiksel modeli belirleyerek süreci yorumlamak amacıyla geliştirilmiştir [23].

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon prosesinin zamana bağlı olarak nasıl ilerlediğini açıklamaktadır. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partiküller arası difüzyon modeli sıkça kullanılan kinetik modellerdir. Genellikle fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu ifade eden yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorban maddenin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğunu varsaymaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model ise adsorpsiyon hızının aktif yüzey bölgelerinde bulunan kirleticinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu kabul eden genellikle kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu öne süren kinetik modeldir. Partiküller arası difüzyon modeli ise adsorbanın gözenek dağılımını düzgün varsayarak difüzyonun adsorpsiyonun hızının sınırlayıcı adımı olduğunu varsayar. Bu model adsorban yüzeyine ulaşan kirleticinin gözenekleri içerisindeki hareketini açıklamaktadır.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen analizlerin, deneysel verileri yardımıyla hesaplanan serbest Gibbs enerji değişi, entalpi değişimi ve entropi değişimi değerleri sırasıyla adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini, sistemin ısı değimini ve sistemin düzensizliğini açıklamaktadır [24].

Bu çalışmada mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atıkları (MC) ile MM boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi konvansiyonel ve US ışınım ile gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Ayrıca US ışınımlı adsorpsiyon proseslerinde reaktif türlerin MM giderime etkisi incelenmiştir. Karşılaştırmalı olarak incelenen arıtım proseslerinin kinetik ve izoterm modelleri değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, lignoselülozik atık olan evsel siyah çay atıkları ile sulu çözeltilerden MM boyar maddesinin giderimi US ışınımlı ve konvansiyonel adsorpsiyon proseslerinde karşılaştırmalı incelenerek;

- US ışınımlı ve konvansiyonel adsorpsiyon proseslerine pH, adsorban dozu, temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonun etkisinin,
- MM boyar maddesinin giderim proseslerindeki etkisinin,
- Her iki proses için adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin incelenmesi,
- Reaktif türlerin (hidroksil radikali (·OH), hidrojen delikleri (h^+), hidratlı elektronlar (e^-) ve süperoksit radikalinin (O_2·) MM bozunumu üzerindeki etkisinin

değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Literatürdeki mevcut çalışmalar lignoselülozik atıkların boyar madde gideriminde etkili olduğu bildirilmiştir. US ışınımlı arıtım proseslerinde, US etkinin reaksiyon verimini arttırdığı, süresini ise kısalttığını böylece adsorpsiyon proseslerin iyileştirildiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın özgün yanı, mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atıklarıyla US ışınım ile MM adsorpsiyonun ve reaktif türlerinin etkisinin daha önce incelenmemiş olmasıdır. Tez çalışmasında çay atıkları ile MM giderimi üzerine çalışılarak literatüre katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

Adsorban malzeme olarak siyah çayın kullanılmasının temel sebebi Türkiye'de ve Dünya'da kullanımı en çok tercih edilen içeceklerden ve kolay erişilebilir olmasıyla birlikte döngüsel ekonomiye katkı sağlamak, bunların yanı sıra literatürdeki araştırmalara istinaden yüksek adsorpsiyon kapasitesidir.

2
LİGNOSELÜLOZİK ATIKLAR

2.1 Lignoselülozik Biyokütle Atıkları

Lignoselülozik malzemeler bitki kaynaklıdır ve Dünya üzerinde toplam biyokütlenin yarısını oluşturmaktadır. Mısır sapı, buğday samanı, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklar, ağaç kabukları, odun yongaları gibi ormancılık kalıntıları, kağıt ve karton gibi selüloz esaslı katı atıklar, meyve ve sebzelerin kabuk, çekirdek, tozu ve posası gibi gıda işleme atıkları temel lignoselülozik biyokütle atık kaynaklarıdır [25].

Lignoselülozik biyokütlelerin temel yapısında ağırlıkça %20-35 hemiselüloz $(C_5H_8O_4)n$, %35-50 selüloz $(C_6H_{10}O_5)n$ ve %5-30 lignin $[(C_9H_{10}O_3)(OCH_3)_{0.9\text{-}1.7}]_n$ bulunmaktadır. Selüloz, kristal yapıya sahiptir. Selüloz zincirleri molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından ileri gelen düzenli ve sıkı bir kristal yapı oluşturur. Ayrıca selülozik zincirler arasındaki Van der Waals bağlarının varlığıda lignoselülozik biyokütlenin karmaşık ve dirençli yapısından sorumludur. Hemiselüloz, dallanmış bir heteropolimerdir. β-1,4 glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış beş ve altı karbonlu şekerlerden oluşur. Hemiselüloz, selüloz ve lignin arasında bağlayıcı görevi görür ve biyokütle matrisine sertlik katar. Lignin fraksiyonu oldukça karmaşık metoksillenmiş fenilpropanoidden oluşur Lignin, sinafil alkol, koniferil alkol ve p-kumaril alkolden oluşan 3 boyutlu bir makromoleküldür. Genellikle sırasıyla S, G ve H üniteleri olarak adlandırılan bu monolignoller, C-O-C ve C–C bağları aracılığıyla birbirine bağlıdır [26].

Lignoselülozik atıklar; biyodizel ve biyoetanol gibi biyoyakıtların, biyoplastik ve diğer biyomalzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, toprağın verimliliğini artırmak için kompost olarak, besin değerini yükseltmek amacıyla gübre olarak değerlendirilebilirler. Bunun yanı sıra, biyogaz ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının üretiminde kullanılmaktadır. Bazı kimyasal maddelerin sentezinde ve sulu çözeltilerde ağır metal ve boyar maddelerin gideriminde de önemli bir rol oynarlar [27, 28].

Verimli topraklara sahip olan ülkemiz, tarımsal katı atık konusunda da yüksek potansiyele sahiptir. Araştırmacılar Türkiye'deki katı atık miktarının yaklaşık 40-53 milyon olduğunu bildirmektedir [27].

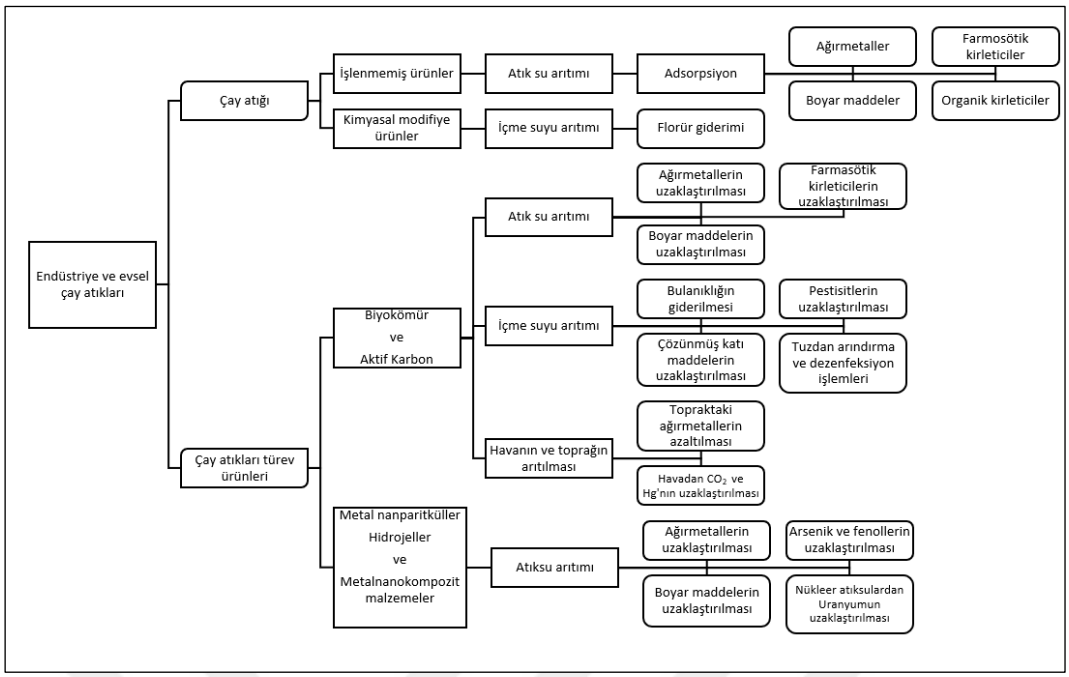
2.1.1 Lignoselülozik Atık Kaynağı Olarak Çay

Çay bitkisi, her zaman yeşil kalan, koyu yeşil yapraklara ve beyaz çiçeklere sahip Camellia cinsine ait bir bitkidir. Tadı ve aroması olan çay geleneksel değeri olan ve sağlık açısından yararları ispatlanmış nitelikli bir içecektir. Çayın bileşimi; çay yapraklarının, hasat, işleme ve yetiştirme proseslerindeki farklılıklar ile değişiklik gösterebilmektedir. Siyah çay, oolong çayı, yeşil çay ve beyaz çay en bilindik çay türlerindendir [20]. Öngörülere göre Dünya çay üretiminde en büyük paya sahip olan siyah çay toplam üretimin %78'ini kapsamaktadır, sıralamayı %20 ile yeşil çay takip ederken diğer çay türleri sadece %2'lik dilimi kapsamaktadır. Günden güne artan çay tüketimi ile üretim prosesleri ve tüketim sonrasında atık oluşumunda artması kaçınılmazdır. Çay atığı lignoselülozik bir biyokütledir. Çayın birçok farklı türü olmasına karşın çay atıklarının bileşimi çoğunlukla benzerdir. Selüloz, hemiselüloz, lignin, yapısal proteinler ve polifenoller, alkoloidler, vitaminler ve mineraller çay atıklarının temel bileşenlerindendir [29].

Yapılan araştırmalarda taze çay yaprakları, siyah çay ve siyah çay atıklarının yapıca fenolik bileşikler açısından oldukça zengin bir içeriğe sahip olduğu bildirilmiştir. Flavonoidler (kateşinler), flavonoller, proantosiyanidinler ve fenolik asitler çayın yapısında bulunan fenolik bileşiklerdir. Kateşinlerin oksidasyonu sonucu oluşan dimerler, theaflavinler, polimerler ise olan thearubiginlerdir. Ayrıca yapılan çalışmalar çayın/çay atıklarının epikateşin, epigallokateşin, epigallokateşin gallat, gallik asit, gallokateşin gallat, kateşin gallat, gallokateşin ve gallik asit içerdiğini bildirmiştir [29].

2.1.1.1 Çay Atığı Kullanım Alanları

Çay dünyada sudan sonra insanoğlunun en çok tükettiği içecektir. Diyabet ve kanser önleyici, kalp sağlığını koruyucu, obezite karşıtı ve iltihap giderici etkilere sahip olan çayın her geçen yıl tüketimi artmaktadır. Beraberinde getirdiği çevre için tehdit oluşturan çay atıklarının poyansiyeli ve sürdürülebilir kullanımı araştırmaların devam ettiği popüler konulardandır [30].



Şekil 2. 1 Çay atığı ve türevlerinin kullanım alanları [31]

Çay atıklarının ham ve modifiye edilmiş formları atık arıtım teknolojilerinde kullanılabilecek etkili bir ajandır. Yüksek C içeriğine sahip çay atıkları biyokömür ve aktif karbon üretiminde alternatif bir hammaddedir. Çay atıkları ve türev ürünleri, boyar maddeler, ağır metaller, ilaç kalıntıları ve diğer kirleticilerin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, hava, su ve toprak arıtımı gibi çeşitli çevresel uygulamalarda da kullanımı mümkündür [31].

2.1.1.2 Çayın Dünya ve Türkiye'deki Rezerv Durumu

Rize Ticaret Borsası verilerine göre Türkiye'de 2024 yılında 1 milyon 438 bin ton yaş çay işlenmiştir. Global olarak yaş çay üretiminde geçtiğimiz 5 yılda %10 civarında artış gerçekleşmiştir. Yaş çay üretiminde 14,5 milyon ile Çin birinci sırada yer almaktadır. Türkiye son 5 yılda ortalama 1250-1400 ton yaş çay üretimiyle dünyada çay üretici ülkeler arasında beşinci sırada yer almaktadır. Ülkemizde çay için en verimli topraklar Doğu Karadeniz Bölgesinde'dir. Bu bölgede 791.287 dekar büyüklüğünde alanda yaklaşık 205.118 üretici çay tarımı yapmaktadır. Üretimin %70'lik kısmı Rize'de gerçekleşmektedir.

3
BOYAR MADDELER

3.1 Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi

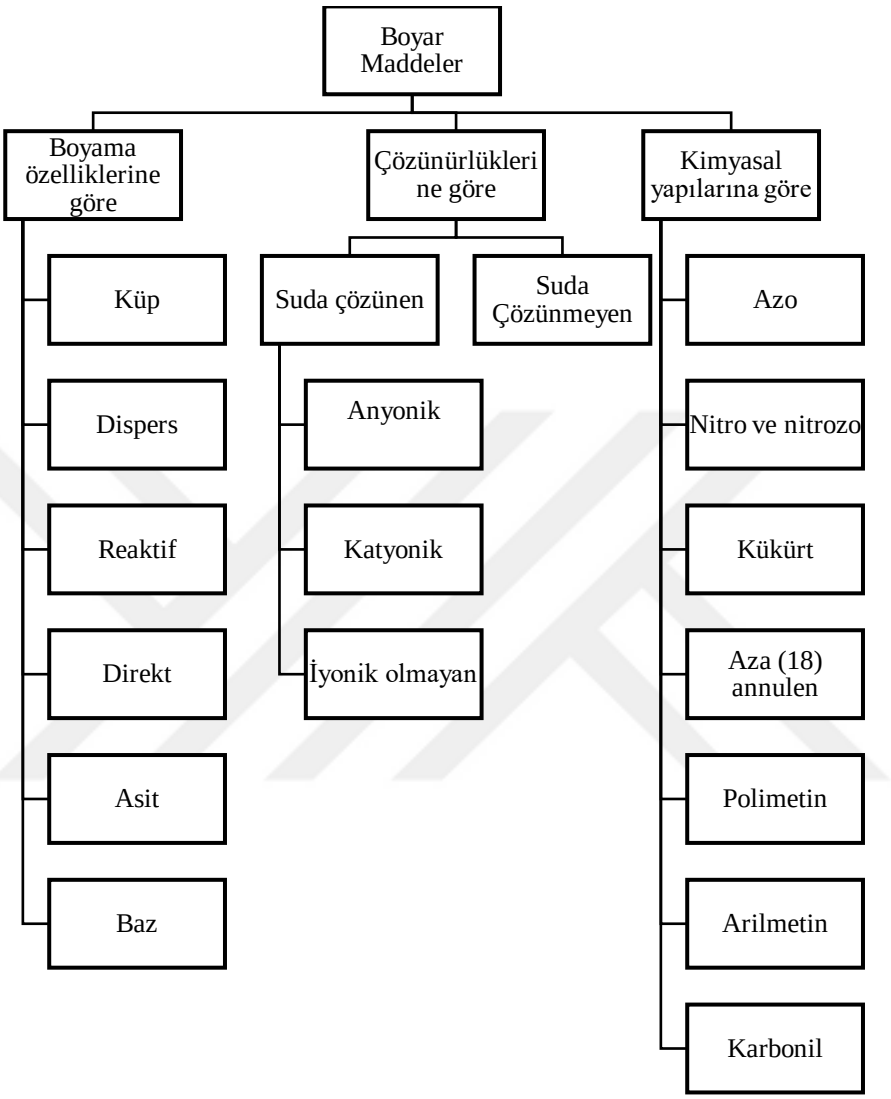
Çözünebilen organik bileşikler olan boyalar; kağıttan tekstile, kozmetikten ilaç sektörüne, plastik sektöründen gıda sektörüne geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Pigmentler ise çözünmeyen organik ya da inorganik olabilen bileşiklerdir [32, 33]. Yapılan araştırmalar boyaların ve pigmentleri insan medeniyetinin varoluşuyla birlikte Hint, Mısır, Roma ve Yunan medeniyetlerinde doğal kökenli renklendiricilerin kullanılmasıyla başladığını bildirmektedir. İnsan medeniyetinin gelişmesiyle birlikte artan nüfus boyalara ve pigmente olan ihtiyacı da arttırmıştır. Beraberinde insanlığın düşük maliyetli, yüksek mukavemetli, kolay uygulanabilen, geniş renk seçeneği ile sentetik boyar maddeler elde etme çabası kaçınılmaz olmuştur. 1856 yılında William Henry Perkin tarafından ilk sentetik boya olan anilin moru sentezlenmiştir [34].

Doğal boyalar bitkilerden, hayvanlardan, minerallerden ve mikroorganizmalardan elde edilir, çivit bitkilerinden elde edilen mavi renk boyası, morindadan elde edilen kırmızı renk boyası ve zerdeçal, kızılcık ve kadife çiçeği gibi çeşitli bitkilerden elde edilen sarı renk bitki kökenli doğal boyalara örnek olarak verilebilir. Böceklerden elde edilen kırmızı renk boyası ve deniz yumuşakçalarından elde edilen tiren moru hayvansal kaynaklı doğal boyalara örnektir [33].

Sentetik boyar maddeler moleküler yapısında, suda çözünen ve bağlayıcı bileşikleri içeren oksokrom ve boyar maddeye renk veren kromofor grupları ihtiva eder. Bu grupların varlığından dolayı sentetik boyalar karmaşık ve kararlı yapılardır. Böylece boyanın uygulanan yüzey üzerinde renginin uzun süre kalmasını sağlamaktadır. Sentetik boyaların bu temel özelliği, komplike olmayan yöntemler ile bozunma sürecini zorlaştırmakla birlikte su içerisinde bozulmaya karşı dirençlidirler [35].

3.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeleri boyama özellikleri, çözünürlükleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak mümkündür [1].



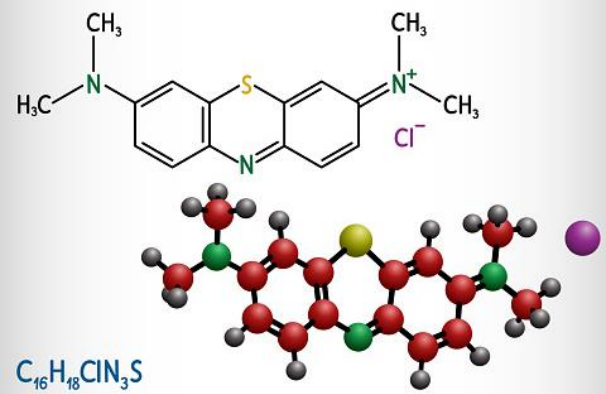
Şekil 3. 1 Boyar maddelerin sınıflandırılması [36-37]

Asit, bazik, direkt, mordan ve reaktif boyalar çözünür boyalara örnektir, azo, dispers, kükürt ve vat boyaları ise çözünmeyen boyalara örnektir. Tüm boya türleri içerisinde azo boyalar %70 üretim oranıyla Dünya çapında en sık kullanılan boya türüdür [38]. Direkt, asit ve reaktif boyalar anyonik boyalar, bazik boyalar ise katyonik boyalardır. Dispers boyalar ise iyonik olmayan boyalardır [39].

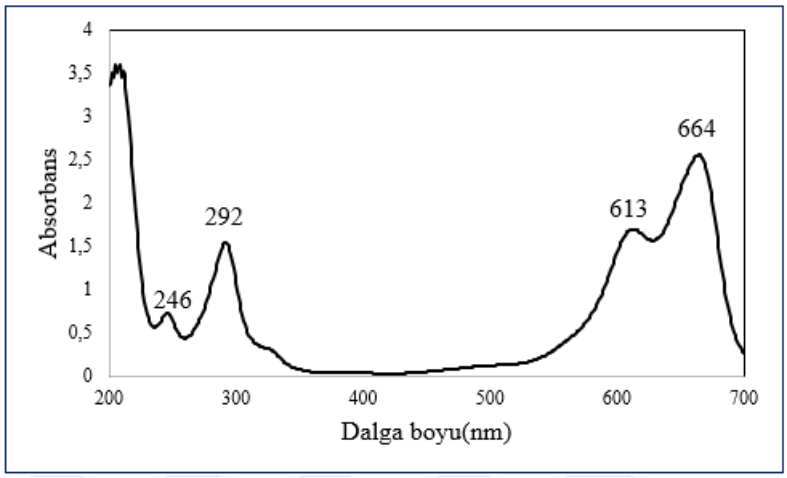
3.3 Metilen Mavisi

MM en çok kullanılan boyar maddelerdendir. İpek, yün, pamuk ve kağıt boyamada kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir.

Tablo 3.1 MM boyar maddesinin özellikleri

MM Boyar Maddesinin Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}N_3CIS$
Moleküler Ağırlığı	319,85 g/mol
pKa	3,8
Erime Noktası	100-110 °C
IUPAC Adlandırılması	[3,7-bis(dimetilamino) fenotiyazin klorür tetra metiltiyonin klorür]
Molekül Yapısı	
Güvenlik ve Tehlike Durumu	
Sınıfı	Aromatik, heterosiklik, bazik, katyonik ve birincil tiyazin boyadır.

Oda sıcaklığında kokusu olmayan katı formda toz olan MM sulu çözeltilerde yüksek oranda çözünebilen yapısı sayesinde oda sıcaklığında su ile kararlı bir çözelti oluşturmaktadır. Su haricinde metanol, izopropil alkol, su, etanol, aseton ve etil asetatta çözünen MM molekülü farklı rezonans yapısına sahiptir. İlk olarak 1800 yılında Heinrich Caro tarafından sentezlenmiş olup, bir redoks göstergesidir.



Şekil 3. 2 MM spektrumu

Şekil 3.2'de MM'ye ait spektrum grafiği verilmiştir. MM'nin kromofor grubu, merkezi aromatik heterosiklik üzerindeki N-S konjuge sistemidir, oksokrom grubu ise benzen halkasında yalnız çift elektronları olan N içeren gruplardır. 664 nm'deki emilim zirvesi, oksokrom gruplarının varlığını, 292 nm ve 246 nm benzen halka yapısını bildiriken, 613 nm MM dimerine atfedilmektedir.

MM toksik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanmayan bir boyar maddedir. Bu sebeple, insan sağlığı ve ekosistem üzerinde yıkıcı etkilere neden olmaktadır. Solunum sıkıntısı, sindirim ve ruhsal bozukluklara, cilt ile temasında tahrişlere sebep olabilmektedir. Deşarj edilmeden su kaynaklarına aktarılan MM su yüzeyinden ışık geçirgenliğini azaltarak su altında çözünmüş oksijen miktarının azalmasına böylece su altı ekosistemini ciddi anlamda etkilemektedir [40].

3.3.1 Metilen Mavisi Boyar Maddesi ile Yapılan Çalışmalar

Literatürde MM boyar maddesi ile yapılmış pek çok adsorpsiyon çalışması bulunmaktadır. Bunların birkaçına ait optimum çalışma koşulları, maksimumum adsorpsiyon kapasitesi, izoterm ve kinetik modelleri bu bölümde incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda adsorban malzeme olarak lignoselülozik atıkların kullanımın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı ayrıca daha düşük adsorban

dozlarında daha kısa temas süresinde etkin MM gideriminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Leng ve ark. mikroalglerin, pirinç samanı biyokütlesi ve kanalizasyon çamurunun sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-kömürler ile MM giderimini inceledikleri çalışmalarında optimum pH değerini 7 olarak belirlemişlerdir, adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 128,6, 160,5 ve 144,2 mg/g olarak hesaplamışlardır. Ayrıca denge adsorpsiyon verileri Langmuir izotermi ile uyumludur. Bu çalışma lignoselülozik temelli adsorban malzemelerin yapılarında bulunan fenolik gruplar gibi aktif fonksiyonel grupların varlığının adsorpsiyon verimliliğine etkisine emsaldir [41].

Lignoselüllozik atıklar fiziksel ve kimyasal iyileştirmeler ile modifiye edilebilir böylece adsorpsiyon prosesinin verimi arttırabilmektedir. Namal'ın modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun (KÇK) MM giderimine etkisini incelediği çalışmasında, KÇK'nın NaOH ile kimyasal ve mikrodalga ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler nihayetinde, pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlemişlerdir, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise pH 12'de kimyasal ve mikrodalga modifiye KÇK için 150,28 mg/g ve 221,71 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki proses için en uygun izoterm modeli Langmuir olarak hesaplanmış olup artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını bu bağlamda adsorpsiyon mekanizmalarının endotermik olarak gerçekleştiğini bildirmişlerdir ve proseslerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğunu bildirmişlerdir [42].

Aniagor ve ark. lignoselülozik atıklar ile kirlenmiş atık sudan MM giderimini, acı bakla tohumu ve kabak çekirdeği kabukları için karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Eşit çalışma şartlarında gerçekleştirilen analizler için optimum pH değeri 8, uygun izoterm modeli Langmuir olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 77,48 mg/g ve 48,98 mg/g olarak hesaplanmıştır. En uygun kinetik model ise yalancı birinci dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. Analizler sonucunda MM boya giderimi için acı bakla tohumu ve kabak çekirdeği kabuklarının kabul edilebilir adsorbanlar olma potansiyelinin yüksek olduğu ispatlanmıştır [43].

Praipipat ve ark.'nın MM'nin muz katkılı ZnO, MgO ve ZnO + MgO boncuklar ile giderimini inceledikleri çalışmalarında sırasıyla üç adsorban malzeme için optimum sıcaklık ve pH değerleri sırasıyla 30°C/pH 10, 30°C/pH 11 ve 25°C/pH 9 olarak belirlenmiştir. Optimum adsorban dozu 1,5 g ve temas süreleri 9 saattir. Adsorpsiyon kapasiteleri (q_m) ise sırasıyla 12,58, 13,28 ve 14,12 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler, adsorpsiyonun kemisorpsiyon süreci ile tanımlanabilen Freundlich ve yalancı ikinci dereceden kinetic modellere karşılık geldiğini bildirmektedir [44].

Abdulhameed ve ark. 'nın kitosan ve nitrik asit modifiye tarımsal marul atığı ile MM giderimini inceledikleri çalışmalarında, optimizasyon çalışmaları sonucunda maksimum MM giderimini %99,65 olarak hesaplamışlardır. Optimum koşullar; 0,047 g'lık adsorban dozu, yaklaşık 8,5 değerinde bir çözelti pH'ı ve 37,5 dk temas süresidir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden model ile uyumlu olurken, uygun izoterm modeli Freundlich olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ise 429,08 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, atık su arıtma uygulamaları için sürdürülebilir ve uygun maliyetli adsorbanlar oluşturmak amacıyla tarımsal atıkların kullanılma olasılığını göstermektedir [45].

Boyrazlı ve ark. çay tesisi atıkları ile hidrotermal yöntemle aktif karbon sentezledikleri çalışmalarında elde edilen numuneleri MM gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Numunelerin BET analizi sonuçlarına göre hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin yüzey alanlarının 2,13 m^2/g'dan 887,41 $m^{2/}$gr ve 874,77 m^2/gr'a kadar arttığını bildirmişlerdir. 100 mg/L (ppm) ve 300 mg/L (ppm) MM konsantrasyoları için analizler sodyum asetat ve asetik asit tampon çözeltisi (pH= 4,85) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında adsorban dozunun 0,05 g temas süresinin ise 24 saat olduğunu bildirmişlerdir. Giderim çalışmaları sonucunda 300 mg/L MM ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonucunda ekstraksiyon veriminin %99'a kadar ulaştığını bildirmişlerdir [46].

Yaqub ve ark. çalışmalarında MM boya giderimi için manyetize edilmiş fıstık kabukları ve çay atığının adsorpsiyonu incelemişlerdir. Çalışmalarında optimum koşulları; pH 8, sıcaklık 38,85 °C, adsorban dozu 25 mg, temas süreleri ise manyetize edilmiş çay atıkları için 35 dk, fıstık kabukları için ise 40 dk'dır. Başlangıç MM konsantrasyonu ise 5 mg/L olarak bildirilmiştir. Çalışmaları

sonucunda manyetize edilmiş çay atıkları için %95,88, manyetize edilmiş fıstık kabukları için ise %84,11'lik giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Denge verileri çay atıkları için uygun izoterm modelinin Langmuir modelinin, fıstık kabukları için ise Freundlich izoterm modelinin uygunluğunu göstermiştir. Kinetik çalışmalar ise her iki adsorban için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygunluğunu göstermiştir. Termodinamik veriler adsorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini böylece her iki lignoselülozik atığında performansının atık su arıtımında sürdürülebilir ve ekonomik bir alternatif olduğunu kanıtlamışlardır [47].

Rodríguez-Rasero ve ark.'nın yeşil çay yaprağı atıklarından elde edilen polifenoller ile sentezledikleri demir nanopartiküllerinin heterokatalitik Fenton işlemiyle sulu çözeltilerden MM, metil turuncusu ve Turuncu G'nin giderimini inceledikleri çalışmalarında, metil turuncu için %99,8, MM ve Turuncu G için ise %99,5'in üzerinde uzaklaştırma verimliliği elde ettiklerini bildirmişlerdir [48].

Ardekani ve ark. US sentez yoluyla çinko hidroksit nanopartikülleri aracılığıyla kiraz ağacı odunundan hazırlanan modifiye edilmiş aktif karbon ile MM US destekli uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında optimum çalışma şartları, MM konsantrasyonu 12,5 mg/L, pH 6, adsorban dozu 0,025 g ve sonikasyon süresi 6,5 dk olarak belirlenmiştir. İzoterm verileri Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modellerinin birleşimiyle açıklanmıştır [49].

Gülen ve ark. Sumak yapraklının US destekli MM giderimini inceledikleri çalışmalarında, proses 30. dk itibariyle dengeye ulaştığını, asidik pH'ın sumak yaprakları üzerindeki MM biyosorpsiyonunu desteklediğini bildirmişlerdir, optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerine istinaden kinetik modeler analiz edildiğinde Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin Freundlich modeline kıyasla daha iyi uyduğunu ve Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini 5,8 mg/g olarak hesaplandığını göstermişlerdir. Ayrıca prosesin yalancı ikinci dereceden kinetik modelde ilerlediği ve süreçte partikül içi difüzyonun da etkili olduğu saptanmıştır. Tüm bu veriler ışığında sumak yapraklarının düşük maaliyetli ve etkili bir adsorban olarak MM gideriminde etkili olacağını ispatlamışlardır [50].

3.4 Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Yapılan araştırmalar yıllık üretilen sentetik boya miktaranın 700 kiloton civarında olduğunu bildirmektedir [51]. Sentetik boyar maddeler endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır, sadece tekstil endüstrisinde terbiyeleme proseslerinde 10.000'i aşkın boyar madde kullanılmaktadır. Kullanılan boyar maddelerin %70'lik kısmının kimyasal yapısı oldukça karışık azo boyar maddeler olduğu bildirilmektedir [52]. Azo boyar maddeler yapısında ihtiva ettikleri azo bağları sebebiyle suda çözünmesi oldukça güçtür [53].

Boyaların kullanım sonrasında oluşan atıklar arıtma tesislerinde işlenmektedir. Ancak bazı durumlarda bu atıklar doğrudan çevreye deşarj edilebilmektedir. Su kaynaklarında biriken atık boyalar su ekosistemlerine zarar vermekte, biyolojik çeşitliliği tehdit etmekte ve ayrıca insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir [51].

Sentetik boyar maddelerin insan ve çevre sağlığına zararlı etkileri bulunmaktadır, alerjik reaksiyonlar, mutajenik etkiler ve hücrelerde gen hasarlarına sebep olarak kanseri tetikleyebilmektedirler [53].

Terbiyeleme proseslerinde kullanılan bazı reaktif boyar maddeler mesleki astıma sebep olabilmektedirler, üst solunum yollarında akıntı ve tıkanıklığa sebep olmakla birlikte, gözlerde sulanma, solunum fonksiyonlarında istenmeyen hırıltı, sıkışma ve darlığa neden olabilmektedirler [52].

Dispers boyalar alerjik kontakt dermatite sebep olan en yaygın boyar maddelerdir. Liflere kimyasal olarak bağlanmamaları sebebiyle sürtme veya su ile temas bu boyaların kolaylıkla cilde migrasyona sebep olabilmektedirler [54].

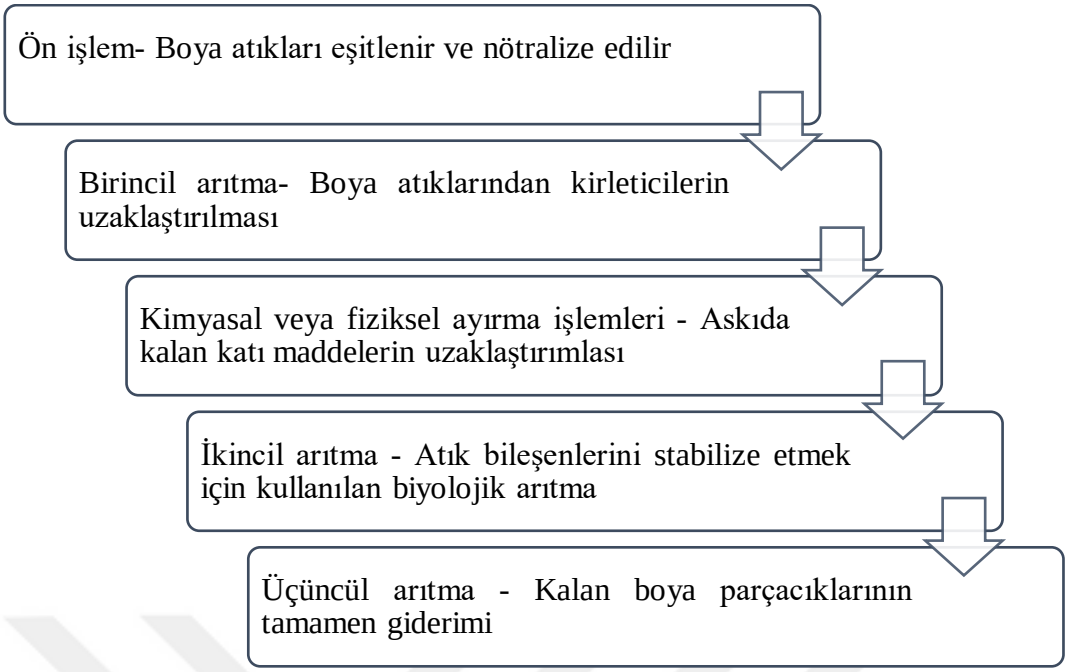
3.5 Boyar Madde Arıtma Yöntemleri

Boyar maddeler su kütlelerine ulaştığında, sudaki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak suyun renginde ve kalitesinde olumsuz değişikliklere yol açar. Bu durum, su ekosisteminde yer alan bitki ve hayvan popülasyonlarına zarar verebilir. Bu nedenle, boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması doğal denge açısından büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel boya atıklarına yönelik Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) standartları tabloda belirtilmiştir [55].

Tablo 3.2 WHO'nun boya atıkları için belirlediği standartlar [55]

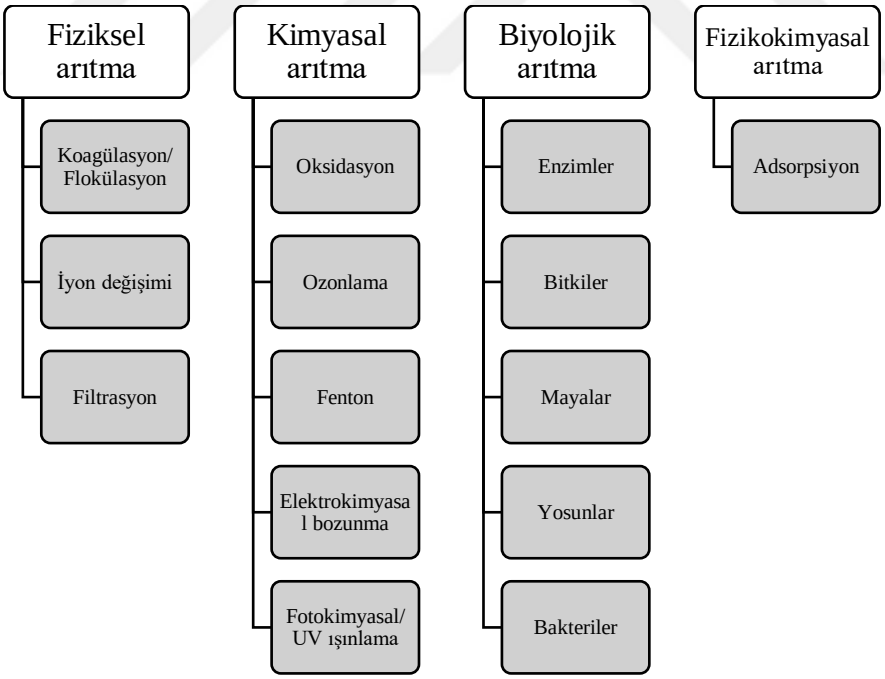
Parametreler	**Değerler**
pH	5,5-90
Sıcaklık	<5 º C (su üstü sıcaklığı)
Toplam çözünmüş katılar (mg/L)	2000
Toplam askıda kalan katılar (mg/L)	100
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	30
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	20
İz metaller (mg/L)	
Demir	3
Çinko	5
Florür	2
Manganez	2
Vanadyum	-
Krom	2
Kadmiyum	2
Civa	0,01
Yağlar ve gres	10
Fenolik bileşikleri	1

1990'lı yılların sonuna doğru, boyar madde giderimi, atık su desarj sınırının olmaması sebebiyle sadece ön arıtma işlemleriyle sınırlandırılmıştır. Belirlenen boya atık su salınım standartları ile boyar madde giderimi filtre yatakları ve aktif çamur prosesleri gibi daha etkili arıtma yöntemlerinin kullanımıyla gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmeleri takiben, boyar maddelerin uzaklaştırılmasında geleneksel boya giderim yöntemleri uygulanmıştır [38].



Şekil 3. 3 Geleneksel su arıtma sistemi [38]

Günümüzde boyar madde arıtımda fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal yaklaşımlar mevcuttur [38].



Şekil 3. 4 Atık su arıtma yöntemleri [38]

3.5.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu en yaygın kullanılan fiziksel arıtma yöntemlerdendir [38]. Kütle transferi prensibine dayanan bu yöntemler özelinde maliyet ve kimyasal kullanımı diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha azdır. Ancak bu proseslerin ikincil çamur oluşumuna neden olması ve uygulama alanlarının kısıtlı olması önemli dezavantajlarındandır [56].

İyon değişimi yöntemi yüksek verimle gerçekleşmesi sebebiyle son yıllarda boyar maddelerin arıtımında ilgi odağı olmuştur. Reaksiyon sürecinde toksik yan reaksiyonların oluşmaması bu arıtım yönteminin avantajlarındandır. İyon değişimi prosesinin mekanizması; iyon değişim reçineleri ve yüklü boyalar üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimlerinin esasına dayanmaktadır. Ayırma işleminin verimi reçine ile çözünen maddeler arasındaki bağlar ile doğrudan ilişkilidir. Tüm boyar maddeler için uygulanabilir olmaması ayrıca iyon değişim yatağının operasyonel zorlukları ve reçine maaliyetleri başlıca dezavantajlarındandır [57].

Atık suların arıtılmasında en sık başvurulan fiziksel yöntem membran filtrasyonudur. Günümüzde ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodiyaliz ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemlerindendir [58]. Nanofiltrasyon, büyük gözenek boyutu, düşük maaliyeti, yüksek kapasitesi ve kolay kullanımıyla özellikle boyar madde gideriminde kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon, düşük basınçlı membran ayırma sistemlerindendir, düşük enerji tüketimi ve maaliyeti, küçük boyutu ve çevre dostu olması sebebiyle atıksu arıtımında büyük potansiyel sahibidir. Membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılması membran filtrasyonunun başlıca dezavantajlarındandır.

Koagülasyon maksimum KOİ'yi, toplam fosfor ve toplam askıda katı madde (TSS) giderimi ile sağlamaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip boyaların, sırasıyla sedimantasyon, flotasyon ve filtrasyonun takip ettiği bu işlemler dizisi ile giderilmesi mümkündür. Düşük maliyet ve boyaların etkili bir şekilde giderimi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık suya birtakım kimyasalların eklenmesiyle çözünmüş ve askıda katı maddelerin dönüştürülmesi ve sedimantasyonununu kapsamaktadır. Alüminyum, demir ve alüminyum klorür, şap, demir (III) klorür ve demir (II) sülfat gibi tuzları sıklıkla koagülant olarak

kullanılmaktadır. Koagülant seçimi, kirleticilerin giderilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Koagülasyon ve flokülasyonun başlıca avantajı, boyaları kısmen parçalamak yerine boyayı uzaklaştırarak suyun renginin bozulmasıdır. Yüksek çözünürlüğe sahip, düşük molekül ağırlıklı katyonik boyaların bazıları bu prosesler ile uzaklaştırılamamaktadır bu sebeple tüm boyar maddeler için uygulanabilir olmayışı başlıca dezavantajlarındandır. Ayrıca koagülasyondan çamurun uzaklaştırılması, bu yöntemle ilişkili bir diğer dezavantajdır [59].

3.5.2 Kimyasal Arıtma Yöntemi

Kimyasal arıtma yöntemleri, atık su kaynağının uygun kimyasal reaktiflerin kullanımı yoluyla kirliliklerin giderilmesini hedeflemektedir. Oksidasyon, ozonlama, fenton prosesleri ve fotokimyasal prosesler kullanımı en çok tercih edilen kimyasal arıtma yöntemlerindendir. Literatürde yer alan çalışmalar, kimyasal arıtma yöntemlerinin %88,8 ile %99 arasında değişen giderim yüzdelerinde boyar madde giderimi sağlayabildiğini ortaya koymaktadır. Kimyasal arıtma yöntemleri maaliyetli ve yüksek enerji tüketimine sebep olmaktadır. Ayrıca prosesler sonucunda ikincil bir kirleticinin oluşma olasılığı mümkündür.

Kolay uygulanabilir olması nedeniyle, oksidasyon en yaygın kullanılan kimyasal arıtma yöntemlerinden biridir. Oksidasyon işlemi, boyar maddelerin moleküler yapısındaki aromatik halkaların parçalanması esasına dayanmaktadır [58]. Bu işlemde sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, ozon-hidrojen peroksit kombinasyonu, potasyum ferrat (VI) ve potasyum permanganat gibi kimyasal reaktifler kullanılmaktadır. Kimyasal reaktifler aracılığıyla boyar maddelerin oksidasyonu çok kısa sürede gerçekleşebilmekte; ancak yüksek proses giderleri ve prosesin ortam pH'ına duyarlı olması önemli sınırlayıcı faktörlerdendir [60].

US ışınlamanın sebep olduğu akustik kavitasyonun sebep olduğu kimyasal ve mekanik etkiler doğrultusunda boyar madde giderimini hızlandırmaktadır. Sonikasyon destekli oksidasyon proseslerinde kavitasyonun sebep olduğu kabarcıkların meydana gelmesi ve yıkım süreçleri esnasında açığa çıkan enerji ve radikal oluşumu boyar maddenin oksitlenmesine böylece boyar maddenin bozunmasına neden olabilmektedir [61].

Ozon; H_2O_2 (hidrojen peroksit) ve klora kıyasla yüksek oksidasyon potansiyeline sahip güçlü bir oksidatif ajandır. Reaksiyonun oldukça hızlı bir şekilde

gerçekleşmesi ve çamur oluşumunun izlenmemesi ozonlama işleminin başlıca avantajlarındandır. Ozonun daha kısa yarı ömrü ve prosesin sürekli akış gerektirmesi sebebiyle artan maaliyet başlıca dezavantajlarındandır. Ozonlama prosesi pH'a, tuzların varlığına ve sıcaklığa karşı hassastır. Ozon, atık suda oksidatif radikaller üretmektedir bu durum kirleticilerin kimyasal olarak parçalanmasına sebep olmaktadır [60].

Fenton reaksiyonu, boyar madde içeren atıksuyun, demir katalizörü ve hidrojen peroksit kombinasyonu olan Fenton reaktifi (H_2O_2 -Fe(II)) kullanılarak giderilmesi esasına dayanmaktadır. Fenton reaktifi, suda çözünebilen ve çözünebilir olmayan boyar maddelerin arıtılmasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Ancak küp ve dispers boyalar gibi boyalar fenton reaktifine karşı direnç göstermektedir. Fenton reaktifi, biyolojik arıtma ile giderilemeyen veya canlı organizmalar için toksik olan atık suların arıtımında uygun bir kimyasal yöntemdir [62].

Fotokimyasal yöntem hidrojen peroksit varlığında ultraviyole ışık ile boya molekülerini karbondioksit ve suya parçalanması esasına dayanmaktadır. Bu poseste ultrasviyole ışık hidroksil radikallerinin oluşumunu aktive etmektedir. Fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda, halojenürler, metaller, inorganik asitler, organik aldehitler ve organik asitler gibi ek yan ürünler oluşabilmektedir. Boyar madde içeren atık suyun fotokimyasal arıtımında, kokuda azalma ve atık çamurun oluşmaması başlıca avantajlarındandır [62].

3.5.3 Biyolojik Arıtma Yöntemi

Boyar maddelerin giderim yöntemlerinde fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar biyolojik arıtma tekniklerine kıyasla daha maliyetlidir. Bu yaklaşımlarda atık arıtımı sırasında çamur oluşması ve bu çamur kütlesinin bertarafı, zararlı yan ürünlerin oluşması alternatif yöntem olarak biyolojik arıtım yöntemlerinin çevre ve bütçe dostu bir alternatif olduğunu açıkça göstermektedir. Biyolojik arıtma yöntemlerinin fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleriyle kombine kullanılması mümkündür. Biyolojik arıtma; Enzim, bitki, maya, bakteri, yosun ve mantar destekli olabilmektedir.

Boyar maddelerin giderimi iki temel adımdan oluşur: ilki azo bağları anaerobik koşullar altında kırılarak aminler üretilmesini, ikincisi, aromatik aminler aerobik koşullarda daha küçük toksik olmayan moleküllere parçalanmasını kapsamaktadır.

Mikroorganizmalar ve bitkiler, boyaların anaerobik, aerobik ve ardışık anaerobik-aerobik arıtımında kullanılmıştır. Boyaların ve aromatik aminlerin arıtımında, azoredüktaz, lakkaz, peroksidaz ve ekzoenzimler gibi enzimlerin büyük fayda sağladığı kanıtlanmıştır. Lakkaz, çok sayıda aromatik amini parçalama konusunda daha büyük bir yeteneğe sahiptir.

Mikrobiyal arıtmada, boyalar ve aromatik aminler bakteri ve mantarların yardımıyla parçalanmaktadır. Atıksudan boyar madde gideriminde bakteri, maya, filamentli mantar ve alg biyokütlesi kullanılabilmektedir.

Bakteriyel arıtma ile aerobik veya anaerobik giderim gerçekleşebilmektedir. Bakterilerin hücre duvarı bileşenleri, azo boya ile güçlü bağlantılar oluşturan yüklü gruplardan oluşmaktadır. Bozunma hızı nispeten yüksek olan bakteriyel arıtma ile geniş bir boyar madde çeşitliliği için uygundur, ucuzdur, çevreye zararsızdır ve nispeten az çamur oluşturmaktadır.

Mantarlar, fenolik veya fenolik olmayan, suda çözünen veya çözünmeyen birçok boyayı oksitleyebilmektedirler. Mantarlar, lakkazlar, redüktazlar ve peroksidazlar tarafından biyosorpsiyon ve biyolojik bozunma ile renk giderimin sağlamaktadırlar.

Yosunlar, azo boyalarının ve aromatik aminlerin uzaklaştırılmasında oldukça değerli bir yere sahiptir. Algler, azo boyalarının giderilmesinde; alg biyokütlesi üretmek için kromoforların asimilasyonu, renkli moleküllerin renksiz olanlara dönüşümü sırasında CO_2 ve H_2O üretimi ve kromoforların alg biyokütlesi tarafından adsorpsiyonunu kapsayan üç farklı mekanizmayı kullanmaktadır. Alg hücreleri, zarla çevrili hücre organelleri ve genetik materyali depolayan bir çekirdeğe sahip gelişmiş bir yapıya sahiptir [63].

4
ADSORPSİYON

Su arıtma endüstrisinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yaklaşımlar bulunmaktadır, bu yaklaşımlar bölüm 3'te detaylıca aktarılmıştır. Bu temel yöntemler her ne kadar umut verici olsa dahi, maliyet, tehlikeli yan ürün oluşumu ve yüksek enerji sarfiyatı bu proseslerin sürdürülebilirliğini sınırlandırmaktadır. Adsorpsiyon; ekonomik, uygulama kolaylığı, yüksek verim, çevreci oluşu gibi pozitif özellikleri sebebiyle son yıllarda araştırmaların üzerinde yoğunlaştığı fizikokimyasal bir yaklaşımdır. IUPAC adsorpsiyonu "yoğunlaşmış bir gaz veya sıvının arayüzünde yüzey kuvvetlerinin etkisiyle bir maddenin konsantrasyonunun artması" olarak tanımlamaktadır [64].

4.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorban ile kirletici madde arasında oluşan bağ türlerine göre fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç ana kategoriye ayrılır.

4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu, kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı gerçekleşen, genellikle multilayer (çok katmanlı), zayıf etkileşimler sebebiyle adsorplanan maddenin kolaylıkla yüzeyden desorbe edilebildiği geri dönüşümlü proseslerden oluşmaktadır [65]. 10 kcal/mol'den daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olan fiziksel adsorpsiyon prosesi, aktivasyon enerjisi gerektirmeyen veya çok düşük aktivasyon enerjisine sahip ve sıcaklık arttıkça azalan ekzotermik bir adsorpsiyon türüdür [66].

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorban ile kirletici maddedeki fonksiyonel gruplar arasında elektron alışverişi ya da paylaşımının olduğu daha kuvvetli bağların etkili olduğu adsorpsiyon türüdür [67]. Genellikle tek yönlü ve monolayer (tek tabakalı) gerçekleşen bu süreç aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla desteklenen bir proses olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi

artmaktadır. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonun aksine 40 kcal/mol'den daha yüksektir [66].

4.1.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon zıt elektrik yüklerine sahip adsorban yüzeyi ile kirletici arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgeler tutunması esasına dayanır. Yük yoğunluğu yüksek olan iyonlar genellikle daha iyi adsorbe olmaktadır. Eş yüklü iyonlarda ise iyon çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorbe edilir [66, 67].

4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar arasında çözeltinin pH değeri, sıcaklık, adsorbanın yüzey alanı, başlangıç adsorbat derişimi, temas süresi, çözücünün özellikleri, çözünen maddenin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri sayılabilir. Bu parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkilerinin anlaşılması, proses koşullarının optimize edilmesini sağlar ve böylece adsorpsiyon verimi önemli ölçüde artırılabilir.

- **Adsorbanın yüzey alanı:** Adsorpsiyon, bir yüzey olayıdır, bu nedenle adsorbanın yüzey alanıyla adsorpsiyon prosesinin verimi doğrudan ilişkilidir. İnce ve gözenekli yapıdaki adsorban malzemelerde, birim kütle başına düşen aktif yüzey alanı daha fazladır. Bu durum, daha fazla adsorbat molekülünün yüzeye tutunmasına olanak sağlar.
- **Adsorbatın çözünürlüğü:** Bir çözücü içerisinde tamamen çözünebilen adsorbatın çözücüyle olan afinitesinin yüksek olduğu yorumlanmaktadır. Bu nedenle çözünürlüğü yüksek olan adsorbatların adsorban yüzeyine bağlanma eğilimi düşer. Dolayısıyla adsorbatın çözünürlüğü ile adsorpsiyon prosesinin arasında ters orantılı bir ilişki vardır.
- **Başlangıç adsorbat konsantrasyonu:** Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu çözelti ile adsorban madde arasında konsantrasyon gradyanı oluşturmaktadır. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında çözünen molekül sayısının az, dolayısıyla adsorban yüzeyine tutunma oranı düşüktür. Tam tersi yüksek başlangıç konsantrasyonlarında bu oran oldukça yüksektir, adsorban üzerinde aktif adsorpsiyon bölgeleri azalmaktadır.

Başlangıç konsantrasyonun artması adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır.

- **Çözelti pH'ı:** Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon proseslerinde kritik bir role sahiptir. Çözeltide bulunan H^+ ve OH^- iyonları adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler üzerindeki fonksiyonel grupların ayrışmasına böylece adsorpsiyon sürecinde reaksiyon kinetiği ve denge özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır. Asidik ortamda çoğunlukta olan H^+ iyonlarının varlığı ile adsorbanın anyonları adsorpladığı, bazik ortamlarda OH^- iyonlarının çoğunlukta olmasıyla katyonları adsorpladığı bildirilmektedir.
- **Sıcaklık:** Genellikle adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Bu sebeple artan sıcaklık değerleri için adsorbatın çözünürlüğünün artması adsorpsiyon prosesinin verimini düşürmektedir.
- **Adsorban dozu:** Adsorpsiyon prosesinde, ilgili tüm parametrelerin sabit, adsorban dozunun ise kademeli olarak arttırıldığında, adsorpsiyonun veriminin artması ardından adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması sebebiyle azalması beklenmektedir.
- **Temas süresi:** Adsorpsiyon prosesinin verimi, dengeye ulaşıncaya dek geçen sürede hızlıca artar. Prosesin dengeye gelmesiyle birlikte adsorpsiyon verimi sabit kalmaktadır [68].

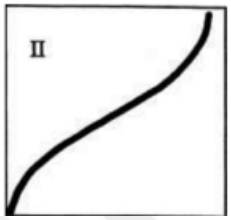
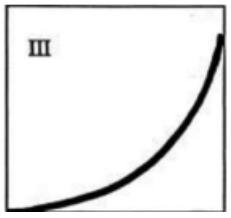
4.3 Adsorpsiyon İzotermi

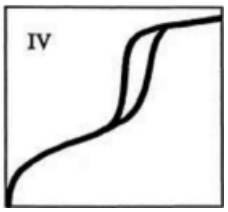
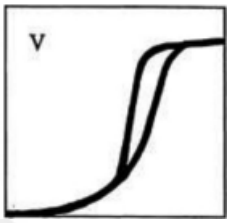
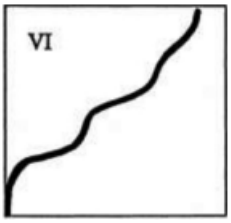
Adsorpsiyon izotermleri, belirli bir sıcaklıkta ve sabit koşullar altında adsorbanın yüzeyine tutunan madde miktarının, çözeltinin konsantrasyonuna veya basınca bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren grafiksel modellerdir. Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon süreçlerinin kinetiğini ve denge özelliklerini anlamada önemli bir araç olarak kabul edilir [69].

4.3.1 İzoterm Tipleri ve Sınıflandırılması

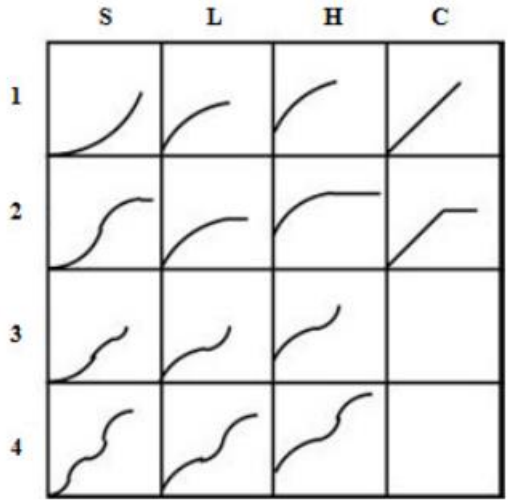
IUPAC'a göre, adsorpsiyon izotermleri, adsorbat ile adsorbanın etkileşiminin karakteristikleriyle ilişkili olarak, izoterm eğrilerinin şekline göre altı ana tipe ayrılmaktadır. Çizilen temsili grafiklerde yatay eksen relatif basıncı gösterirken, dikey eksen adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

Tablo 4. 1 IUPAC'a göre adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması [69]

İzoterm Tipi	Tanım	Grafik
Tip I	Gözenek boyutunun mikro boyutlarda olduğu adsorbanların, tek tabakalı adsorpsiyonlarını karakterize edildiği modeldir. Adsorplanan madde miktarı basınçla sürekli olarak artar ve doyma basıncında dengeye gelmektedir. Bu model Langmuir denklemiyle tanımlanabilmektedir.	
Tip II	Geniş gözenekli ya da gözeneksiz malzemelerde gözlemlenen ve adsorpsiyonun tek katmanlı adsorpsiyonla başlamasının ardından çok katmanlı adsorpsiyonla devam edip tamamlandığı bir modeldir. Bu izotermde, adsorpsiyonun başlangıcında adsorpsiyonun tek katmanlıdan çok katmanlıya geçtiği basınç seviyesini gösterir bir dönüm noktası bulunmaktadır. Sadece 50 nm'den büyük gözenek çapına sahip katılarda gözlemlenmektedir.	
Tip III	Bu izoterm modeli, adsorbat-adsorbat etkileşiminin adsorbat-sorbent etkileşimine göre daha büyük olduğu durumlarda ortaya çıkar.	

Tip IV	Bu izoterm modeli genellikle mezo gözenekli yüzeylerde, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde belirgin, gazın gözeneklerdeki sıvı faza dönüşümü ve bu fazın desorpsiyon sırasında geri dönüşü arasındaki farkları yansıtan, histersiz loop'u sergileyen ve kapiler yoğunlaşma ve buharlaşma süreçlerinin başladığı ve bittiği basınç seviyelerini gösteren iki dönüm noktasına sahiptir.	
Tip V	Mezo gözenekli adsorbanın varlığını bildiren bu tip izoterm modeli, adsorpsiyonun belirli bir basınç noktasında ani bir artış gösterdiği ve bu noktada kapiler yoğuşma gibi bir faz değişiminin gerçekleştiğini bildirmektedir.	
Tip VI	Düşük sıcaklıkta daha belirginleşen katmanlı adsorpsiyon süreçlerini temsil eder.	

Giles adsorpsiyon izotermlerini başlangıç eğim ve eğriliklerine göre sınıflandırmıştır. S (Sigmoidal), L (Langmuir), H (yüksek afiniteli) ve C (sabit dağılım) olmak üzere dört tip izoterm mevcuttur. Derişimin yüksek olduğu durumlarda alt sınıflardan da bahsedilir. Her bir izoterm tipi adsorpsiyon prosesinin farklı dinamiklerini ve adsorban yüzeyinin yapısı ile adsorban arasındaki etkileşim mekanizmalarını yansıtır [70-72].



Şekil 4. 1 Giles izoterm tiplerinin sınıflandırılması [72]

S, L ve H tipleri çözücünün ve çözünen maddelerin desorpsiyon süreçlerinin enerji bariyerlerinin yani aktivasyon enerjisindeki farklılıkların adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin türüne ve gücüyle ilişkili olarak değiştiğini vurgular [70].

S tipi izoterm modeli adsorpsiyonun konsantrasyon ile bağımlılığını, adsorban-adsorbat etkileşiminin güçlü olduğu adsorpsiyonun kooperatif adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Genellikle, S izotermleri düşük konsantrasyonlarda içbükey bir şekle sahipken H ve L izotermleri dışbükey bir şekle sahiptir. H izotermleri düşük konsantrasyonlarda yavaş bir artış gösterir ardından hızlanır ve doygunluğa ulaşır. Bu H izotermlerinin adsorpsiyon ilgisinin azalan konsantrasyonla arttığını göstermektedir. L izotermleri ise düşük konsantrasyonlarda hızla artar ve doygunluğa ulaşır. C izotermleri, düz bir çizgi olarak ifade edilen sabit bir sorpsiyon afinitesi ile tanımlanır [71].

4.3.2 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Aşağıda bahsi geçen tüm izoterm modellerinde q_e adsorpsiyonun denge adsorpsiyon kapasitesini, C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu tez çalışmasında en yaygın kullanılan Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin ve Sips izoterm modelleri incelenmiştir.

4.3.2.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, literatürde önerilen ilk adsorpsiyon izoterm modellerindendir. Adsorbat-adsorban etkileşimlerini ideal kabul eden bu model, homojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerinin incelenmesinde kullanılmaktadır ve adsorpsiyon yüzeyindeki tüm moleküllerin eşit enerjili aktif merkezlerde bağlandığını ve her molekülün sabit bir entalpi ile belirli bir sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğunu varsayar [69]. Bu model, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin geri döndürülebilir olduğunu kabul eder [73]. Ayrıca Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon tabakasının kalınlığının tek tabakalı olduğunu varsayan ampirik bir izoterm modeli olarak kabul edilir. Langmuir teorisine dayanarak, mesafenin artması ile moleküller arası çekici kuvvetlerin hızla azalması arasında bir ilişki vardır. Langmuir izotermini tanımlayan model denklemi aşağıda verilmiştir [74].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4.1}$$

Eşitlik 4.1'de q_m (mg/g), Langmuir izoterminin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_L (L/mg) Langmuir izoterm sabitini ifade etmektedir. Model denklemin doğrusallaştırılmış formu Eşitlik 4.2'de ki gibidir [74].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)\frac{1}{C_e} \tag{4.2}$$

Doğrusallaştırılmış denklem yardımıyla $1/C_e$'ye karşılık çizilen $1/q_e$'nin grafiğinin kesim noktasıyla q_m, eğiminde ise K_L değerlerinin hesaplanması mümkündür [69].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{4.3}$$

Langmuir adsorpsiyon izoterminin önemli özelliklerini açıklamaya yardımcı bir parametre olarak, Webber ve Chakravorti R_L boyutsuz faktörünü tanımlamışlardır [75]. R_L değeri 1'den büyük ise adsorpsiyon için uygun olmadığını, 1'e eşit ise doğrusal olduğunu, 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon için uygun olduğunu, sıfıra eşit ise tersinmez olduğunu ifade etmektedir [73].

4.3.2.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi çok katmanlı, heterojen yüzey üzerinde uygulanabilen, ideal olmayan ve geri dönüşlü adsorpsiyonu tanımlayan, bilinen en eski izoterm modelidir. Farklı çözelti derişimlerinde, belirli bir adsorban kütlesine karşılık gelen adsorbat miktarının sabit kalmadığı gözlemlenmektedir. Freundlich izotermine göre, adsorplanan toplam madde miktarı, yüzeyde farklı bağ enerjilerine sahip alanlara gerçekleşen adsorpsiyonların bütünsel etkisinden oluşmaktadır. Bu model yüksek bağlanma enerjisine sahip bölgelerin öncelikli olarak adsorbat tarafından tutulduğunu, devamında daha düşük enerjili bölgelerin tutulduğunu ve nihayetinde adsorpsiyon enerjisinin giderek azalan bir eğilim gösterdiğini öne sürmektedir [73]. Freundlich izotermini tanımlayan model denklemi Eşitlik 4.4'te verilmiştir [76].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{4.4}$$

Eşitlik 4.4'te K_F ((mg/g)(L/mg)$^{1/n}$) adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir**.** Model denklemin doğrusallaştırılmış formu Eşitlik 4.5'teki gibidir [76].

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \tag{4.5}$$

Eşitlik 4.5'e göre $\log C_e$'ye karşılık çizilen $\log q_e$'nin grafiğinin kesim noktası K_f'yi, eğimi ise n değerini verir. Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden n değerinin 1'e eşit ise proses doğrusal, 1 ile 10 arasındaki değerler için adsorpsiyonun elverişli ve adsorbanın uygun olduğunu gösterir. Bu bağlamda 1/n değerinin 0 ile 1 arasında olması yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyonun yatkınlığını ifade etmektedir. "n" değerinin sıfırdan küçük olması, adsorbanın oldukça heterojen olduğunu kooperatif adsorpsiyonla karakterize edilen kimyasal adsorpsiyon sürecini gösterir [73].

4.3.2.3 Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

D-R izotermi, mikro boyutlardaki gözenek hacminin dolmasıyla, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon serbest entalpisinin ilişkili olduğunu varsaymaktadır [77]. Bu izoterm modeli, Polonyi teorisine ve adsorban yüzeyindeki enerji dağılımının Gauss enerji dağılımını izlediği varsayımıyla oluşturulmuştur [78]. D-R izotermini tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir [79].

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR}\varepsilon^2) \tag{4.6}$$

$$\varepsilon = RT\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (4.7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (4.8)$$

Yukarıdaki eşitliklerde, R gaz sabitini (8,314 J/molK), q_m adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), T mutlak sıcaklığı (K), K_{DR} izoterm sabitini, Ɛ Polonyi potansiyelini, E (kJ/mol) ise ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade etmektedir. Model denklemin doğrusallaştırılmış formu Eşitlik 4.9'ta ki gibidir [79].

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (4.9)$$

D-R izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinin fiziksel, kimyasal ya da iyon değişimiyle gerçekleştiğinin saptanmasına ışık tutmaktadır. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel, 8 ile 16 kJ/mol arasında bir değer olması iyon değişimi, 16 kJ/mol'den büyük olması ise adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. $\ln q_e$'ye karşı ε^2'ye ait çizilen grafiğin eğimi, K_{DR} izoterm sabitini, kesim noktası ise, qm adsorpsiyon kapasitesini vermektedir [73].

4.3.2.4 Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı bir mekanizma ile gerçekleştiğini varsayar. Bu modele göre, adsorpsiyon sırasında oluşan ısının, adsorban-adsorbat etkileşimlerine bağlı olarak yüzey boyunca doğrusal olarak azaldığı kabul edilir. Ayrıca, bağlanma enerjilerinin yüzeyde düzenli bir şekilde dağıldığı ve maksimum bağlanma enerjisine kadar bu düzenin korunduğu öngörülmektedir [80]. Temkin izotermini tanımlayan model denklemi Eşitlik 4.10'ta verilmiştir [81].

$$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln K_T C_e \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.10'ta K_T denge bağlanma sabitini (L/g), R gaz sabitini (8,314 J/molK), T mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Model denklemin doğrusallaştırılmış formu Eşitlik 4.11'de ki gibidir [81].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (4.11)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.12)$$

RT/b ifadesi, Temkin izoterm sabiti BT'ye eşittir [81]. $\ln C_e$'ye karşı çizilen q_e grafiğinin eğimi, B_T izoterm sabitini, kesim noktası ise, K_T bağlanma denge sabitinin hesaplanmasını sağlamaktadır [73].

4.3.2.5 Sips İzoterm Modeli

Sips izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin birleşimiyle oluşturulmuş bir model olup, özellikle heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerinin tanımlanmasında etkili bir yaklaşım sunmaktadır. Freundlich modelinin yüksek adsorbat konsantrasyonlarında karşılaştığı sınırlamalar, bu hibrit model aracılığıyla ciddi ölçüde aşılabilmektedir. Sips modeli, düşük adsorbat konsantrasyonlarında çok katmanlı adsorpsiyonu ifade eden Freundlich izotermine yaklaşırken, yüksek konsantrasyonlarda ise tek katmanlı adsorpsiyonu tanımlayan Langmuir modeline indirgenmektedir. Bu özellik sayesinde, model geniş bir konsantrasyon aralığında geçerli ve güvenilir sonuçlar sunar. Modelin parametreleri, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve başlangıç konsantrasyonu gibi deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Ayrıca, izoterm sabitleri kullanılan analiz yöntemine (doğrusal ya da doğrusal olmayan regresyon) göre farklılık gösterebilmektedir [82]. Sips izotermini tanımlayan model denklemi aşağıda verilmiştir [83].

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (4.13)$$

Bu ifadede q_{ms} (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_s ve n_s (L/g) ise Sips sabitleridir. Sips izoterm modelinde $n_s = 1$ için adsorpsiyon Langmuir modeline uyumlu, düşük adsorbat konsantrasyonlarında ise Freundlich izoterm modeline uyumlu olmaktadır. Bu izoterm modeli düşük adsorbat konsantrasyonları için Henry yasasını karşılamamaktadır.

4.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon süreçlerinin performansının değerlendirilmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması açısından büyük önem taşır. Kinetik analizler, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimlerin zamanla nasıl değiştiğini ortaya koyar ve sistemin dengeye ulaşması için gereken temas süresini belirlemeye yardımcı olur. Literatürde, adsorpsiyon süreçlerini modellemek amacıyla çeşitli kinetik modeller önerilmiştir. En yaygın kullanılan kinetik modeller, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partiküler arası difüzyon modelleridir.

4.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli katı-sıvı adsorpsiyon sistemi için en yaygın kullanılan kinetik modeldir. İlk olarak da Sven Yngve Dennis Lagergren tarafından 1898 yılında önerilen bu model Lagergren modeli olarakta bilinmektedir. Aşağıdaki model denklemi ile açıklanmaktadır [84].

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_1 \times (q_e - q_t) \tag{4.14}$$

Eşitlik 4.14, denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi ile t anındaki adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğunu varsayar. Ayrıca, akışkan fazda dengede adsorplanan madde miktarı, adsorban yüzeyinde tutulan türlerin ortalama konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu arasındaki farkla ifade edilebilir. Eşitlik 4.14, qt =0'dan t =0'a ve qt = qt'den t = t'ye, sınır koşulları için çözülerek, eşitlik 4.15'te belirtilen lineerleştirilmiş ifade elde edilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.15}$$

Eşitlik 4.14 ve Eşitlik 4.15'te q_e, denge anında adsorbat miktarını (mg/g), q_t t anında adsorban içindeki adsorbat miktarını (mg/g), k_1 birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) ve t (dk) temas süresini ifade etmektedir. $\ln(q_e-q_t)$'ye karşı zamanın grafiğinin eğimi yalancı birinci dereceden hız sabitinin hesaplanmasını sağlamaktadır [77].

4.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup, adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu öne sürmektedir [85]. Bu model, özellikle kimyasal adsorpsiyon

süreçlerini açıklamak için kullanılır ve adsorban yüzeyindeki boşlukların doldurulmasıyla ilişkili hızın zamanla nasıl değiştiğini gösterir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait denklem ise Eşitlik 4.16'ta verilmiştir [86].

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.16'da belirtilen k_2 yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (g/mg·dk) ifade etmektedir. Hız sabitinin adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve çalkalama hızı gibi deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermesi mümkündür [85]. Eşitlik 4.16 qt =0'dan t =0'a ve qt = qt'den t = t'ye, sınır koşulları için çözülerek, Eşitlik 4.17'de belitilen lineerleştirilmiş ifade elde edilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.17)$$

t/q_t'ye karşı zamanın grafiğinin eğiminden yalancı ikinci dereceden hız sabitinin hesaplanmasını sağlamaktadır [77].

4.4.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Adsorpsiyon prosesinin kinetiğini anlamlandırmak, hız değişimine ait akışı değerlendirerek hız kontrol eden, sınırlayıcı basamakları tanımlamak amacıyla partikül içi difüzyon modeli yaygın olarak kullanımı tercih edilen kinetik modeldir [68]. Gözenekli katıların adsorpsiyon süreci; adsorbatın adsorbanın yüzeyini çevrelediği dış difüzyon, adsorbanın partikül içi difüzyonu ve adsorban yüzeyindeki aktif lokasyonlar ile adsorbat molekülleri arasındaki kompleksleşme, çökelme gibi etkileşimler ile sonlanan bağlanma aşaması ile son bulmaktadır [77]. Partikül içi difüzyon modeli, literatürde ilk kez Weber ve Morris tarafından 1963 yılında aktif karbon üzerinde basit aromatik bileşiklerin adsorpsiyonunu kapsayan çalışmaları ile tanımlanmıştır. Çalışmalarında adsorbat konsantrasyonunun, temas süresinin karekökünün doğrusal bir fonksiyonu olduğunu ve eğiminin hız sabitine eşit olduğunu belirtmişlerdir ve eşitlik 4.18 ile ifade etmişlerdir [87].

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4.18)$$

Eşitlik 4.18'te k_i (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$) parçacık içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir. q_t (mg/g) ise t anında adsorbat ağırlığı başına adsorplanan çözünen madde

miktarıdır. q_t 'ye karşı çizilen $t^{1/2}$ grafiğinin eğimi k_i değerini vermektedir. Kesim noktası ise C değerini, adsorbat ile adsorban arasındaki film kalınlığını vermektedir [68].

4.4.4 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modeli, adsorpsiyon prosesinde kimyasal etkileşimlerin etkili olduğunu varsayar ve adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu esas alır [88]. Elovich modeline ait denklem Eşitlik 4.19'da verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \tag{4.19}$$

Eşitlikte belirtilen α, başlangıç adsorpsiyon hızını (mg/(g dak)) β (mg/g) ise desorpsiyon sabitini ifade etmektedir. Elovich kinetik mod

eli için lineerleştirilmiş denklem Eşitlik 4.20'deki gibidir [89].

$$q_t = \frac{1}{\beta}(\ln\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \tag{4.20}$$

q_t 'ye karşı çizilen lnt grafiğinin eğimi 1/β değerini vermektedir. Kesim noktası ise 1/β(lnαβ) değerini vermektedir [90].

4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon sürecinin termodinamik açıdan değerlendirilmesi, prosesin uygulanabilirliği ile kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi açısından önemli bir analiz aracıdır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, adsorpsiyon sürecine ait Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve aktivasyon enerjisi (Ea) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır.

- **Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG):** Gibbs serbest enerji değişimi, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini değerlendirmek için kullanılır. Negatif ΔG değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif ΔG değeri ise adsorpsiyon prosesinin

kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔG, Eşitlik 4.21 ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad (4.21)$$

Eşitlik 4.21'de T, mutlak sıcaklığı (K), ΔH entalpi değişimini, ΔS entropi değişimini ($kJ.mol^{-1}K^{-1}$) ve ΔG° Gibbs serbest enerji değişimini ($kJ.mol^{-1}K^{-1}$) ifade etmektedir [91].

- **Entalpi değişimi (ΔH):** Entalpi değişimi adsorpsiyon süreçlerinin doğasını ve mekanizması hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Sabit basınç altında sıcaklıkta meydana gelen değişikliğin kalorimetrik yöntemler yardımıyla ölçülmesi temeline dayanır. Van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanabilir [92].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.22)$$

Eşitlik 4.23'de; R, gaz sabitini (8.314 $Jmol^{-1}K^{-1}$) T, K cinsinden mutlak sıcaklığı, ΔS° Entropi değişimini ($kJmol^{-1}K^{-1}$) ve ΔH entalpi değişimini ifade etmektedir. K_d ise adsorbatın dağılım katsayısını ifade etmektedir. Aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır [93].

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.23)$$

Eşitlik 4.23'te q_e adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), Ce ise çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. Eşitlik 4.22'de Van't Hoff denkleminin doğrusal formuna göre $\ln K_d$'nin 1/T'ye göre grafiğinin doğru eğimi, ΔH değerini, kesim noktası ise ΔS değerini vermektedir. Negatif ΔH değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olarak gerçekleştiğini, pozitif ΔH değeri ise endotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir [91].

- **Entropi değişimi (ΔS):** Entropi değişimi, adsorbatın adsorbana olan ilgisinin önemli bir göstergesidir. Van't Hoff denkleminden hesaplanabilen entropi değişimi adsorban ve adsorbatta meydana gelen olası yapısal değişiklikler ile katı/sıvı arayüzeyindeki rastgeleliğin yorumlanmasına olanak sağlamaktadır. Negatif ΔS değeri adsorbat ile çözelti arayüzünde

rastgeleliğinin ve düzensizliğin azaldığını, pozitif ΔS değeri ise artan rastgeleliği ifade etmektedir [92].

- **Aktivasyon enerjisi (E_a):** Bir kimyasal reaksiyonu başlatmak için gerekli minimum enerji aktivasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır**.** Aktivasyon enerjisini Arrhenius denklemi ile hesaplanabilir.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \tag{4.24}$$

Bu denklemde; Ea, aktivasyon enerjisini (kJ/mol), k_0 Arrhenius faktörünü (g/mol dak), R gaz sabitini (J/mol K), T ise K cinsinden çözeleti sıcaklığını ifade etmektedir. Dikey y ekseni lnk, yatay x ekseni ise 1/T verilerine göre göre çizilen grafiğin eğimi, $-E_a/R$ değerini, kesim noktası ise $\ln k_0$ değerini vermektedir. Negatif hesaplanan E_a değeri düşük sıcaklığın adsorpsiyon prosesini desteklediğini ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Pozitif olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi ise artan sıcaklık ile aktive olacağını ifade etmektedir [92].

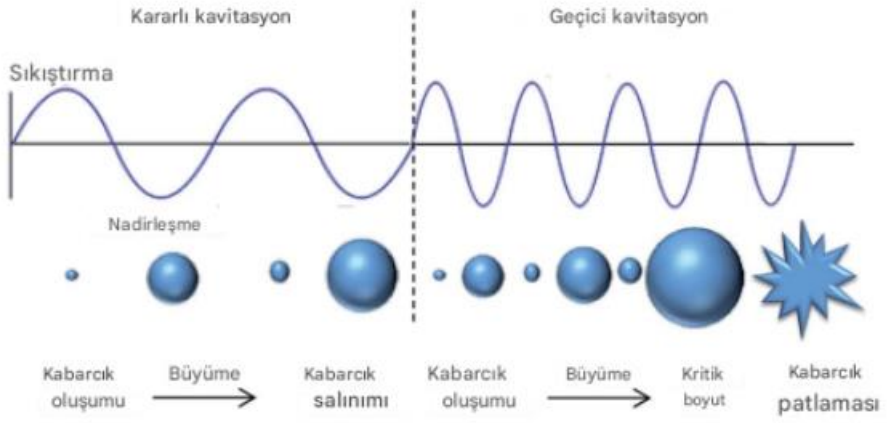
5
SONİKASYON

US ışınlama, doğrudan ultrasonik banyo yardımıyla ya da prob veya dönüştürücünün doğrudan reaktöre daldırılması suretiyle üretilebilmektedir. Ultrasonik banyo, en yaygın kullanılan en ekonomik sonikasyon kaynağıdır [94].

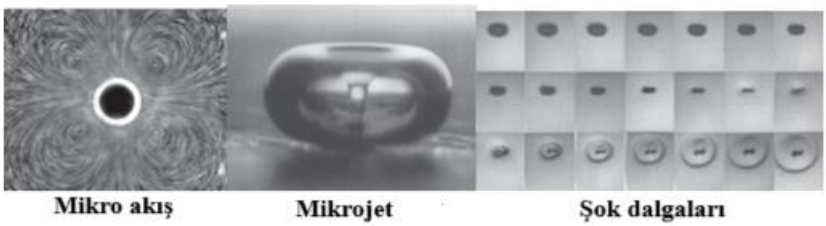
5.1 Ultrases ve Kavitasyon

İnsan kulağının işitebileceği frekans aralığı 20 Hz ile 20 kHz aralığıdır, 20 Hz'in altında olan ses dalgaları infrasound, 20 kHz'nin üzerindeki ses dalgaları ise ultrasonic (ultrases) olarak tanımlanmaktadır. İnfra ve ultrases dalgalarının kullanımı oldukça yaygındır, tıbbi tanılama ve teşhis süreçlerinde, su altı iletişimi, betonarme yapılarda yüzeysel olmayan çatlak ve hasarların tespitinde, su arıtım proseslerinde ve gıda ürünlerinin kalite kontrol süreçlerinde kullanılmaktadır.

Bir sıvı US ışınlanmaya maruz kaldığında US ses dalgaları çözeltideki kabarcık çekirdekleriyle etkileşime girerek kavitasyona sebep olmaktadır [95]. Akustik kavitasyon, US etkisindeki sıvıda, kısa zamanlı, bölgesel yüksek sıcaklık (5000 K) ve basınçta (1000 atm) noktaların üretildiği mikro boyutlardaki kabarcıkların oluşumunu, büyümesini ve ani çökmesini kapsayan fiziksel bir süreçtir [94]. Kavitasyon kabarcıkların çökmesi sıvı içerisinde, türbülans, mikro akış, mikro jetler, şok dalgaları gibi bir takım fiziksel etkilerin meydana gelmesine neden olmaktadır.



Şekil 5. 1 US ışınlanma sonucu oluşan kavitasyon etkisi [96]



Şekil 5. 2 Akustik kavitasyon sırasında oluşan mikro akış, mikro jet ve şok dalgaları [95]

Sıvı içerisinde meydana gelen kabarcık salınımları, kabarcığın çevresinde kuvvetli mikro akış oluşturabilir. Ultrasonik ışınım sonucunda oluşan kabarcıkların çökmesi ile şok dalgaları üretilebilmektedir, bu durum sıvı içerisindeki kimyasal reaksiyonları ve parçacıkların çarpışmasını arttırarak kütle transferinin artmasına neden olmaktadır. Asimetrik çöken kavitasyon kabarcığı, 200 m/s hızında sıvı jeti üretebilmektedir. Oluşan sıvı jetleri katalitik parçacıkların gözenekliliğini arttırarak katalitik aktivitesinin artmasına neden olmaktadır [95].

Kavitasyona etki eden parametreler, frekans, çözücü viskozitesi, çözücü yüzey gerilimi, çözücü buhar basıncı, sıcaklık, dış basınç ve yoğunluktur [97].

5.2 Ultrasonik Ses Dalgalarıyla Atık Su Arıtımı

US ses dalgaları ile atıksu arıtımı US ses dalgalarının sulu çözeltide oluşturduğu kavitasyon etkisi ile fizikokimyasal yapısı değişen sıvının içerisinde radikal türlerinin oluşumuna ve oluşan radikallerin toksik ve organik bileşiklerin daha stabil ve çevreye daha az zarar veren CO_2, N_2, NO_3, COOH gibi son ürünlere dönüştürmesine dayanmaktadır [98]. Kavitasyon kabarcıklarının patlaması ile oluşan etkinin adsorban yüzeyini çevreleyen arayüz filmlerinde kütle ve ısı transferini artırdığı bilinmektedir [99, 100].

US destekli adsorpsiyon proseslerinin konvansiyonel yönteme göre daha az adsorban dozu ile daha kısa sürede dengeye ulaşması US ışınımlı adsorpsiyon prosesini daha avantajlı hale getirmektedir [101]. Boyar maddelerin ultrases ışınımı ile giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonikasyon işleminin boyar madde giderimindeki pozitif etkisini açıkça ortaya koymaktadır [49, 50].

5.2.1 Reaktif Oksijen Türleri

Eşlenmemiş elektron içeren atomlar veya moleküller serbest radikaller olarak tanımlanır. Eşlenmemiş elektron bulunduran bu yapılar oldukça reaktif olup, kararsız yapılarından dolayı kararlı hâle geçebilmek için diğer bileşiklerle reaksiyona girme eğilimindedirler. Oksijen kaynaklı olan serbest radikaller reaktif oksijen türleri olarak adlandırılmaktadırlar. Süperoksit, hidroksil, peroksil, alkolsil, hidroperoksil ve lipid peroksil radikal olan reaktif oksijen türlerindendir. Hidrojen peroksit, hipokloröz asit, hipobromöz asit, singlet oksijen ve ozon oksidan olarak adlandırılan radikal olmayan reaktif oksijen türleridir.

- **Süperoksit radikali ($O_2^{\cdot-}$):** Oksijen molekülünün bir elektron kazanmasıyla süperoksit radikali oluşmaktadır. Radikal yapısına karşın reaktivitesi nispeten düşüktür.
- **Hidrojen peroksit (H_2O_2):** Serbest radikal olmayan hidrojen peroksit, süperoksit radikaline bir elektron eklenmesiyle ya da oksijen molekülüne eklenen iki elektron ile meydana gelebilmektedir. Hidrojen peroksit, geçiş metallerinin oksidasyonu ile, hidroksil (OH•) üretimine katkıda bulunarak reaktif oksijen türlerinin oluşumunu destekler.
- **Hidroksil radikali (OH•**): Hidroksil radikali Süperoksit radikalinin fenton reaksiyonu ürünüdür. Hidrojen peroksitin, geçiş metallerinin (Fe^{2+}, Cu^{+}, Zn, Mn, Cr, Co, Ni, Mo) varlığında indirgenmesiyle hidroksil radikali (OH•) oluşmaktadır [93].

5.2.2 Ultrasonik Ses Dalgalarının Etkisi

US ışınım sıvı içerisinde, kabarcıkların oluşmasını, büyümesini ve en sonunda patlayıcı bir şekilde çökmesine neden olmaktadır. US ışınımın bu etkisi kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Kavitasyonun neden olduğu ekstrem koşullar (yüksek sıcaklık, yüksek basınç) su moleküllerini parçalayarak serbest radikaller ve oksidanlar üretebilmektedir.

$$\text{US ışınım (Kavitasyon etkisi)} \rightarrow \text{ışık (sonolüminesans)} + \text{ısı (sıcak nokta)}$$

$$H_2O + \text{ısı (sıcak nokta)} \rightarrow OH\cdot + H\cdot \qquad (5.1)$$

Ve bazı ardışık reaksiyonlar meydana gelebilmektedir.

$$OH\cdot + H\cdot \rightarrow H_2O \quad (5.2)$$

$$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2 \quad (5.3)$$

$$H_2O_2 + H\cdot \rightarrow H_2O + OH\cdot \quad (5.4)$$

$$2\,OH\cdot \rightarrow H_2O + O\cdot \quad (5.5)$$

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot \quad (5.6)$$

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5.7)$$

Kavitasyonun etkisi ile oluşan sıcak noktalar, su moleküllerinin pirolizini hızlandırarak hidroksil radikalleri ($OH\cdot$) ve hidrojen radikalleri ($H\cdot$) oluşturabilmektedir. Eşitlik 5.1'de gösterilmiştir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), kabarcık-sıvı arayüzünde ya da çözelti içerisindeki hidroksil radikallerinin rekombinasyonuyla üretilebilmektedirler. $OH\cdot$, H_2O_2'nin $H\cdot$ reaksiyonuyla yenilenebilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalar, sonik sistemlerde heterojen katalizörlerin kullanımını US ışınımın oksitleyici gücünü artırabileceğini bildirmişlerdir [96].

Sonolüminesans, US kavitasyonun sebep olduğu ışık emisyonudur. Sonolüminesans, geniş bir spektruma yayılan ışık üretme yeteneği bilinen bir fenomendir [102]. Literatür sonolüminesansın mekanizmasını iki temel teori ile açıklayabilmektedir.

- Serbest radikalleri rekombinasyonu: US ışınımın sebep olduğu ekstrem koşullar altında oluşan serbest radikallerin rekombinasyonu sırasında açığa çıkan enerjinin yaymış olduğu ışık.
- Kemilüminesas teorisi: Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda yayılan ışık.

Sonolüminesans, fotokatalitik bozunma sürecine benzer şekilde geniş bir spektrumda ışık yayabilmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar, yarı iletken fotokatalizörlerin ultrasonik ışınlama ile birleştirilmesinin sonokatalitik bozunma verimliliğini artırmak için oldukça etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Sonokatalitik süreçlerde yarı iletkenlerin yüzeyinde elektron (e^-) ve hidrojen delik (h^+) çiftleri oluşur. Bu elektronlar, suda çözünmüş O_2 gibi elektron alıcılarıyla

reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalleri (O_2^-) oluşturabilir. Aynı zamanda, delikler hidroksil iyonları ve su ile etkileşime girerek hidroksil radikalleri (OH^-) meydana getirebilmektedir [103].

$$\text{Sonokatalizör} + \text{US ışınım} \rightarrow h^+ + e^- \quad (5.8)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2 \cdot^- \quad (5.9)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH \cdot + H^+ \quad (5.10)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH \cdot \quad (5.11)$$

Siyah çay fenolik bileşik içeriği ile oldukça zengin bir kimyasal yapıya sahiptir. Çayın yapısında bulunan polifenolik bileşikler önemli miktarda flavonoid içermektedir ve flavonoid türü olan flavanoller oksitlenmemiş kateşinlerden oluşmaktadır. Çayın yapısında bulunan kateşinler, flavonoidler ve tanenler farklı redoks potansiyellerine sahip önemli fenolik bileşiklerdir [104]. Fenolik yapılar reaktif oksijen gruplarının varlığında elektron kaybı ile kinon formuna dönüşürler. Fenolik yapıların kinon formuna dönüşümü, ROS varlığında gerçekleşen kompleks bir süreçtir ve bu dönüşüm boyar maddelerin gideriminde önemli bir rol oynar. Bu mekanizma, çeşitli çevresel süreçlerde elektron transferi ve redoks reaksiyonlarını kolaylaştırarak, kirleticilerin giderilmesine katkıda bulunur [105, 106].

Bu çalışmada kullanılan evsel çay atıklarının kimyasal içeriğinin aydınlatılması için yapılan FT-IR analizi ve analiz sonuçlarına ait bilgiler Bölüm 6.4.2'de ve Bölüm 7.1.2'de verilmiştir.

5.2.3 Radikal Yakalayıcı Ajanlar

Organik kirleticilerin olası bozunma mekanizmasında aktif rol alan radikallerin belirlenmesi için yapılan yakalama deneylerinin temel amacı, bu reaktif türlerin varlığını doğrulamaktır. Bu deneyler genellikle belirli tuzak moleküller veya radikal süpürücüler kullanılarak gerçekleştirilir. Radikal yakalama deneylerinde kullanımı sıklıkla tercih edilen radikal yakalayıcılar Tablo 5.1'de listelenmiştir.

Tablo 5. 1 Radikal yakalayıcı ajanlar [107-111]

Radikaller	Yakalayıcı Ajanlar
h^+	EDTA , EDTA-2Na, Amonyum oksalat
e^-	Potasyum dikromat, Benzoik asit, Gümüş nitrat
Süperoksit radikali ($\cdot O_2^-$)	Askorbik asit, 1-4, para-Benzokinon, Akrilamid
Hidroksil radikali ($OH\cdot$)	Etanol, Metanol, tert-Bütanol , İzopropil alkol, n-bütanol
Singlet oksijen ($^1O_2$)	Sodyum azit

Serbest radikalin belirlenmesinde; süperoksit anyonu ($\bullet O_2^-$) yakalamak için benzokinon, hidroksil radikalini ($\bullet OH$) yakalamak için izopropanol, tekli oksijeni ($^1O_2$) yakalamak için sodyum azit (NaN_3), değerlik bandı boşluğu radikalini (H● tüketici) yakalamak için etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) ve perhidroksil radikalini ($HO_2\bullet$) yakalamak için hidrokinon radikal yakalayıcı olarak kullanılmıştır.

5.3 Mikrodalga Kurutma

Mikrodalga ışıma, tüm elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi, bir elektrik alan ve bir manyetik alan bileşenlerine sahiptir. Işık hızında hareket eden mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radyo dalgaları ile kızılötesi ışınlar arasında yer alırlar. Frekans aralıkları 0,3 GHz ile 300 GHz arasında değişirken, dalga boyları 1 mm ile 1 m arasında olabilmekle birlikte birçok endüstriyel mikrodalga sistemi 900 GHz'de çalışırken ev tipi mikrodalga sistemleri 2,45 GHz'de çalışır. [112,113].

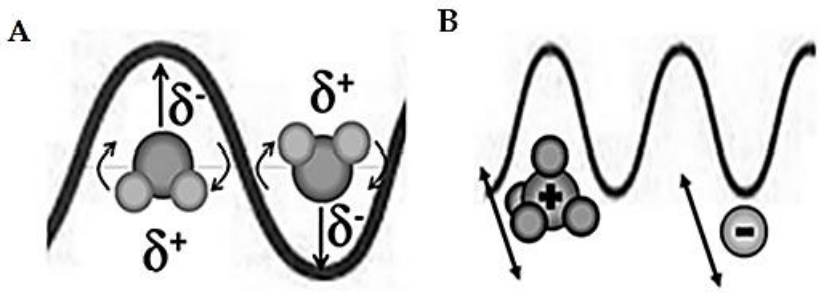
Mikrodalgalar, bir malzemedeki polar moleküller ve iyonlarla etkileşime girerek fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara neden olan hem termal hem de termal olmayan etkilere sebep olmaktadır [112].

Lignoselülozik biyokütle, tarım endüstrisinin sürdürülebilirlik açısından önemli bir yan ürünüdür. Lignoselülozik malzemeler, lignin ve hemiselülozun oluşturduğu matriks içerisinde düzenlenmiş selüloz fibrillerinden meydana gelir. Bu karmaşık yapı lignoselülozik atıkları bozunmaya karşı oldukça dirençli kılmaktadır [114, 115]. Selüloz, β-1,4-O-glikozit bağlarıyla birbirine bağlanan uzun, microfibril

zincirlerinden oluşan D-glikoz polimeridir. Hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleriyle bağlanmış bu yapı hidrolize dirençli, kristal ve enzimatik bozunmaya karşı duyarlı amorf bölgeler oluşmaktadır [114].

Mikrodalga fırınlar, iyonlaştırıcı olmayan elektromanyetik mikrodalgalar yaymaktadırlar. Mikrodalga ışınlar, atomların içerisine hızla dolan enerji sonucunda meydana gelen mikroskobik boyutlardaki patlamalar lignoselülozik yapılardaki dirençli yapıların bozulmasını kolaylaştırmaktadır.

Mikrodalga ışınlamalarının sebep olduğu yüksek ısı etkisi, lignoselülozik yapıdaki atom ve moleküllerin elektrik alan etkisiyle pozitif ve negatif yüklerin zıt yönlerde yer değiştirmesiyle oluşan dielektrik polarizasyonun sebep olduğu yoğun moleküler çarpışmaların etkisiyle selülozik yapının bozulmasına, böylece karmaşık yapıya sahip lignoselülozik yapıdaki lignin ve hemiselülozun ayrışmasını sağlamaktadır. Bu süreç, enzimlerin daha etkili çalışmasını sağlayarak biyokütlenin duyarlılığını arttırmaktadır [115].



Şekil 5. 3 Mikrodalga ısıtma mekanizması a. polar moleküllerin dipolar molekülere dönüşümü, b. iyonların iyonik tahrik mekanizması [116]

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

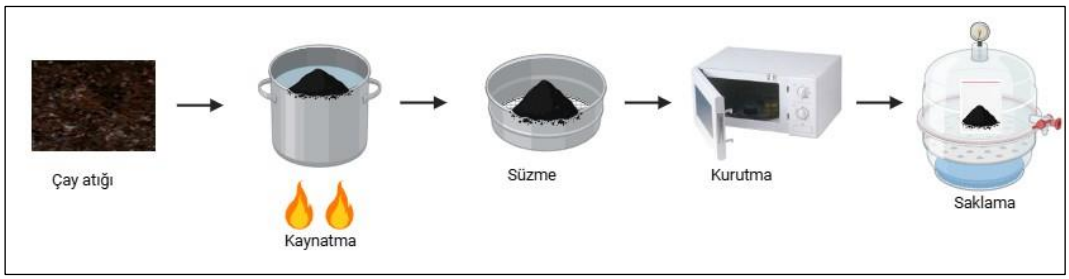
6.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada çeşitli oranlarda seyreltilmiş çözeltilerin hazırlanması için saf su kullanılmıştır. MM boyar maddesi Riedel-de Haën'den temin edilmiştir. Reaktif oksijen türlerinin rolünün incelendiği çalışmalarda kullanılan; p-Benzokinon (BQ) Merck firmasından, Hidrokinon (HQ), Sodyum azid (NaN_3) ve Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) Sigma-Aldrich firmasından, İzopropil alkol (IPA) Supelco firmasından temin edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan adsorban malzeme evsel siyah çay atığıdır. Çay atıkları evsel kullanım atığı olarak toplanmıştır.

pH ölçümü için pH 4.0, 7.0 ve 10.0'lık tampon çözeltileri kullanılarak kalibre edilmiş (WTW inoLab Multi 720) pH metre kullanılmıştır. Analizler süresince alınan tartımlar AND marka GR200 model hassas analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırmak için IKA marka RCT classic model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. US ışınımlı analizler, Weightlab marka WF-Ud6 model 40 kHz frekansında ve 80W ultrasonik güce sahip ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel adsorpsiyon analizleri Wiseshake marka SHO-2D model shakerda gerçekleştirilmiştir. Giriş ve çıkış konsantrasyonlarını belirlemek için Shimadzu marka, UV-2600 model Uv-Vis spektrofotometrik cihazı kullanılmıştır. Filtrasyon için adi süzgeç kağıdı kullanılmıştır.

6.2 Lignoselülozik Atık Kaynağı Çayın Hazırlanması

Kullanılmış evsel siyah çay atıkları, bir miktar sıcak suyla çayın yapısındaki kromofor gruplarının giderilmesi ve yapısındaki selüloz ve lignin bağlarının zayıflatılması amacıyla tekrar kaynatılmıştır. Ardından süzülerek sudan uzaklaştırılan çay atıkları mikrodalga yardımıyla kurutulmuştur. Kurutulmuş çay atıkları nem kontrolünü sağlamak amacıyla desikatörde saklanmıştır. Çayın hazırlanma prosedürü Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6. 1 Çayın hazırlanması prosedürü

6.3 Deneysel Yöntem

Mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atıkları ile MM boyar maddesinin adsorpsiyonu konvansiyonel ve US ışınımlı prosesleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Her iki proses için de pH (3-10), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-35 mg/L), adsorban dozu (0,01-0,05 g), temas süresi (15-120 dk) aralığındaki değerler için incelenmiştir. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın etkisi, 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC değerleri için incelenmiştir. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde karıştırma hızı sabit olup 150 rpm'dir. US ışınımlı adsorpsiyon prosesinde frekans sabit olup 40 kHz'dir.

Analizler 250 ml'lık erlenlere gerekli miktarlarda çayın tartılıp, ardından pH'ı 0.1N NaOH ve 0.1N HNO_3 çözeltileri yardımıyla ayarlanmış MM çözeltisinden her bir deney için 45 ml alınarak gerçekleştirilmiştir, 100 ml'lik çalışma hacminden geriye kalan 10 ml'lik kısım MM çözeltisinin giriş konsantrasyonunun belirlenmesi için tüplerde saklanmıştır. Reaksiyon süresinin sonucunda US banyo ve çalkalıyıcıdan alınan erlenler adi süzgeç kağıdı yardımıyla temiz erlenlere süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan çay atıkları oda sıcaklığında kuruduktan sonra kilitli poşetlerde enstrümental analizler için muhafaza edilmiştir. Erlenlerde kalan süzülmüş MM çözeltilerinin boyar madde çıkış konsantrasyonunu belirlemek için Uv-Vis spektrofotometrik cihazı kullanılmıştır. UV-Vis spektrometresi, Beer-Lambert yasasına göre çalışır. Beer-Lambert yasasına göre absorbans, çözeltinin konsantrasyon ve ışık yolu uzunluğu ile doğru orantılıdır.

$$\log\frac{I_0}{I} = A = \varepsilon . c . d \qquad (6.1)$$

Eşitlik 6.1'e göre, I numuneden geçen ışık şiddeti, I_0 başlangıç ışık şiddeti, ε molar absorpsiyon katsayısı, d ışık yolu, c ise konsantrasyonu ifade etmektedir [117, 118].

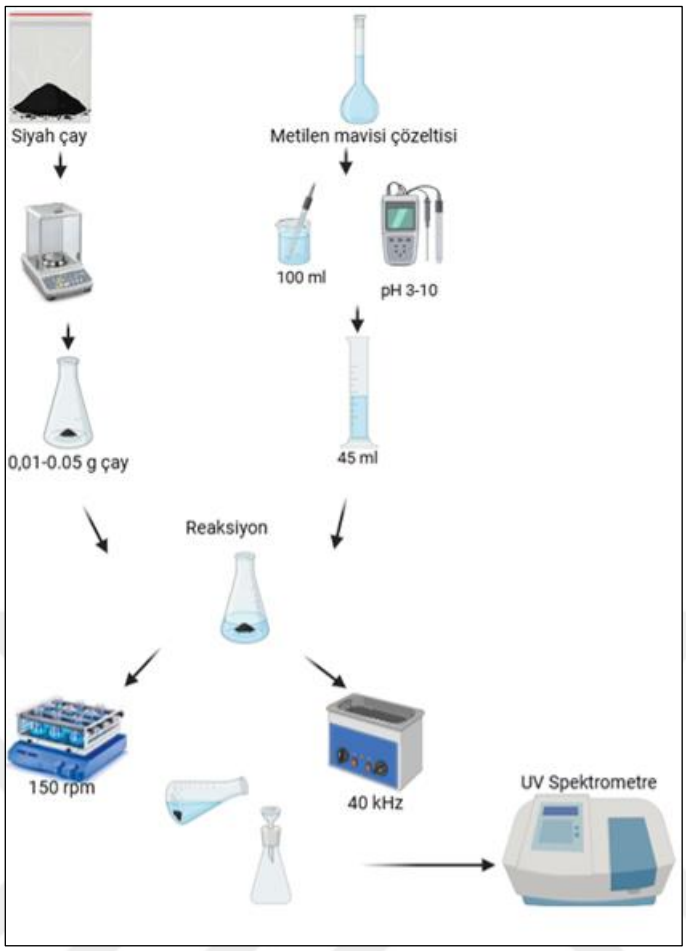
Yapılan analizler nihayetinde elde edilen veriler ile % adsorpsiyon verimi, denge ve belirli sürelerdeki adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (6.3)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.2, 6.3 ve 6.4'te, C_o başlangıç, C_e ise dengedeki MM konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi q_e, t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ise q_t ile ifade edilmektedir. V MM çözeltisinin hacmini (L), m ise adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.



Şekil 6. 2 MM'nin konvansiyonel ve sonikasyon yöntemi ile giderimine ait deneysel prosedür

6.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Lignoselülozik atık kaynağı çay; XRD, FTIR, FE-SEM, zeta potansiyeli ve pH titrasyonu analizleri ile karakterize edilmiştir. Analizler Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazlara ilişkin marka model bilgisi Tablo 6.1'de listelenmiştir.

Tablo 6. 1 Karakterizasyon çalışmaları kullanılan cihazlara ait marka ve model bilgileri

Analiz	Marka	Model
XRD	PANalytical X'Pert PRO	Malvern PANalytical Empyrean MultiCore
FTIR	Perkin Elmer	Spectrum 100
FE-SEM	Thermo Scientific	Apreo 2 S LoVac
Zeta Potansiyeli	Malvern	Nano ZS
pH Titrasyou	WTW pH metre	InoLab Multi 720

6.4.1 XRD

X- ışınımı kırınımı analizi, malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesi ve karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Her kristal faz, kendine özgü atomik yapılarına bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir şekilde kırmaktadır. Bu kırınım desenleri, her bir kristal faz için özgün olup, onu tanımlamaktadır. Adsorban malzemesi olan mikrodalga destekli kurutulmuş evsel çay atıkları analiz edilmiştir [119]

6.4.2 FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, numuneden kızılötesi ışığın geçirilerek farklı frekanslarda ne kadar ışığın emildiğini ölçme prensibine dayanır. FT-IR analizi sonucunda elde edilen veriler, malzemede bulunan bağlar ve fonksiyonel grupların tanımlanmasına olanak sağlayarak malzemedeki bileşenlerin tanımlanmasına yardımcı olmaktadır [120]. Çayın FTIR analizi, adsorpsiyon öncesi ve sonrası numuneleri ile oda sıcaklığında, 16 cm^{-1} çözünürlüğe sahip, 4000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} dalga boyları arasındaki değerler için ölçülmüştür.

6.4.3 FE-SEM

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) malzemenin yüzeyine ait yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılmaktadır. FE-SEM, genellikle tungsten sivri uçlu bir filaman kaynağından yayılan elektronların yüksek

elektrik alanıyla hızlandırılması böylece bu elektronların, örnek yüzeyini tararken, yayılan ikincil elektronlar yüzeyin detaylı yapısını ortaya çıkarması esasına dayanmaktadır [121].

6.4.4 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, partiküllerin yüzeyinde oluşan elektriksel alanın etkisiyle oluşan bir yüzey potansiyelidir. Zeta potansiyeli çay partiküllerinin birbirlerini çekme veya itme kuvvetlerini belirler [122].

6.4.3 pH Titrasyonu

Özellikle mikro boyutlardaki parçacıklı malzemelerin davranışsal özelliklerini belirlemede parçacık boyutu kadar parçacığın pH'a bağlı olarak yüzey yükünün değerlendirilmesi son derece önemlidir [123]. Parçacığın yüzeyinde negatif ve pozitif yüklerin eşit miktarda olduğu nokta olarak tanımlanan pH değerine sıfır yük noktası (PZC) denmektedir [124, 125]. PZC noktasına izoelektrik nokta denir, bu noktada parçacıklar bir elektrik alanına maruz kaldığında hareket etmemektedir [126]. Tuz ekleme yöntemi (pH titrasyonu), zeta potansiyeli yöntemi ve iyon adsorpsiyon yöntemi PZC değerini belirlemede kullanılan yöntemlerdir. pH titrasyonu en yaygın olan yöntemdir. Sıfır yük noktasının belirlenmesi eş iyonik derişime sahip çözeltilere farklı pH değerlerinde eş miktarlarda substrat eklenerek belirlenmiş pH aralıkları için çözeltilerin pH değerlerinin asit ve baz çözeltileri ile ayarlanması esasına dayanmaktadır [127].

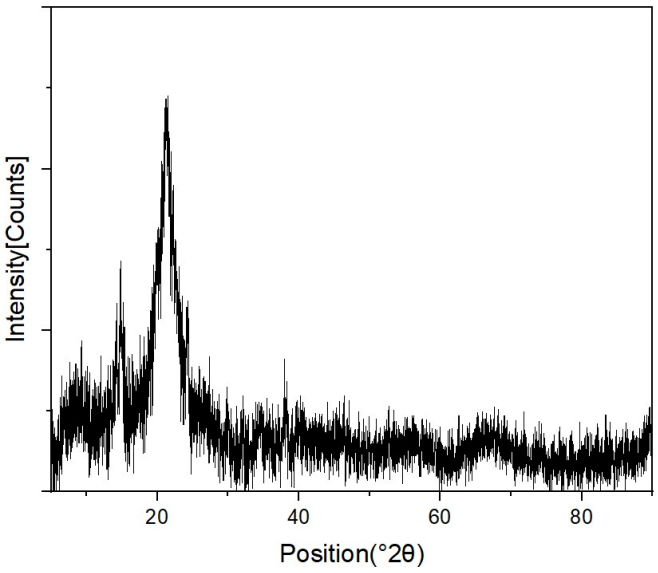
7
DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 . Lignoselülozik Atık Kaynağı Çayın Karakterizasyonu

Lignoselülozik atık kaynağı çayın yüzeyinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve çay ile MM arasındaki etkileşimlerin incelenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizlerde; MM metilen mavisi boyar maddesini, MC0 işlenmemiş ham siyah çay atığını, MC adsorpsiyon öncesi mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atığı, MC1 konvansiyonel adsorpsiyon sonrası siyah çay, MC2 US ışınımlı adsorpsiyon sonrası siyah çay atığını ifade etmektedir.

7.1.1 XRD Analizi

X-ışınımı analizi adsorban malzemenin kristal yapısının belirlenmesi ve karakterizasyonu için kullanılmıştır. Şekil 7.1'de mikrodalga destekli kurutulmuş evsel çay atıklarının (MC) XRD spekturumu verilmiştir.



Şekil 7. 1 MC XRD spektrumu

XRD spekturumunda meydana gelen kırınımlar 2θ° = 14.8305, 17.3542, 19.8918, 21.1884'tür. Bazal boşluk değeri Bragg's yasasına göre hesaplanmaktadır.

$$n\lambda = 2\,d\sin\theta \qquad (7.1)$$

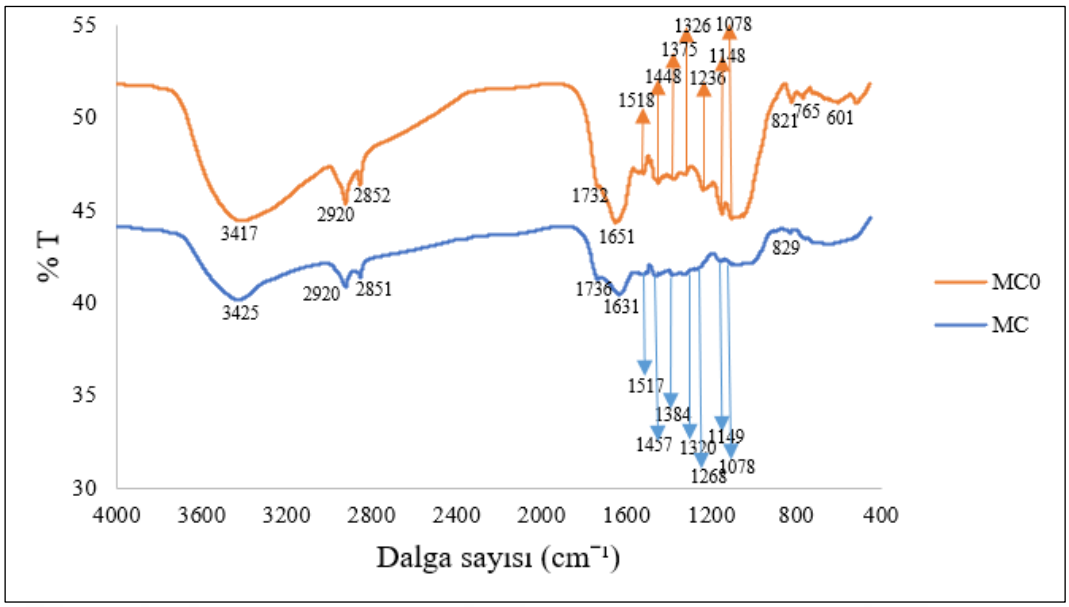
XRD analizine istinaden kırınımların gerçekleşmiş olduğu pik noktalarına ait hesaplanan bazal boşluklar Tablo 7.1'deki gibidir.

Tablo 7. 1 Ana piklere ait bazal boşluklar

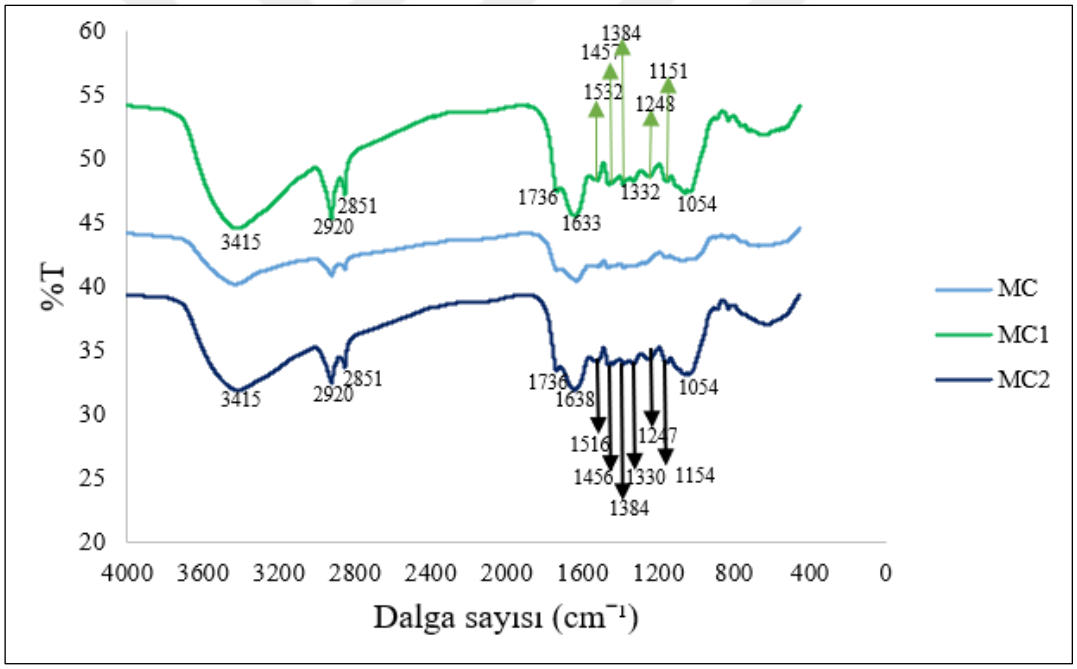
2Θ°	**Bazal boşluk**
14,8305	5,96856
17,3542	5,10586
19,8918	4,45986
21,1884	4,18978

7.1.2 FT-IR Analizi

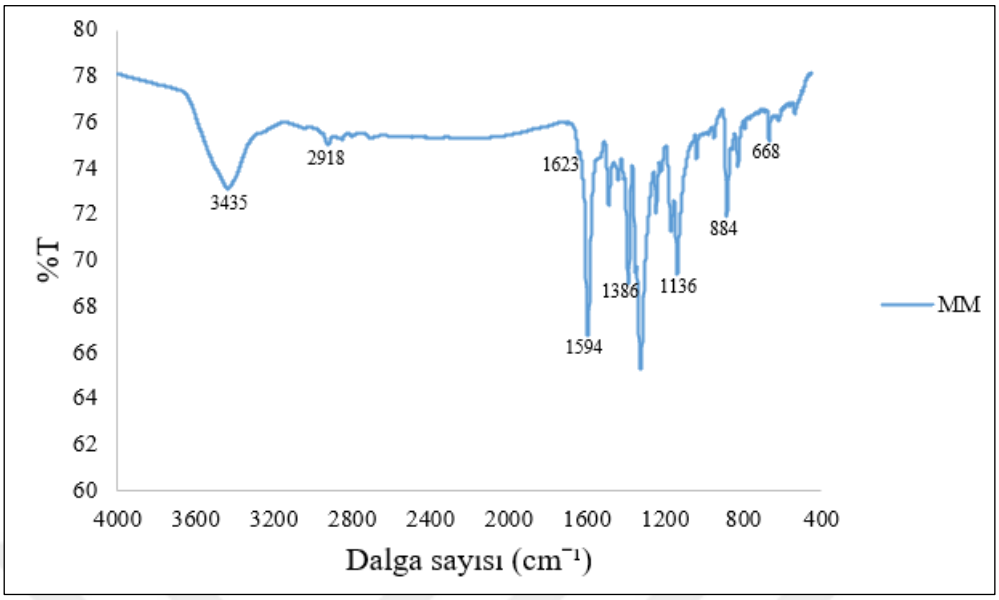
Lignoselülozik atık kaynağı çayın yüzeyinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve çay ile MM arasındaki fonksiyonel gruplarının etkileşimlerinin FTIR analizi yardımıyla incelenmiştir. Her iki proses içinde adsorbanın öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır. MC1 konvansiyonel adsorpsiyon sonrası, MC2 US ışınımlı adsorpsiyon sonrası adsorban malzemeyi, MC adsorpsiyon öncesi mikrodalga destekli kurutulmuş stok adsorban malzemeyi, MC0 işlenmemiş ham çayı, MM ise boyar maddeyi ifade etmektedir. (Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4)



Şekil 7. 2 MC0 ve MC'ye ait FTIR grafiği



Şekil 7. 3 MC, MC1 ve MC2'ye ait FTIR grafiği



Şekil 7. 4 MM FTIR grafiği

Tablo 7. 2 Siyah çay atığının temel fonksiyonel grupları

MC0	**MC**	**Fonksiyonel gruplar**
3417	3425	-OH
2920	2920	Alifatik C-H
2852	2851	Alifatik C-H
1732	1736	C=O gerilmesi
1651	1631	Aromatik C=C ve C=O:
1518	1517	Sekonder amin
1448	1457	Aromatik halkalardaki C-H alkanlar, C-C
1375	1384	C-H ve -CH_3 bükülmesi
1326	1320	C-O gerilmesi
1236	1268	–SO_3 gerilmesi/P=O:
1148	1149	C-O grupları
1078	1078	C=O gupları

MC0'a ait 3417 cm^{-1} bandında gözlemlenen geniş tepe polifenol ve kateşin yapılarında bulunan hidroksil gruplarına ait tipik güçlü hidrojen bağını gösteren -OH gruplarının gerilme titreşimini ifade etmektedir [128, 129, 130]. Bu tepe aynı zamanda tanenin yapısındaki fenolik –OH gerilmelerini bildirmektedir [50]. 2920–2852 cm^{-1}'de gözlemlenen bant, alifatik C–H gruplarını bildirmektedir [131] . Kafein yapısının üç metil grubu içermektedir bu piklerin varlığı çayın yapısındaki kafeinin varlığının bildirmektedir [132] . 1732 cm^{-1}'deki tepe çayın yapısındaki karbonil gruplarının yapısında bulunan C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır [133]. 1651 cm^{-1} ve 1518 cm^{-1} noktalarında gözlemlenen bantlar, çay polifenolleri, flavonoidler ve kateşinlerinde bulunan fenolik yapının karakteristiği olan aromatik halkalardaki C=C ve C=O gerilmesini ve -NH_2 grubuyla eşlenik C-O gerilmesini ifade etmektedir [130, 128, 133]. 1448 cm^{-1} aromatik halkalardaki C–H alkanlar ve C-C yapılarını bildirmektedir [134]. 1236 cm^{-1} ve 1078 cm^{-1}'deki pikler çay kateşinlerinde yaygın olarak bulunan fenolik ve eter gruplarının varlığını gösteren gerilme titreşimlerini bildirmektedir [130]. 1148 cm^{-1}'deki tepe fenollerin yapısında bulunan C-O bağlarını, 1078 cm^{-1}'deki bantlar alkolik grupların C=O gerilmesine karşılık gelir [133]. 950-700 cm^{-1} bant aralığında gözlemlenen titreşimler selülozun yapısındaki C-H bağlarının varlığını bildirmektedir [135]. 601 cm^{-1}'deki bant, kateşinlerdeki aromatik halkalardaki C-H bağlarının bükülmesini bildirmektedir [130].

İşlenmemiş çay atığına ait FTIR spektrumu incelendiğinde 3417, 1732, 1651 ve 1448 cm^{-1}'deki pikler çay atığının yapısındaki kromofor grupların varlığını doğrulamaktadır [133]. Mikrodalga destekli kurutularak hazırlanan çay atığına ait spektrumda bu noktalarda meydana gelen kaymalar hazırlık işlemleri doğrultusunda işlenmemiş çay atığının yapısındaki kromofor gruplarının giderildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca mikrodalga destekli kurutma işleminin ardından 900-600 bandların arasında gözlemlenen piklerin yoğunluk olarak azalması ve kaybolması çay yapraklarındaki selüloz ve lignin bağlarının zayıflığına ve/veya hidrolize olan kaybını açıklamaktadır [136].

Çay atığı polifenoller, selüloz, lignin, hemiselüloz, proteinler ve tanenlerden oluşan lignoselülozik bir biyokütledir [137]. Yapısında bulunan lignin, tanen veya diğer fenolik bileşikler, esas olarak karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve oksil grupları bulundurmaktadır [100, 138].

Tablo 7. 3 Çay atığının MM adsorpsiyonunda önce ve sonra FTIR spektrumları

MC	**MC1**	**MC2**	**Fonksiyonel gruplar**
3425	3415	3415	-OH
2920	2920	2920	Alifatik C-H
2851	2851	2851	Alifatik C-H
1736	1736	1736	C=O gerilmesi
1631	1633	1638	Aromatik C=C ve C=O:
1517	1532	1516	Sekonder amin
1457	1457	1456	Aromatik halkalardaki C-H alkanlar, C-C
1384	1384	1384	C-H ve -CH_3 bükülmesi
1320	1332	1330	C-O gerilmesi
1268	1248	1247	–SO_3 gerilmesi/P=O:
1149	1151	1154	C-O grupları
1078	1054	1054	C=O gupları

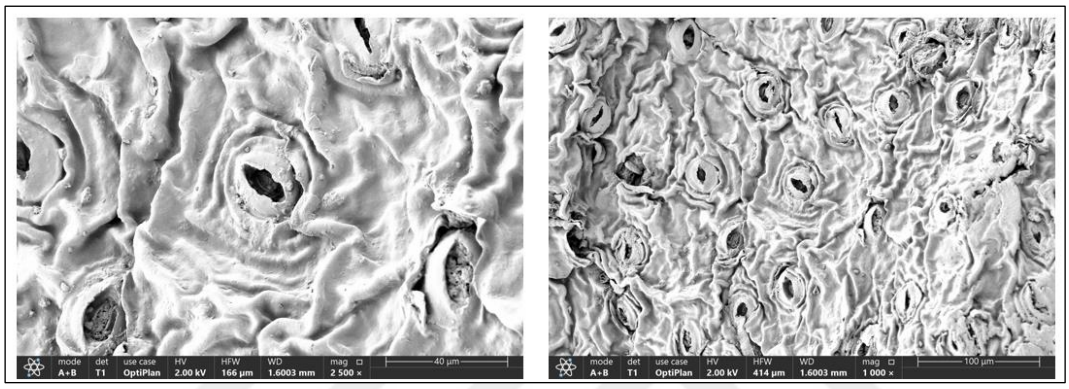
Lignoselülozik atık kaynağı çay örneklerine ait spektrumlar karşılaştırmalı olarak incelendiğinde her iki proseste 3425, 1631, 1320, 1268, 1149 ve 1078 bandlarında spektral kaymalar meydana gelmiştir. Mevcut spektral kaymalar her iki proses içinde –OH, aromatik halkalardaki –C=C, C=O fonksiyonel gruplarının, C-O gruplarının, fenolik ve eter gruplarına ait fonksiyonel grupların MM etkileşimine katılabileceğini ifade etmektedir. Bu, çayın yapısındaki kateşinlerin, polifenollerin, flavonoidlerin MM gideriminde aktif rol aldığını ifade etmektedir. Ayrıca sadece konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde gözlemlenen 1517 noktasındaki kayma US ışınım prosesi ile giderimde amin gruplarının etkileşime katılmadığını ifade etmektedir.

MM'ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3435 cm^{-1} noktasındaki tepe, MM yapısındaki hidroksil gruplarını ifade etmektedir. Sırasıyla 2918, 1623 ve 1594 cm^{-1} noktalarında gözlemlenen pikler, MM'nin moleküler yapısındaki metil gruplarının

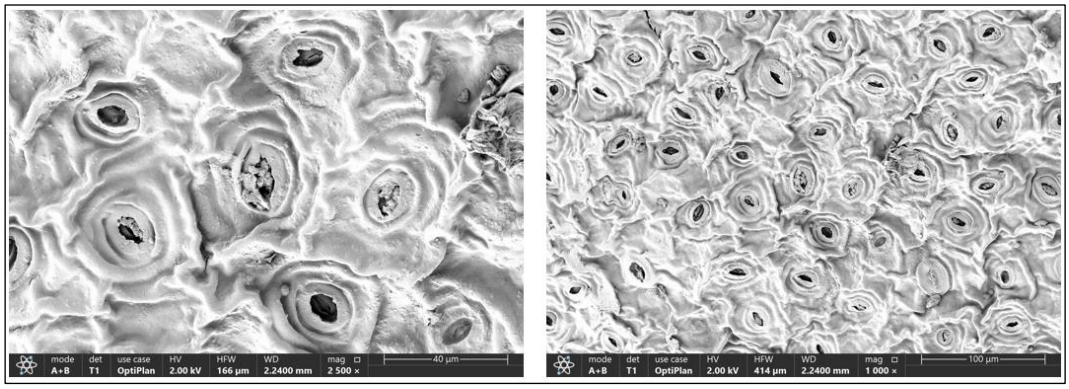
ve C=N ve C=C bağlarının varlığına atfedilmektedir. 1386 cm^{-1} noktasında gözlemlenen tepe C-H asimetrik gerilmesini, 1136 cm^{-1} noktasındaki ppik heterosiklusunC-H bağının düzlem dışı bükülmesini ifade etmektedir. 884 cm^{-1} noktasındaki tepe, MM'nin hidrojen bağının asimetrik gerilmesini bildirmektedir. 668 cm^{-1}'deki tepe, C-S-C'nin simetrik gerilmesini ifade etmektedir [49].

7.1.3 FE-SEM Analizi

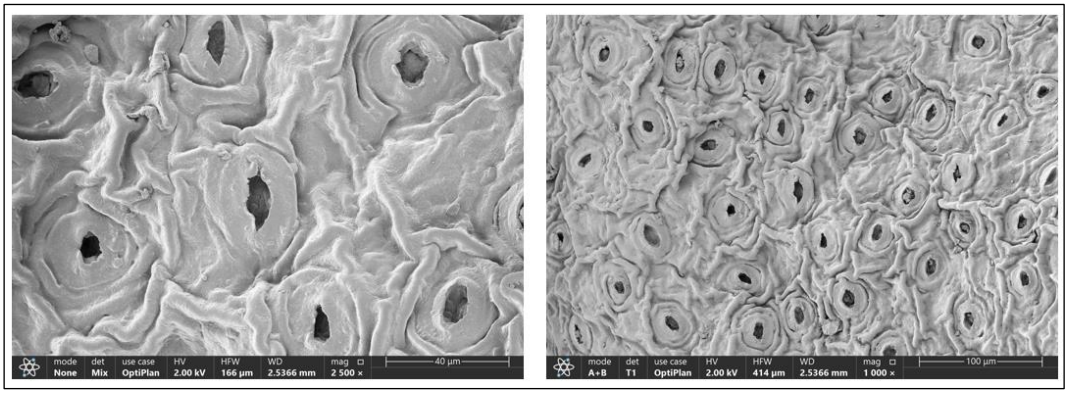
MC, MC1 ve MC2 için taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.5'de EDS analizleri ise Şekil 7.5, 7.6 ve 7.7'de gösterilmiştir.



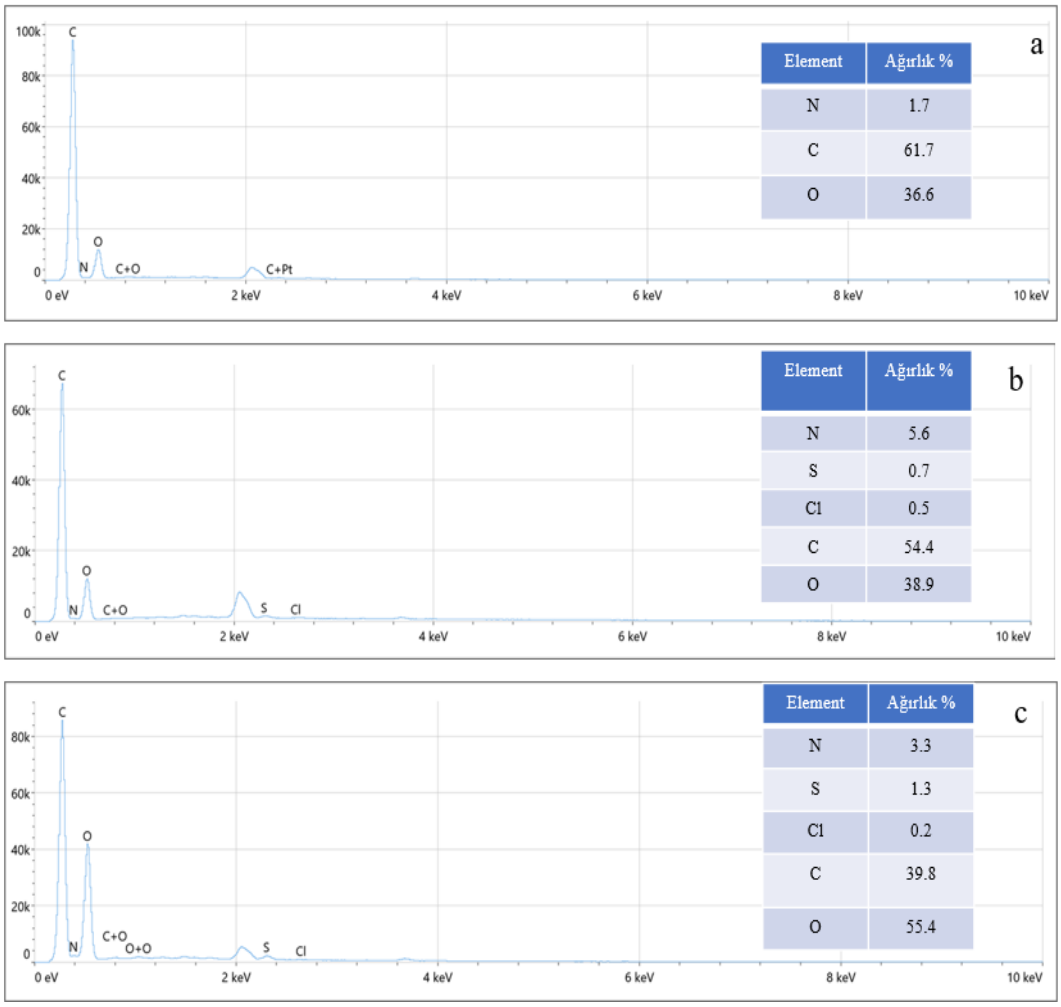
Şekil 7. 5 MC'ye ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü



Şekil 7. 6 MC1'e ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü



Şekil 7. 7 MC2'ye ait 40 ve 100 µm FE-SEM görüntüsü



Şekil 7. 8 MC (a), MC1 (b) ve MC2 (c) için EDS analizi

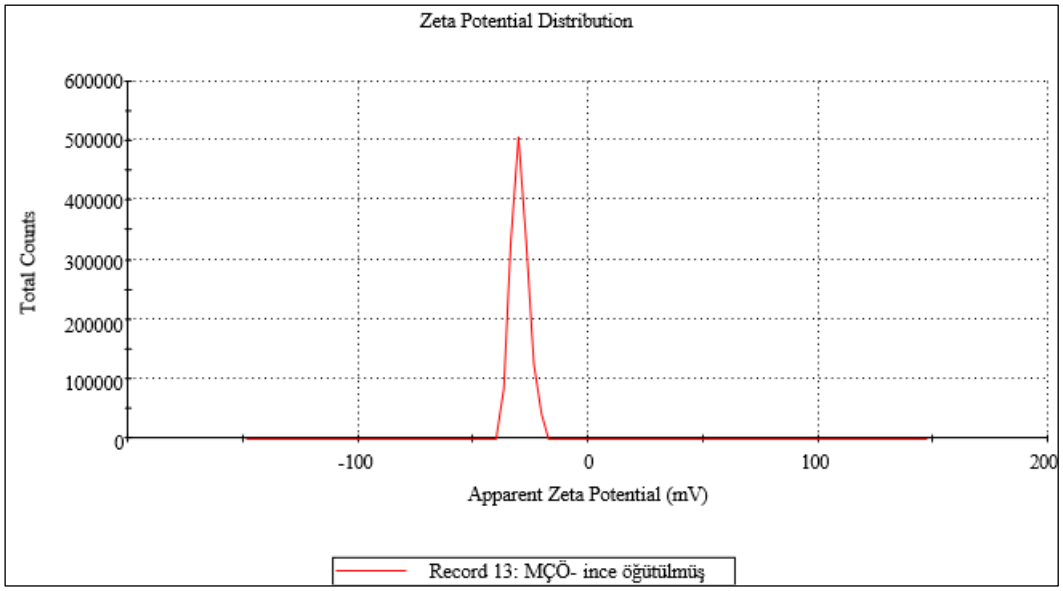
MC'nin EDS analizine göre evsel siyah çay atıklarının ağırlıkça %61.7 karbon, %36.6 oksijen ve %1.7 azot içerdiği görülmüştür. MC1 ve MC2'ye ait EDS analizi elemental veriler çayın yapısında ağırlıkça azot miktarının arttığını, klor ve sülfür

elementlerinin varlığını bildirmektedir. MM'ye ait yapısal bileşenlerin varlığı çay atıkları ile MM gideriminin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

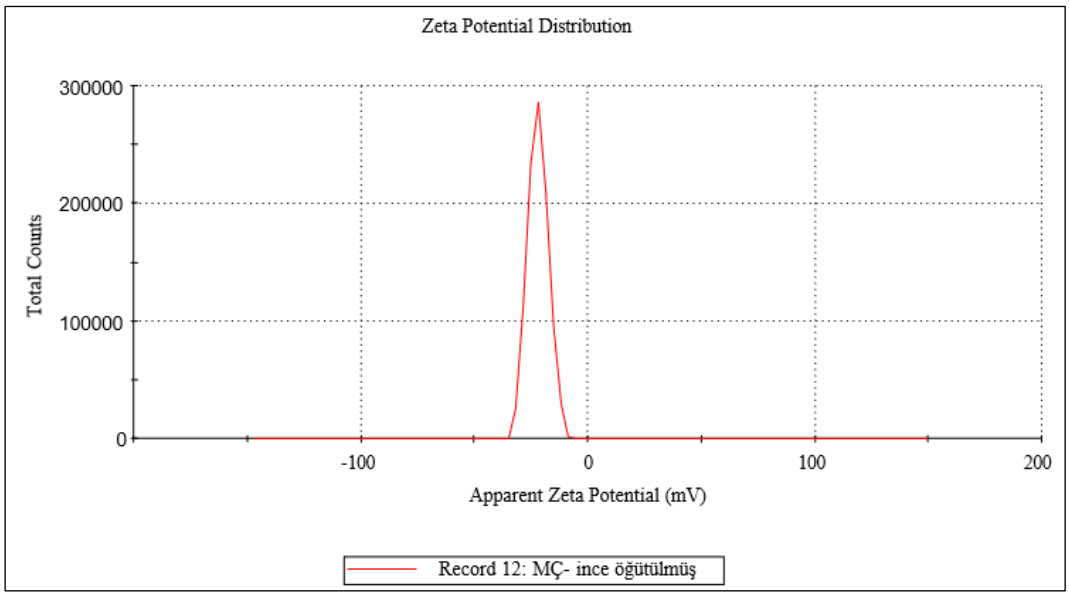
Yüzey yapısı ve morfolojik özellikleri FE-SEM görüntüleriyle belirlenen mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atıklarına (MC) ait görüntüler siyah çayın yüzeyinde boşluklu yapıların varlığı çayın yüksek adsorpsiyon kapasitesini doğrulamaktadır [139]. Konvansiyonel adsorpsiyon sonrası (MC1) elde edilen yüzey görüntüleri bazı aktif gözeneklerin bir miktar dolduğunu ve MM'nin çay yüzeylerine adsorbe olduğunu göstermektedir. US ışınımlı adsorpsiyon sonrası elde edilen görüntüler ise gözeneklerin konvansiyonel yönteme kıyasla daha çok dolduğunu böylece daha yüksek adsorpsiyon performansı sunduğunu açıkça göstermektedir.

7.1.4 Zeta Potansiyeli

Lignoselülozik atık kaynağı çayın karakterizasyon çalışmalarında zeta potansiyeli işlem görmemiş MC0 için -29,8 mV, MC için ise -21,9 mV olarak ölçülmüştür. MM katyonik bir boyar maddedir. Negatif olarak ölçülen zeta potansiyeli çayın katyonik olan MM moleküllerinin gideriminde etkili olacağını kanıtlamaktadır [140].



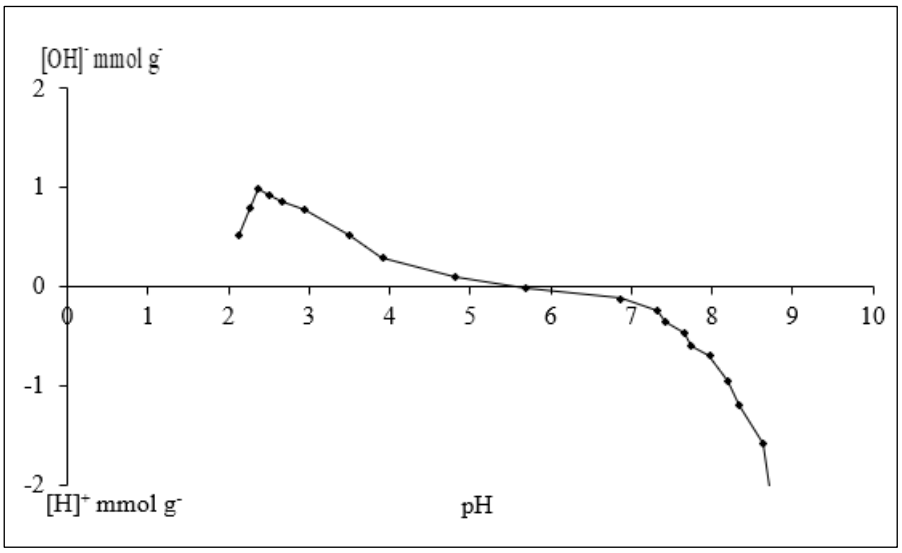
Şekil 7. 9 MC0'ın Zeta potansiyeli



Şekil 7. 10 MC'nin Zeta potansiyeli

7.1.5 pH Titrasyonu

pH_{PZC} değeri adsorpsiyon prosesini ciddi anlamda etkileyen ve her bir malzeme için farklılık gösteren adsorbanların temel özelliklerinden biridir. Yapılan birçok adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla sıfır yük noktasının incelenmesi kaçınılmaz olmuştur [133, 141]. Bu çalışmada pH_{PZC} değeri mikrodalga destekli kurutulmuş evsel siyah çay atıkları için 5.7 olarak bulunmuştur. Katyonik boyar madde giderimi proseslerinde, boyar madde yüzeyinde bulunan OH^-, COO^- gruplarının varlığı nedeniyle optimum çalışma pH'ı, sıfır yük noktasının üzerindeki değerler seçilir. Asidik çözeltilerde çözelti pH değerinin sıfır yük noktasının altında kaldığı şartlarda daha düşük MM giderimine neden olmaktadır. Bu durum, çay yüzeyinde bulunan H^+ iyonlarının MM üzerindeki katyon gruplarıyla rekabetinden ileri gelmektedir [142].



Şekil 7. 11 MC'ye ait pH titrasyonu eğrisi

7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi

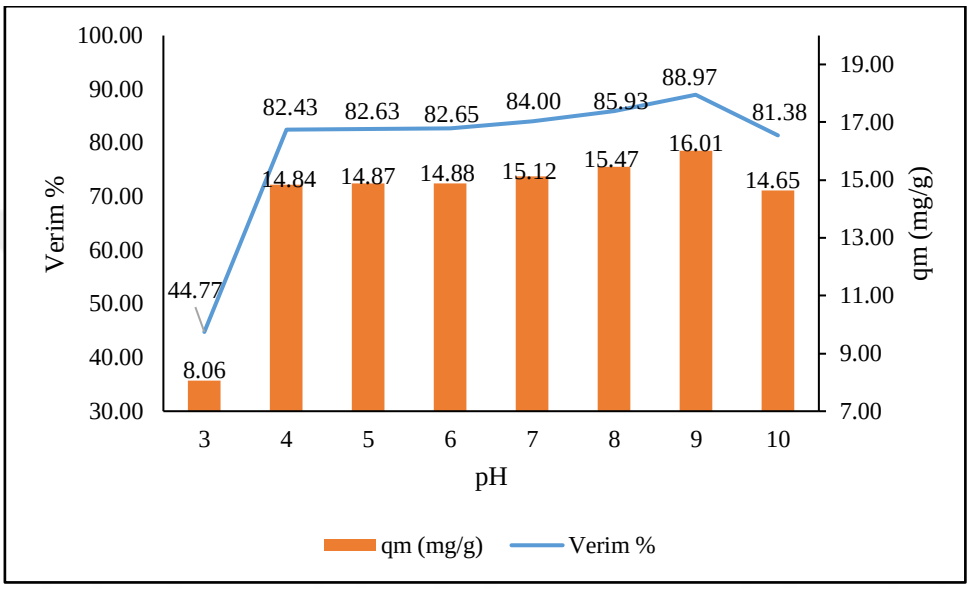
Adsorpsiyon prosesinin verimliliği adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin optimizasyonuyla doğrudan ilişkilidir. Adsorbanın; yüzey kimyası, gözenek yapısı, parçacık boyutu, çözelti pH'ı, sıcaklık, basınç ve temas süresi. Adsorbatın; fizikokimyasal özellikleri, moleküler özellikleri ve polaritesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu çalışmada çözelti pH'ı, adsorban dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesine etkisi US ışınım ve konvansiyonel adsorpsiyon prosesleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

7.2.1 pH Etkisi

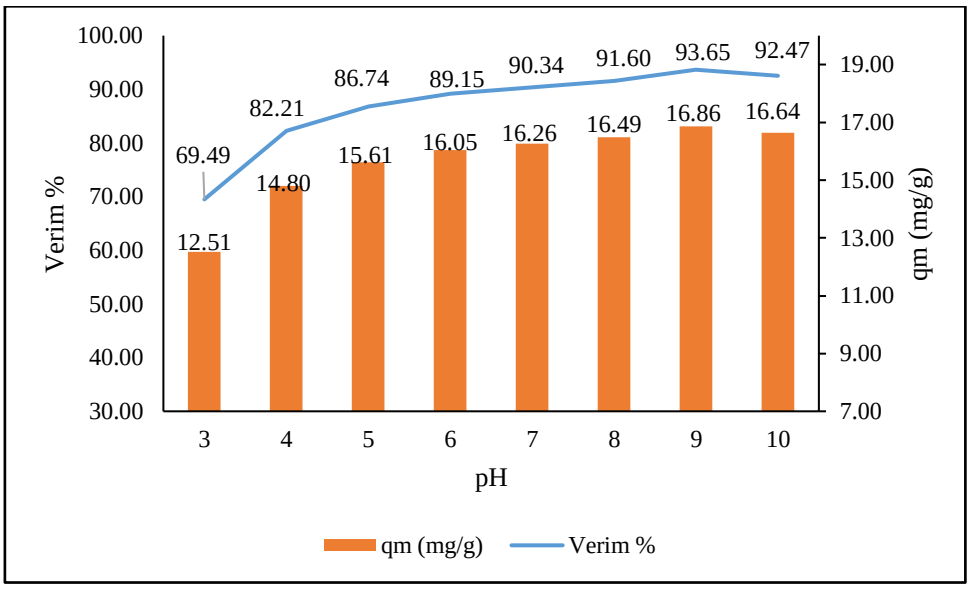
Yapılan birçok araştırmaya göre adsorpsiyon süreçlerinde en kritik parametrenin çözelti pH'ının olduğu, pH'ın adsorbanın kapasitesini ve verimini doğrudan etkilediği kanıtlanmıştır [43, 50, 143]. MM boyar maddesinin giderimine çözelti pH'ının etkisinin US ışınım ve konvansiyonel yöntemleri için incelenmesine ait deney parametreleri Tablo 7.4'te verilmiştir. Çalışma sonucunda her iki proses için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve % verimi elde edilmiştir ve çözelti pH'ının MM giderimine etkisi Şekil 7.12 ve 7.13'de gösterilmiştir.

Tablo 7. 4 MM giderimine pH etkisi çalışma şartları

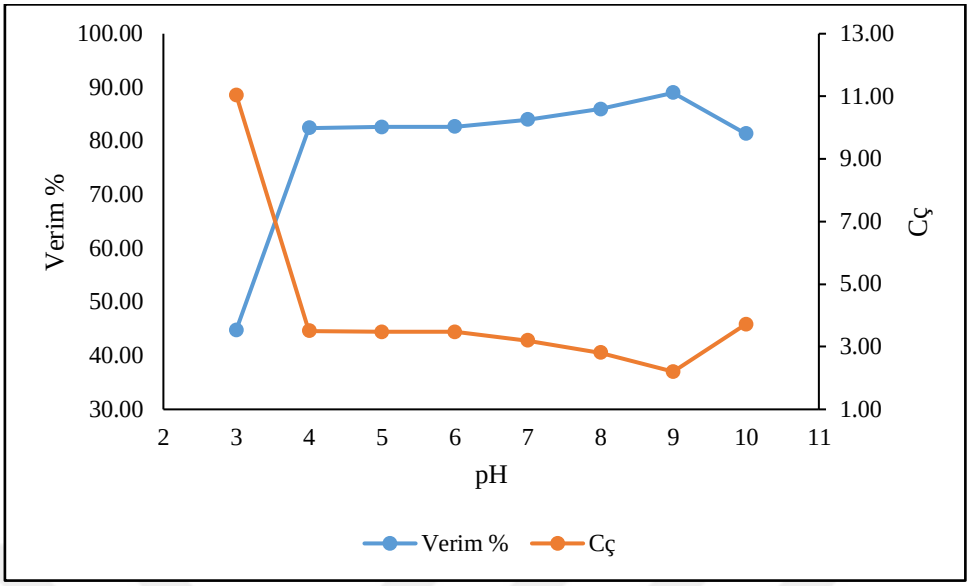
	pH	Konsantrasyon	Adsorban dozu	Reaksiyon süresi
US ışınım	3-10	20 ppm	0,05 g	25 dk
Konvansiyonel	3-10	20 ppm	0,05 g	25 dk



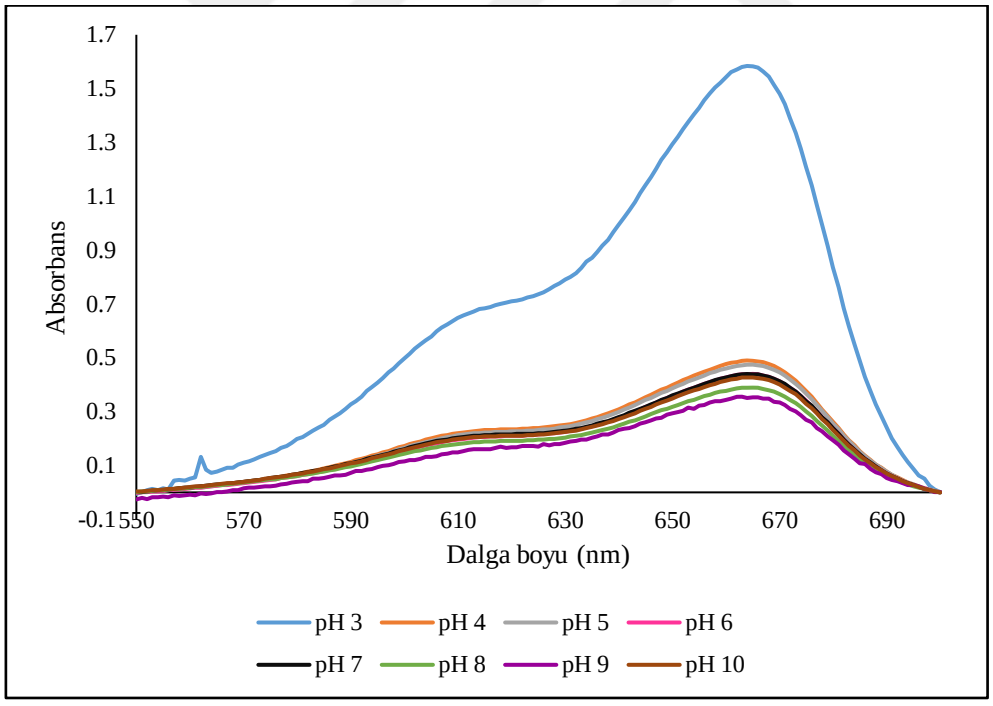
Şekil 7. 12 Çözelti pH'ın MM'sinin adsorpsiyonuna etkisi (Konvansiyonel yöntem)



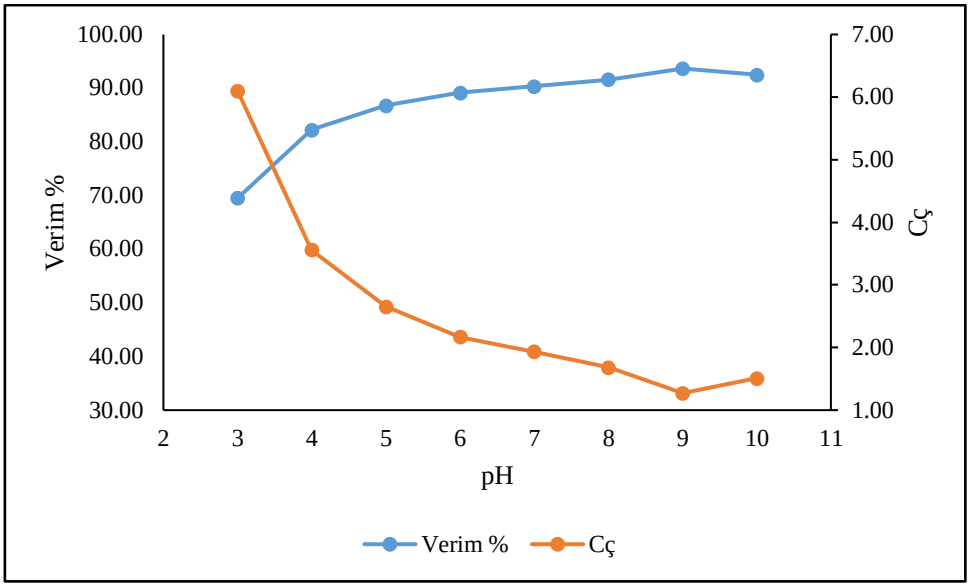
Şekil 7. 13 Çözelti pH'ın MM'sinin adsorpsiyonuna etkisi (US ışınım yöntemi)



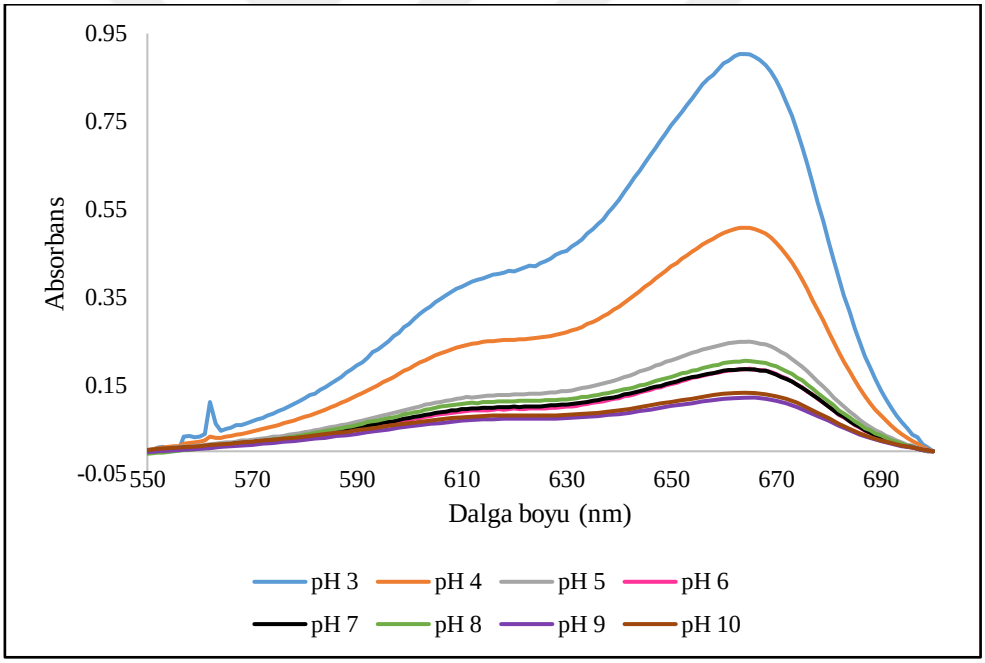
Şekil 7. 14 pH'ın adsorpsiyon verimi ve çıkış konsantrasyonuna etkisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 15 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine pH'ın etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları



Şekil 7. 16 pH'ın adsorpsiyon verimi ve çıkış konsantrasyonuna etkisi (US ışınım yöntemi)



Şekil 7. 17 US ışınım ile MM giderimine pH'ın etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları

Çözelti pH'ı, kirleticilerin çözelti kimyasını, adsorbandaki fonksiyonel grupların aktivitesini, çözeltideki pozitif/negatif yüklerin davranışlarını ve adsorbanın yüzey yükünü etkiler. Ayrıca adsorbanın özelliklerini, adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını ve boya moleküllerinin ayrışmasını da etkileyebilir. Sadece adsorban değil, aynı zamanda boyanın ışık absorpsiyonu da çözeltinin pH'ı

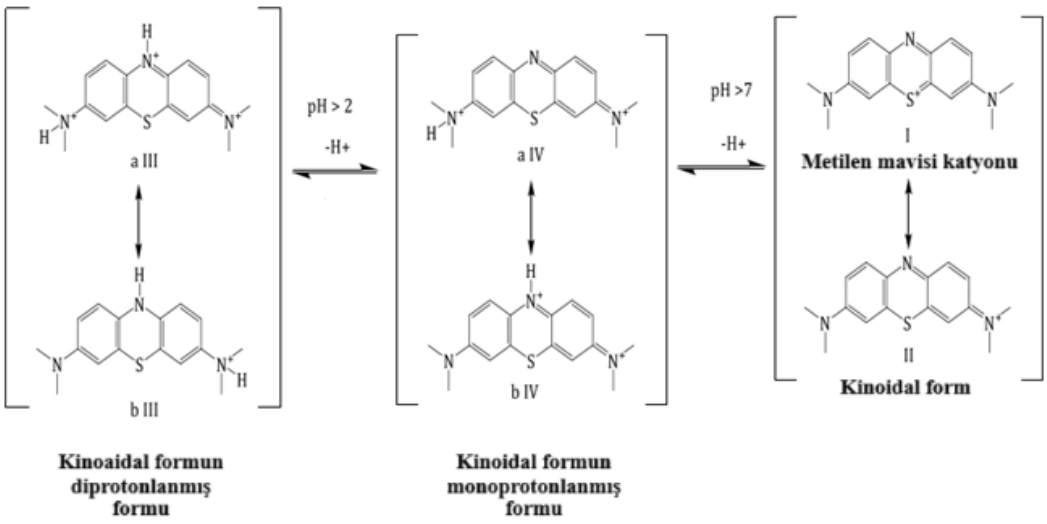
tarafından değişebilir [144]. Çözelti pH'ı, yüzey yükünü ve adsorplanan iyonun iyonlaşma derecesini değiştirir [65].

MM molekülü kromofor ve oksokrom grupları yapısında bulunduran heteroatomlu bir organik moleküldür ve sahip olduğu π elektron sistemi rezonans formlarının oluşumunda etkilidir. Düşük pH değerlerinde yapısında bulunan heteroatomlar çözeltideki hidrojen iyonlarını yakalayabilme yeteneğine sahipken bazik şartlar altında hidrojen verme ihtimali oldukça düşüktür (Şekil 7.12). Moleküler iskelet yapısında rezonans formları bulunduran MM molekülü üzerinde, çift bağların delokalizasyonunun bulunduğu görülmektedir. Azot atomu üzerindeki pozitif yük merkezinin kükürt atomu üzerine kaymasıyla gerçekleşen elektron delokalizasyonuyla pozitif yük merkezi delokalize olmakta böylece molekül protona duyarlı olabilmektedir [145].

Konvansiyonel ve US ışınımlı proseslerde maksimum % MM giderimi pH 9'da sırasıyla %88,97 ve %93,65, adsorpsiyon kapasitesi ise 16,01 mg/g ve 16,86 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki süreç içinde pH'ın artması ile MM giderimi artmıştır. Düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin MM ile rekabet eden hidronyum iyonlarının varlığı düşük MM giderimine neden olmaktadır. Çözelti pH'ını artırmak, adsorban yüzeyinde deprotonasyona neden olmaktadır ve böylece yüzey negatif yükleri artar ve sonuçta elektrostatik çekimle MM adsorpsiyonu desteklenmektedir.

Hemdan'ın Metilen mavisi moleküllerinin solvasyon özelliklerini çeşitli fiziksel-kimyasal özelliklere sahip saf çözücülerde araştırmış olduğu çalışmasında MM'nin iyonlaşma mekanizmasını açıklamıştır. Şekil 7.18'de gösterildiği gibi, çözelti pH'nın 4'ten küçük olduğu şartlarda MM'nin deprotonlaştığını açıklamışlardır [144].

MM'nin sulu çözeltisi pH 2–4 aralığında gök mavisi, pH 5–7'de maviye dönüşür ve pH'ın 8'den büyük olduğu değerlerde lacivert renge dönüşür. Bu dönüşüm π sisteminin delokalizasyonundan ileri gelmektedir.

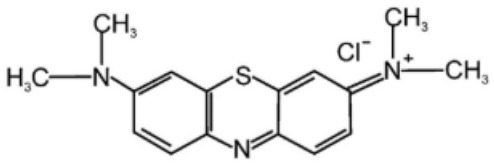


Şekil 7. 18 MM sulu çözeltisinin pH'ına bağlı olarak molekülün proton ayrışması [144]

Bu çalışmada en düşük adsorpsiyon verimi her iki proses için pH 3'te hesaplanmıştır. US ışınımlı giderim prosesi için % boyar madde giderimi bu noktada %69,49, konvansiyonel adsorpsiyon prosesi için ise %44,77'dir.

Bu çalışmada MC için point of zero charge (pH_{pzc}) değeri 5,7 olarak belirlenmiştir. pH değerinin pH_{pzc} değerinin altında olduğu durumlarda MC yüzeyi negatif yüklü üzerinde olduğu durumlarda ise pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Deneysel adsorpsiyon verilerinde (Şekil 7.12 ve Şekil 7.13), pH 6–9 aralığında artan MM giderim verimi, yüzey yükü değişimi ile uyumlu olup elektrostatik çekim etkisinin hakim olduğunu doğrulamaktadır [146].

Literatürdeki bazı çalışmalar boyar maddenin moleküler yapısının adsorpsiyon davranışında önemli bir rol oynadığını bildirmektedir. Hidrofilik bir boyar madde olan MM'nin moleküler yapısı doğrusaldır. MM'nin doğrusal moleküler yapısı daha güçlü bir 'adsorbat-adsorbat' sterik etkisine neden olmaktadır [147].



Şekil 7. 19 MM moleküler yapısı

US ışınlama ile yayılan ses dalgalarının sebep olduğu sonik etki kütle transfer hızının artmasına böylece prosesin daha yüksek verim ile gerçekleşmesine neden olmaktadır [100]. MM giderimi için uygulanan proseslerin sonucunda elde edilen % boyar madde giderimleri dikkate alındığında, US ışınımının konvensiyonel yönteme kıyasla daha etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Çayın karakterizasyon çalışmaların zeta potansiyeli, işlem görmemiş ham çay için -29,8 mV, mikrodalga destekli kurutulmuş çay için ise -21,9 mV olarak ölçülmüştür. MM katyonik bir boyar maddedir. Negatif olarak ölçülen zeta potansiyeli çayın katyonik olan MM moleküllerinin gideriminde efektif olacağını ispatlamaktadır [148].

Veriler literatür ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde yapılan araştırmalar, MM'nin sonik etkiye karşı duyarlı olduğunu ve sonik etki altında reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşturduğunu ayrıca son zamanlarda herhangi bir toksik yan ürün oluşturmadan US ışınımlı olarak giderilebildiğini bildirmektedir [140, 149]

US ışınımı ve konvensiyonel yöntemlerin MM'nin bozunumuna etkisi adsorpsiyon kapasitesi sonuçları açısından dikkat çekicidir. US ışınımın % adsorpsiyon değerinin konvansiyonel yöntemden yüksek olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine çok yakın değerler hesaplanması sonikasyon işlemi sırasında radikal türlerin oluşumunun ön verileri niteliğindedir. Bu sebeple radikal türlerin varlığını onaylamak ve türünü belirlemek amacıyla radikal yakalama deneyleri yapılmıştır. Yapılan çalışmaya ait sonuçlar ve değerlendirme Bölüm 7.6'da verilmiştir.

Gülen ve ark. 2015 yılında sumak yaprakları ile US ışınım ile gerçekleştirmiş oldukları MM adsorpsiyonu çalışmalarında pH'ın adsorpsiyon verimine etkisini 2-12 değerleri arasında incelemişler ve maksimum boyar madde gideriminin olduğu optimum pH değerini 5 olarak belirlemişlerdir [50].

Djelloul ve ark. sulu çözeltiden MM boyasının giderimi için Jujube taşının (JS) potansiyelini araştırmışlardır. US ışınım ve karıştırmanın eş zamanlı ilişkisinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini pH 3-11 arasında incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 11'de olduğunu ispatlamışlardır [150].

Konvansiyonel adsorpsiyon prosesi, hidronyum iyonları arasındaki itme/çekme kuvveti esasına dayanmaktadır. Yüksek H^+ iyonu konsantrasyonuna sahip asidik

çözeltilerde, yapısında bulunan katyonik grupların varlığı ile çözeltideki H^+ iyonları arasındaki itme kuvveti sebebiyle boyar maddenin çay atıklarının yüzeyinden itilmesine böylece adsorpsiyon veriminin daha düşük olmasına sebep olmaktadır [134, 151, 152].

Bu çalışmada çözeltinin yüzey pH'ı 5,12 olarak belirlenmiştir, bu noktada % boyar madde giderimi ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla konvansiyonel adsorpsiyon için % 82,63 ve 14,87 mg/g, US ışınım ile giderim prosesi için ise % 86,74 ve 15,61 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Sırasıyla artan pH değerleri için her iki proses için de pH 9'a kadar yüzde boyar madde giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi artmış olup maksimum değerler pH 9 noktasında hesaplanmıştır. Asidik ortamda düşük verim ve kapasitenin hesaplanması, asidik ortamda H^+ iyonu konsantrasyonun MM üzerindeki H^+ iyonu ile katyonik gruplar arasında MM'nin aktif bölgeleri için bir rekabete neden olmasıyla açıklanabilir. Boya çözeltisinin pH değeri 9'u aştığında, deprotonasyon meydana gelmekte ve MM pozitif yük durumundan negatif yük durumuna kademeli olarak geçiş yapmasına neden olmaktadır. Çözelti pH'ının 10 olduğu durumda adsorpsiyon veriminin ve kapasitesinin düşmesinde MM'nin çözelti pH'ına bağlı olarak deprotonasyonu ile bağlantılı olduğu söylenebilir.

Hu ve ark. 2019 yılında yayınlanmış atık Oolong çayının MM adsorpsiyonu için biyosorbent olarak uygulamış oldukları çalışmalarında çözelti pH'ının etkisi pH 3-11 aralığında incelenmişlerdir. Maksimum verim ve adsorpsiyon kapasitesini hesapladıkları pH değeri 11 olarak belirlenmiştir [153].

Lin ve ark. 2020 yılında yayınlanmış atık siyah çay tozu ile MM adsorpsiyonunu incelemiş oldukları çalışmalarında pH 3-11 aralığında incelenmiştir. Maksimum değerler pH 11'de hesaplanmıştır. Çalışmalarında siyah çayın pH_{PZC} değerini 5,55 ± 0,21 olarak bulmuşlardır [152].

Özyaman ve ark. çay atıklarını 0,05 M NaOH ve 0,1 M HCl ile modifiye edip MM giderimine etkilerini inceledikleri çalışmalarında, NaOH ile modifiye edilmiş çay atıkları ile yapılmış çalışmalarda artan pH ile % giderimin artmış olduğu maksimum verim pH 9'da %73 olarak hesaplanmıştır. HCl ile motife edilmiş çay atıkları ile pH 5'de %85 olarak hesaplanmıştır. İşlenmemiş çay atıkları için ise pH 3'te %90 olarak hesaplanmıştır. Böylece yapmış oldukları çalışmalarında çözelti pH

değerinin böylece çözeltideki negatif veya pozitif yük hareketleri adsorpsiyon verimi için ne denli önemli olduğunu göstermişlerdir [134].

Mosoarca ve ark. 2022 yılında yayınlanmış ahududu yaprak tozları ile sulu çözeltilerden MM giderimini incelemiş oldukları çalışmada, pH'ın etkisi 2-12 değerleri arasında incelenmiş olup optimum pH değeri 10 olarak belirlenmiştir [154].

Adsorpsiyon verimini arttırmak amacıyla adsorpsiyon ile ultrases enerjisinin birlikte çalışıldığı uygulamalar günümüzde araştırmaların devam ettiği popüler konulardandır. Boyar madde giderimini arttırmak için birçok proseste sonikasyon desteğinden faydalanılmıştır. US dalgalar tarafından oluşan mikro boyutlardaki gaz kabarcıklarının yüksek sıcaklık ve basınçta geçici büyümesi ve parçalanması ile çözeltide oluşan kavitasyon sonucunda çözeltide meydana gelen radikaller ve oksidanlar kirleticilerin giderimini sağlamaktadır. Ayrıca oluşan mikro kabarcıkların konveksiyon yaratması kütle transferine karşı olan direnci azaltarak adsorpsiyon prosesinin verimini arttırmaktadır [10]

Mutlu ve ark. geleneksel adsorpsiyon yöntemi ve US ışınımlı adsorpsiyon çalışmalarının karşılaştırarak incelemiş oldukları Remozal turuncu (RGB) boyar maddesinin kefir ile giderimi çalışmalarında, pH 2-9 aralığında tüm pH değerleri için sonikasyon ışınım proses ile % boyar madde giderimlerinin daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir [100].

Daware ve ark. 2020 yılında yayınlanmış olan çay atıkları ile US ışınımlı ve geleneksel adsorpsiyonu kullanılarak piridinin uzaklaştırılması çalışmalarında US ışınımlı çalışmalarda maksimum adsorpsiyon verimini ve kapasitesini pH 6 noktasında sırasıyla % 98,2 ve 37,38 mg/g, geleneksel adsorpsiyon çalışması ile ise aynı pH noktasında %92,25 ve 33,72 mg/g olarak hesaplamışlardır. Çalışmalarında çay atıklarına ait sıfır şarj noktasını 6,6 olarak belirlemişlerdir, Maksimum MM gideriminin pH 6'da olmasını sıfır şarj noktası değeri ile ilişkilendirmişlerdir. Negatif yüklü piridin molekükülünün, pH 6,6 noktasından sonra negatif yüklenen çay molekülleri ile zayıf etkileşimi bazik sahada daha düşük adsorpsiyon verimine sebep olacağını doğrulamaktadır [155].

Bayomie ve ark. sulu çözeltilerden MM boyasının uzaklaştırılması için biyosorbent olarak bakla kabuklarını kullanmışlardır. Çalışmalarında ultrasonikasyon ve

geleneksel adsorpsiyonu karşılaştırmışlardır. pH 5,8'de US ışınım boyar madde gideriminin geleneksel karşılığına göre dört kat daha yüksek olmuştur. Böylece baklanın US biyosorpsiyonu yoluyla atık sudan MM'nin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir biyosorbent olarak başarıyla kullanılabileceğini ispatlamışlardır [156].

Şekil 7.10 ve Şekil 7.11'de MM'nin artan pH değeri ile MM'in çay üzerine adsorplanması sonucunda çıkış konsantrasyonu her iki proses içinde azalmıştır.

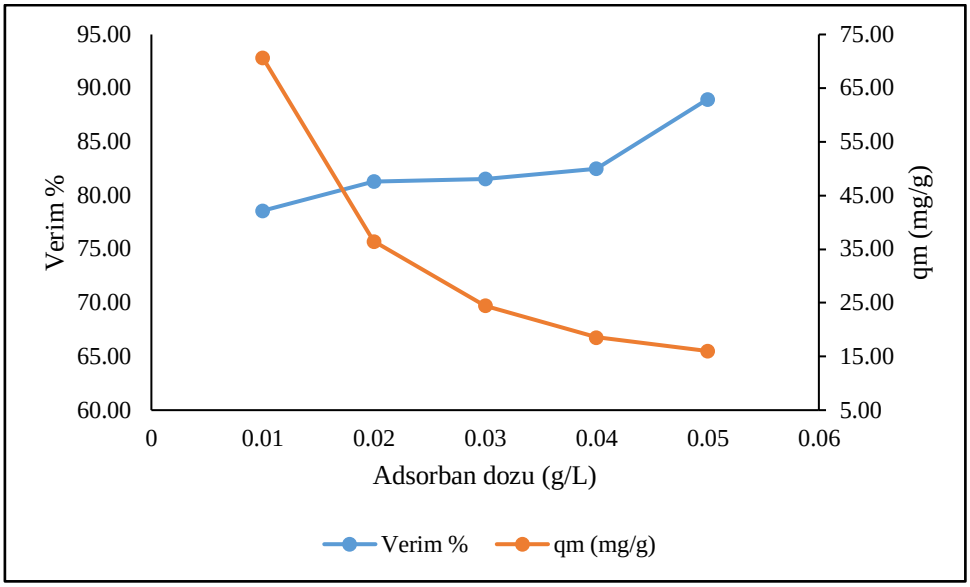
Literatürde mevcut, çeşitli lignoselülozik adsorbanlar ile MM giderimi değerlendirildiğinde US ışınımın desteği ile boyar madde giderimi çalışmalarında daha iyi verim elde edildiği ve maksimum verim ve kapasitenin hesaplandığı optimum pH değeri genel olarak bazik ortam tespit edilmiştir [157-160]. Bu çalışmada her iki yöntem için de optimum pH değeri 9 olarak belirlenmiştir. US ışınım adsorpsiyon prosesinin daha yüksek verim ile gerçekleştiği ve buna sonikasyon etkisi ile radikal türlerin oluşumunun katkısı olduğu sonucuna varılmıştır.

7.2.2 Adsorban Dozunun Etkisi

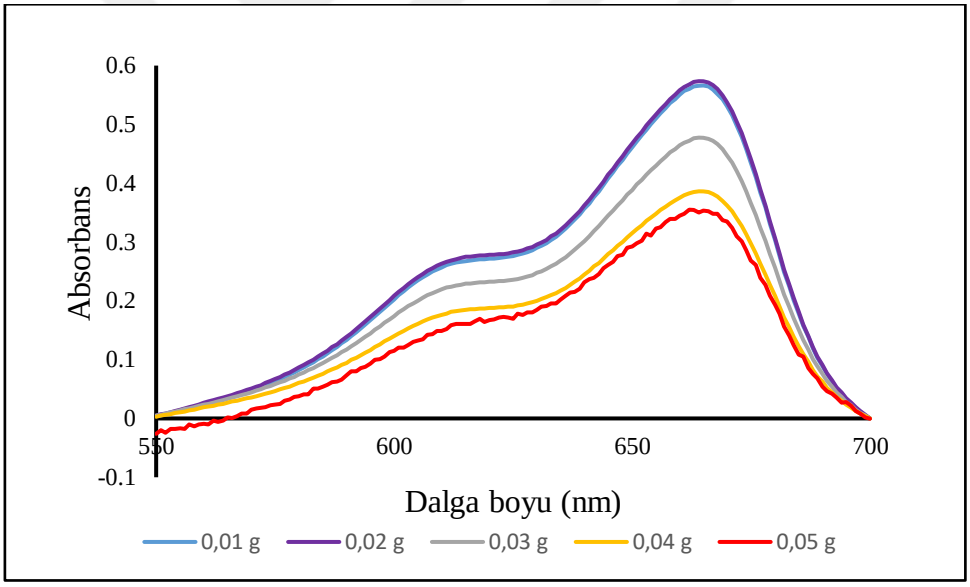
MM boyar maddesinin gideriminde adsorban dozunun etkisi Tablo 7.5'da belirtilen şartlar altında incelenmiştir.

Tablo 7. 5 MM gidirimine adsorban dozunun etkisi çalışma şartları

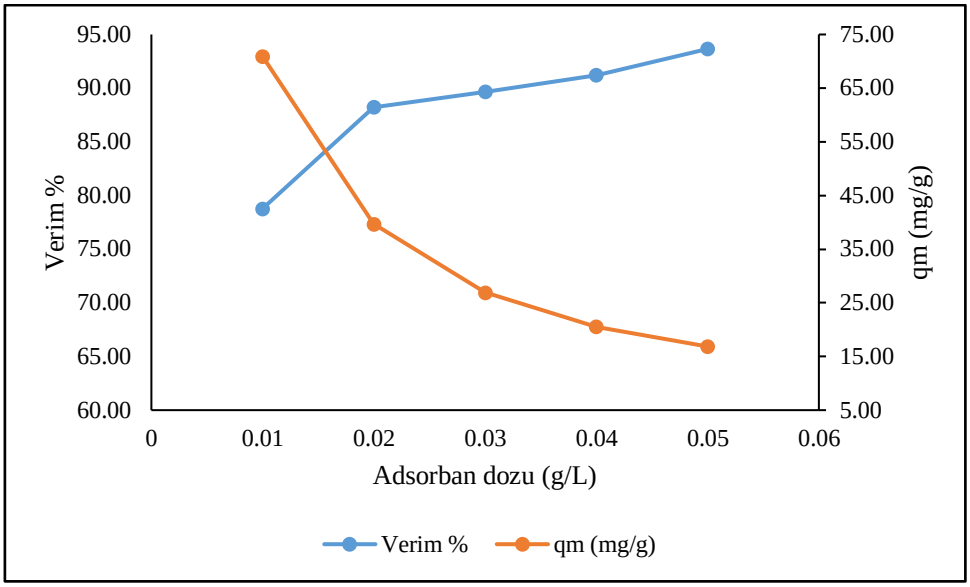
	Adsorban dozu	**Konsantrasyon**	**pH**	**Reaksiyon süresi**
US ışınım	0,01-0,05	20 ppm	9	25 dk
Konvansiyonel	0,01-0,05	20 ppm	9	25 dk



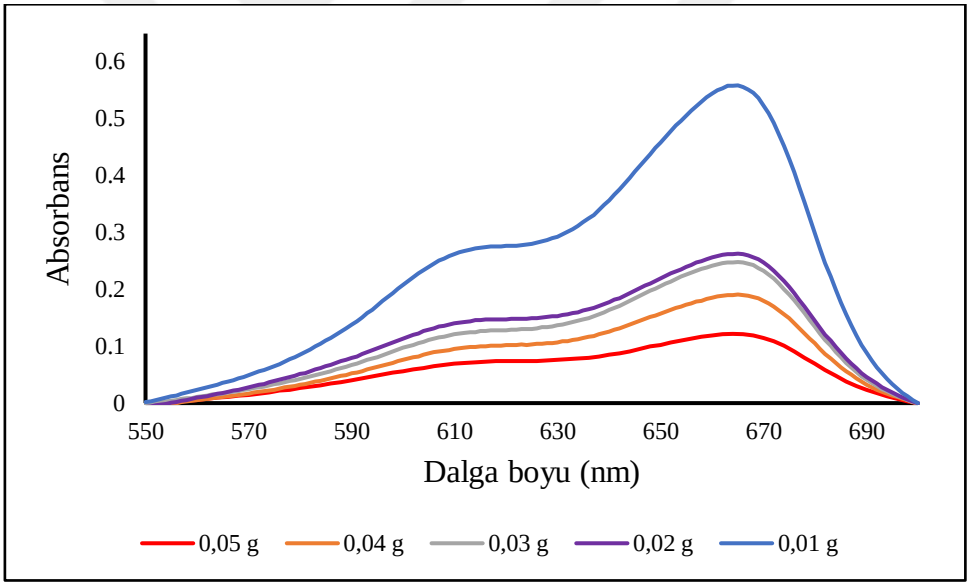
Şekil 7. 20 Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 21 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine adsorban dozunun etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları



Şekil 7. 22 Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (US ışınım yöntemi)



Şekil 7. 23 US ışınım ile MM giderimine adsorban dozunun etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları

Adsorban dozunun adsorpsiyon verimine (%) ve adsorpsiyon kapasitesine (mg/g) etkisi Şekil 7.20 ve Şekil 7.22'de gösterilmiştir. Deneysel veriler her iki proses için de çay kütlesi arttıkça 20 ppm giriş konsantrasyonunda adsorpsiyon veriminin arttığını, adsorpsiyon kapasitesinin ise tersine bir eğilimde olduğunu göstermektedir.

Konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde adsorban dozu 0,01 ve 0,05 g aralığında arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesinde 70,72 mg/g'den 16,01 mg/g'ye düşüş meydana gelmiştir. Adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorban partikülleri arasında kohezif bir etkileşimin oluşmasına bağlı olarak adsorbanın etkili yüzey alanlarının azalmasıyla açıklanabilir. Ek olarak, adsorban aktif bölgelerinde doymamışlığı, adsorbanın ihtiyaç duyulandan daha fazla bulunması sonucu daha fazla dozlama ile meydana gelmesiyle açıklanabilmektedir. Adsorban kütlesine bağlı olarak adsorplanan MM miktarındaki artış; çay miktarındaki artış ile adsorpsiyon için kullanılabilir aktif yüzey sayısının artmasıyla ilişkilidir [65].

Benzer bir etki Sadki ve ark. 2023 yılında yayınlanan atık siyah çay ile MM adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında da gözlemlenmiştir. 10 ppm'lik baslangıç konsantrasyonunda, 25 mL çözelti hacmi için optimum adsorban dozunu 0,01-0,05 g arasında incelemişlerdir. 0,01 g çay için adsorpsiyon verimi %44,33 iken 0,05 g için ise %75,82 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, adsorpsiyon kapasitesi tersine bir eğilim göstererek çay kütlesi 0,01 g'dan 0,05 g'a arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 11,083 mg/g'dan 3,791 mg/g'ye düşmüştür. Çalışmalarında araştırmacılar optimum adsorban dozunu 0,04 g olarak belirlemişlerdir [161].

Abbood ve ark, 2020 yılında evsel çay atıklarını MM adsorpsiyonun biyosorbent olarak kullanmış oldukları çalışmalarında adsorban dozunun adsorpsiyon prosesine etkisini 20 ppm başlangıç konsantrasyon, 45 dakika temas süresinde 30°C sıcaklıkta ve pH 7 çalışma şartlarında 0,5-2,0 gram aralığında incelemişlerdir. Çalışmalarında optimum adsorban dozunu 1,0 g olarak belirlemişlerdir [162].

US ışınım adsorpsiyon prosesinde çay miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi 0,01 gram için 70,90 mg/g iken 0,05 için 16,86 mg/g'a düşmektedir. US varlığında artan adsorban miktarı için adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş adsorpsiyon alanlarının yüksek kullanılabilirliği ile açıklamak mümkündür. Ayrıca bu durumu kavitasyonun sebep olduğu fiziksel etkiler ile de ilişkilendirilebilir. Sonik etki simetrik kavitasyonu engellemektedir ve mikro kabarcıkların asimetrik çöküşler gerçekleşmesinde sebep olmaktadır. Heterojen bir sistemdeki kabarcıkların asimetrik çöküşü yüksek hızlı mikro jetler üretir. Ek olarak, simetrik ve asimetrik çöküşler yüksek basınçlı şok dalgaları ve akustik girdap akışı da üretebilmektedir.

Bu da sıvı-katı arayüzünde aşırı türbülanslı akışa neden olur ve katı yüzeye yakın kütle transfer hızını artırır. Ayrıca artan adsorban miktarı için % verimdeki artış ve adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş sonik etkinin sebep olduğu kavitasyon etkisi ile de ilişkilendirilebilmektedir.

Sonikasyon desteğinin benzer etkisi Djelloul ve ark. biyosorbent olarak deve dikeni tohumu kullanılan MM'nin US ışınım ile uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında da gözlemlenmiştir. Adsorban dozunun etkisi 0,2-1,2 g arasındaki değerler için incelenmiş olup 60 W US güç altında adsorpsiyon kapasitesinin adsorban dozu arttıkça düştüğü gözlenmiştir [163].

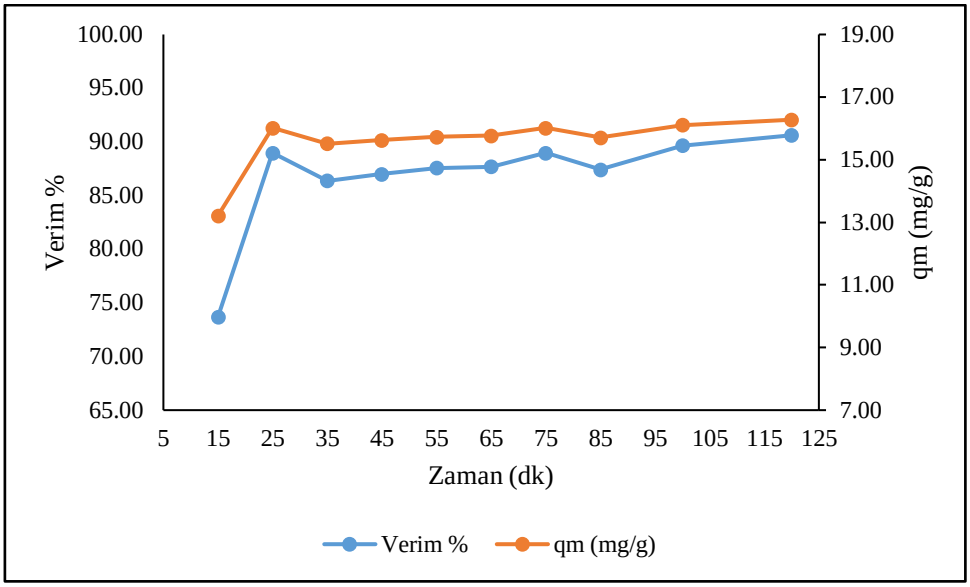
Deneysel veriler ışığında literatürde bulunan çalışmalar ile uyumlu olarak, konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde optimum adsorban dozu 0,05 g olarak belirlenmiştir, bu noktada adsorpsiyon verimi % 88,97 olarak hesaplanmıştır. US ışınımlı MM giderim çalışmalarında optimum adsorban dozu 0,03 g olarak belirlenmiştir. 0,03 g çay atığı ile gerçekleştirilen analizler adsorpsiyon verimi %89,65 olarak hesaplanmıştır.

7.2.3 Temas Süresinin Etkisi

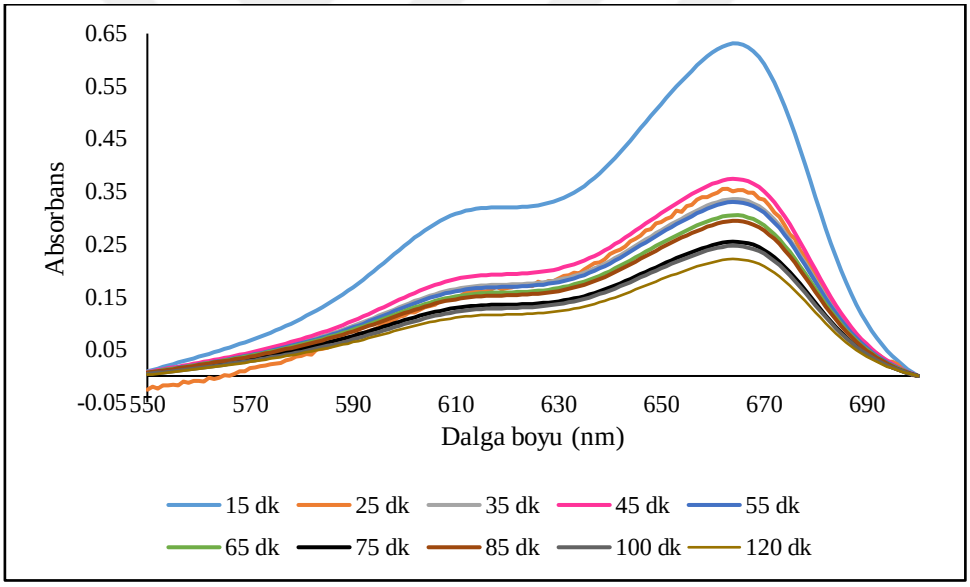
Boyar madde giderimi proseslerinde kısa süre içerisinde maksimum verim ile çözeltiden istenmeyen safsızlıkların alınması amaçlanır. Optimum pH ve adsorban miktarının belirlenmesinin ardından temas süresinin adsorpsiyon verimine ve adsorban kapasitesine etkisi Tablo 7.6'de belirtilen çalışma şartlarında incelenmiştir.

Tablo 7. 6 MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi çalışma şartları

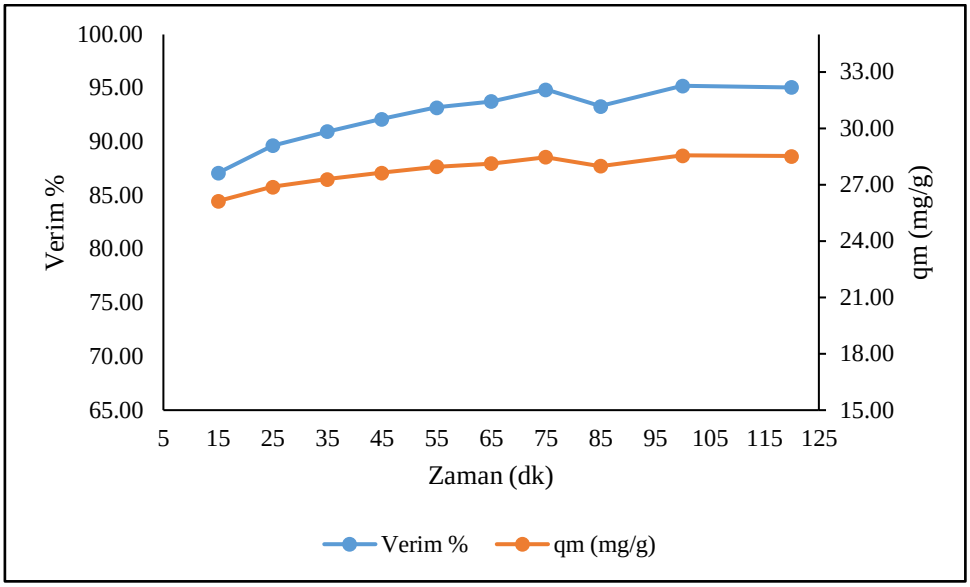
	Reaksiyon süresi	**Konsantrasyon**	**Adsorban dozu**	**pH**
US Işınım	15-120 dk	20 ppm	0,03 g	9
Konvansiyonel	15-120 dk	20 ppm	0,05 g	9



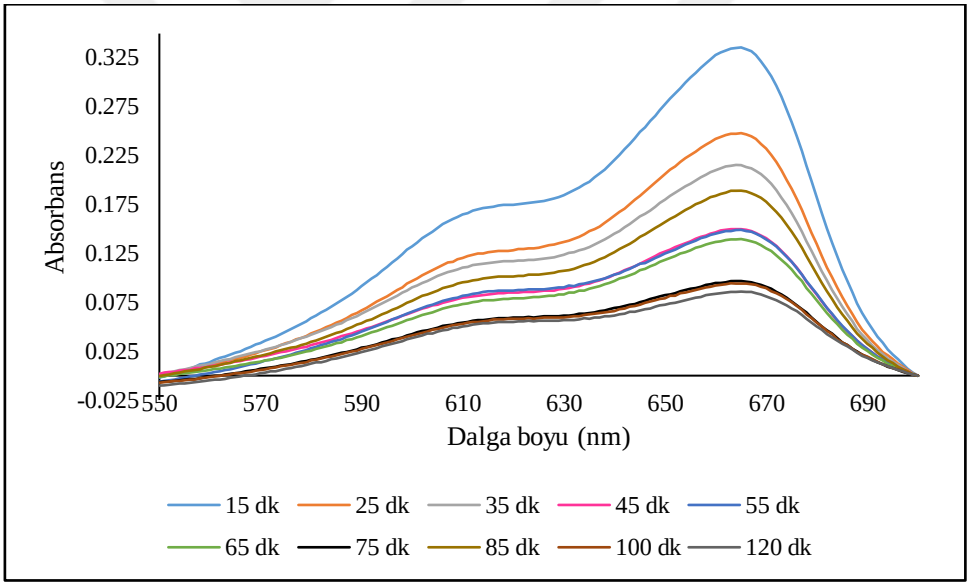
Şekil 7. 24 Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 25 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine temas süresinin etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları



Şekil 7. 26 Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (US ışınım yöntemi)



Şekil 7. 27 US ışınım ile MM giderimine temas süresinin etkisinin incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları

Temas süresinin adsorpsiyon verimine (%) ve adsorpsiyon kapasitesine (mg/g) etkisi Şekil 7.24 ve 7.26'da gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde 20 ppm giriş konsantrasyonu için konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde ilk 25 dk içerisinde adsorpsiyon kapasitesi ve verimi hızla artmaktadır. 75. dakikadan sonra belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Artan temas süresince MM iyonları tarafından

mevcut adsorpsiyon alanlarının doldurulması ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle denge zamanı 75. dakika olarak belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan evsel çay atıkları mikrodalga ışınım ile kurutularak hazırlanmıştır. Evsel çay atıklarının hazırlanmasında kullanılan mikrodalga etkisi, adsorban yüzey alanının artmasına böylece iyileştirilmiş adsorpsiyon özelliklerine sahip olmasına sebep olmaktadır. Mikrodalga ışınım kurutulmuş çay atıklarının adsorpsiyona etkisini açıklamak için Khan ve ark. 2018 yılında yayınlanan çalışmalarında mikrodalga ışınım ile kurutulmuş modifiye edilmiş kullanılmış siyah çay yaprakları ile sulu çözeltilerden Eriochrome siyah T'nin uzaklaştırma performansını incelemişlerdir, çalışmalarında mikrodalga ışınım kurutmanın yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini de arttırdığını ispatlamışlardır [164].

Yaqup ve ark. MM'nin mıknatıslanmış çay atığı ve fıstık kabukları ile uzaklaştırılmasını incelemiş oldukları çalışmalarında, her iki adsorban içinde temas süresinin etkisini 5-50 dakika aralığında incelemişlerdir ve adsorpsiyon oranı temas süresindeki artışla birlikte belli bir noktaya kadar arttığını, çay atığı için maksimum adsorpsiyon veriminin 35. dk, yer fıstığı kabukları için 40. dk'da gözlemlemişlerdir. Daha önce dengeye ulaşan çay atıklarının bu etkisi bağlanma bölgelerinin, MM boya adsorpsiyonu için daha fazla hidroksil grubuna sahip, daha geniş yüzey alanına sahip olması ile açıklamışlardır [47].

US ışınım ile MM giderim süreci incelendiğinde, 15–120 dakika aralığında elde edilen veriler doğrultusunda ilk 65 dakikalık süreçte adsorpsiyon veriminde kademeli fakat belirgin bir artış gözlemlenirken adsorpsiyon kapasitesinin daha stabil seyrettiği gözlemlenmiştir. 65. dakikada adsorpsiyon verimi %93,78'e ulaşırken, adsorpsiyon kapasitesi 28,13 mg/g olarak hesaplanmıştır. 65. dk itibariyle adsorpsiyon kapasitesindeki değişim oranı minimal düzeyde seyretmiş ve sistemin dengeye 65. dakikada ulaştığı tespit edilmiştir. Aynı deneysel koşullar altında gerçekleştirilen US ışınımlı MM giderim prosesi, konvansiyonel yönteme kıyasla daha kısa sürede dengeye ulaşarak sürecin kinetik avantajını ortaya koymuştur. Bu etki US etkinin sebep olduğu kavitasyonun difüzyonu arttırılmasıyla ve radikal türlerin boyanın bozunmasına neden olmasıyla açıklanabilmektedir.

Konuyla ilgili yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde; Daware ve ark. 2020 yılında yayınlanan çay atıkları ile peridinin uzaklaştırılmasını sono-adsorpsiyon ve geleneksel adsorpsiyonun etkilerini karşılaştırmalı olarak inceledikleri çalışmalarında da sonikasyonun benzer etkisi gözlemlenmiştir. US ışınımın adsorpsiyon için denge süresi 90 dakika, geleneksel yaklaşım için ise 160 dakika olarak belirlenmiştir [155].

7.2.4 Konsantrasyonun Etkisi

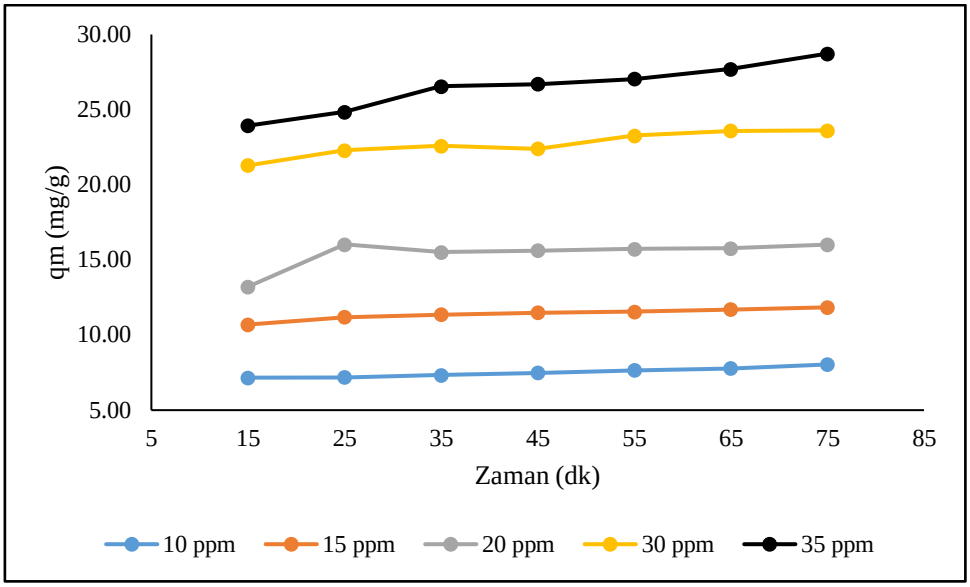
MM gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi Tablo 7.7'de belirtilen şartlar altında çalışılmıştır.

Tablo 7. 7 MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisi çalışma şartları

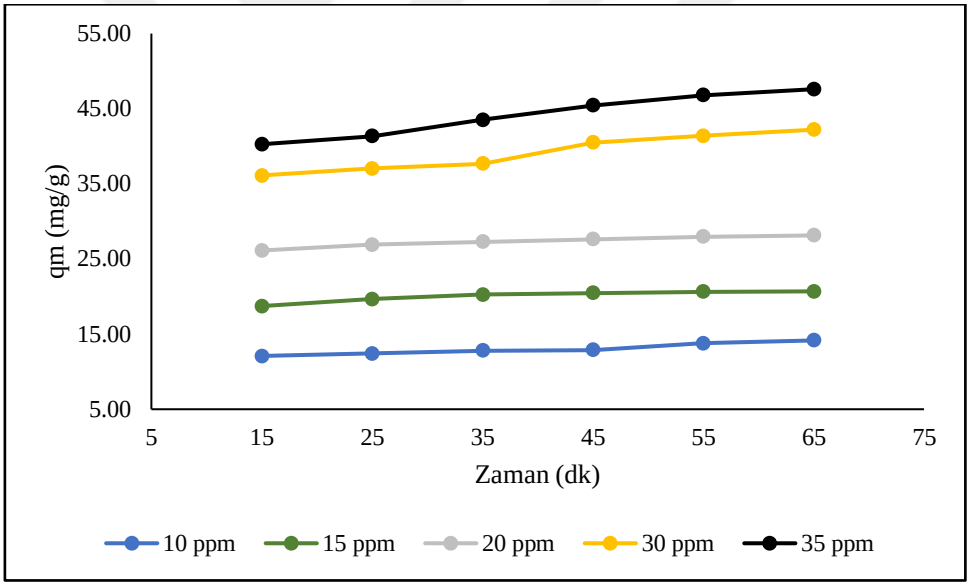
	Konsantrasyon	**Reaksiyon süresi**	**Adsorban dozu**	**pH**
US ışınım	10-35 ppm	15-65 dk	0,03 g	9
Konvansiyonel	10-35 ppm	15-75 dk	0,05 g	9

Her iki proses için başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla çayın adsorpsiyon kapasitesinin arttığı Şekil 7.28 ve 7.29'da gözlemlenmiştir. Siyah çay yapısında çoğu fenolik bileşikler olmak üzere çok sayıda fonksiyonel grup içermektedir. Bu yapıların varlığı FT-IR analiziyle karakterizasyon bölümünde detaylıca aktarılmıştır. Artan MM konsantrasyonu çözeltideki konsantrasyon gradyanının artmasına böylece kütle transferini sağlayan itici gücün artmasına neden olmaktadır. Bu durum, MM molekülleri ile çay molekülleri üzerindeki aktif bölgelerin çarpışma olasılılğını arttırarak, daha fazla MM molekülünün çay yüzeyinine bağlanmasını böylece adsorpsiyon kapasitesinin de artmasına yol açmaktadır [153].

Tablo 7.13 kinetik model paremetrelerini göstermektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model paremetrelerine göre başlangıç MM konsantrasyonu arttıkça q_e değerleri artış göstermiş k_2 değerleri ise azalmıştır. Bu durum, sistemdeki daha yüksek konsantrasyon gradyeninin adsorpsiyon kapasitesini artırmasına rağmen, adsorban yüzeyinde bulunan sınırlı aktif bölgelerin doygunluğa ulaşma süresini uzatmasıyla açıklanmaktadır [177].



Şekil 7. 28 Artan temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 29 Artan temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (US ışınım yöntemi)

US ışınımının sebep olduğu kavitasyon etkisi, kütle transferini hızlandırmaktadır [165]. Ayrıca, US ışınımı sırasında oluşan radikal türleri, metilen mavisinin moleküler yapısını bozarak adsorpsiyon sürecine katkıda bulunmaktadır [96]. Ancak sabit kavitasyon koşullarında oluşan ROS türlerinin miktarı sınırlıdır. Bu nedenle, sulu çözeltide MM konsantrasyonu arttığında, ROS miktarı sabit kaldığından artan konsantrasyon gradyeni adsorpsiyon kapasitesini yükseltmekte

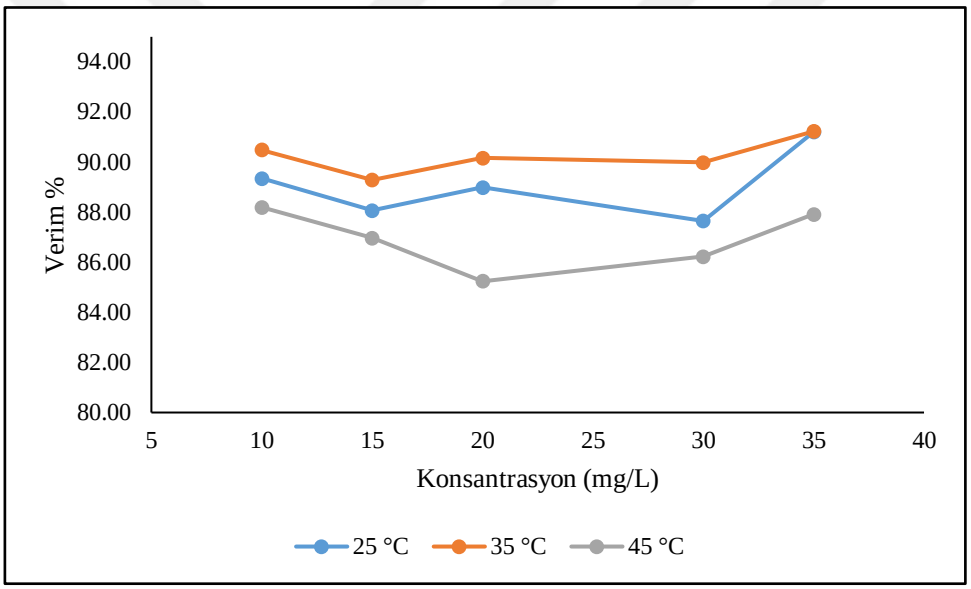
ve daha fazla boyar madde molekülü adsorban yüzeyine transfer olabilmektedir [178].

7.2.5 Sıcaklığın Etkisi

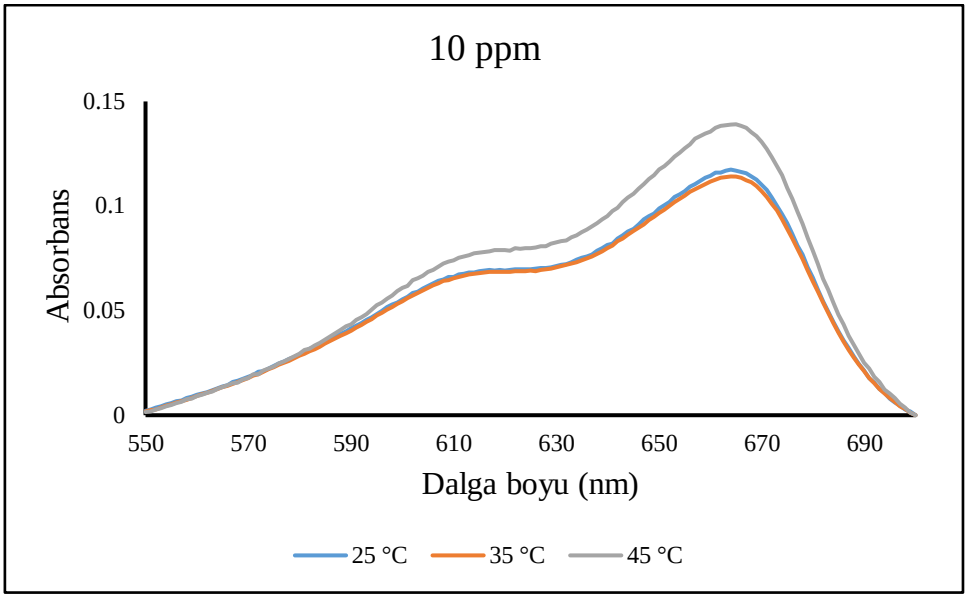
MM gideriminde başlangıç konsantrasyonun ve sıcaklığın etkisi Tablo 7.8'de belirtilen şartlar altında konvansiyonel adsorpsiyon prosesi için incelenmiştir.

Tablo 7. 8 MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışma şartları

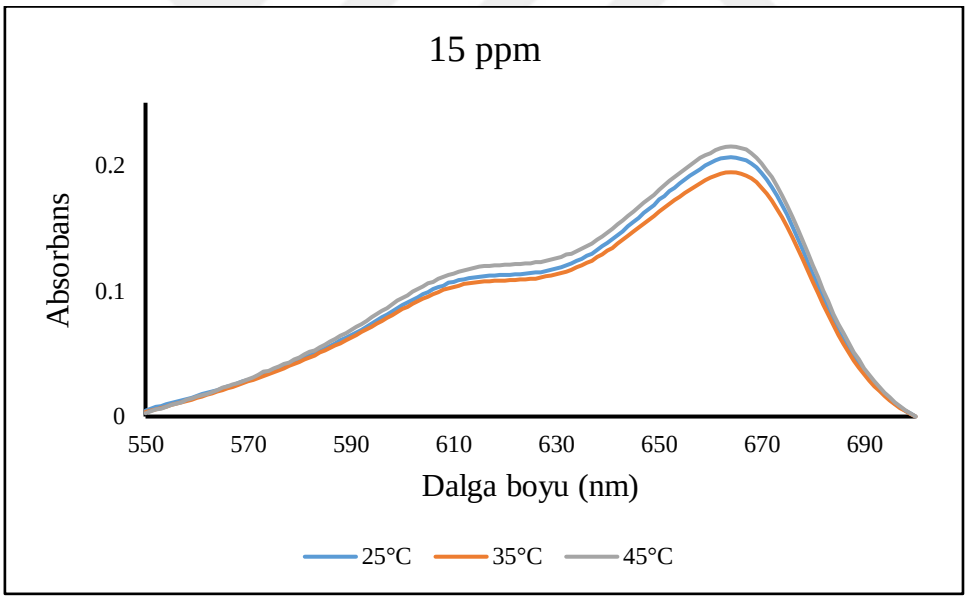
	Sıcaklık	Konsantrasyon	Adsorban dozu	pH	Reaksiyon süresi
Konvansiyonel	25-45 ºC	10-35 ppm	0,05 g	9	75 dk



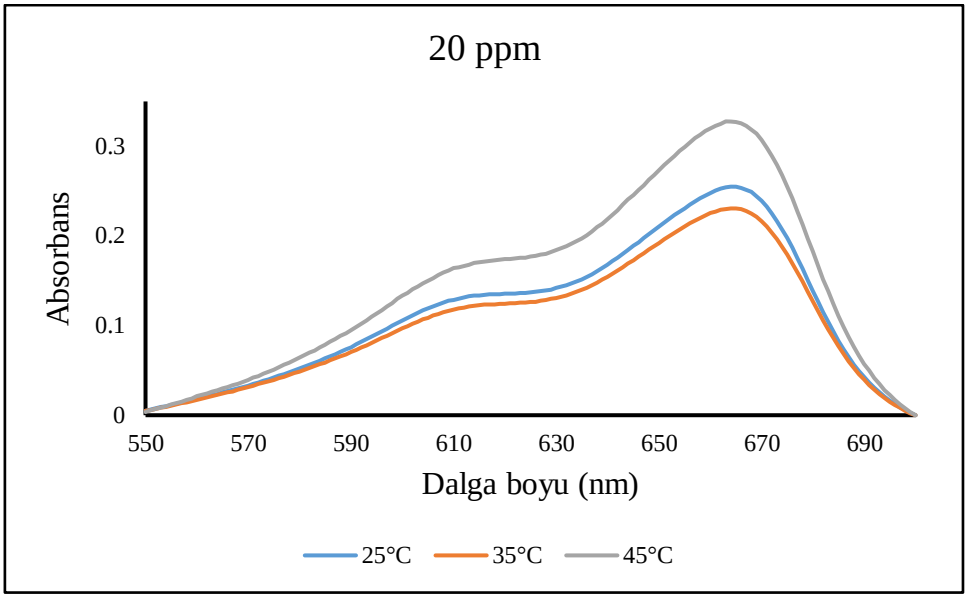
Şekil 7. 30 Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi (Konvansiyonel yöntem)



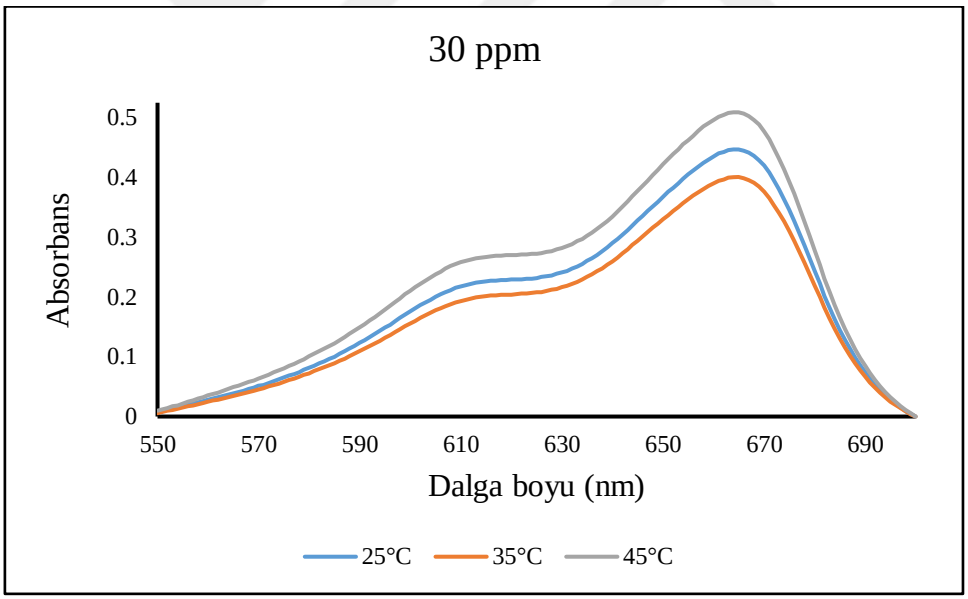
Şekil 7. 31 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (10 ppm)



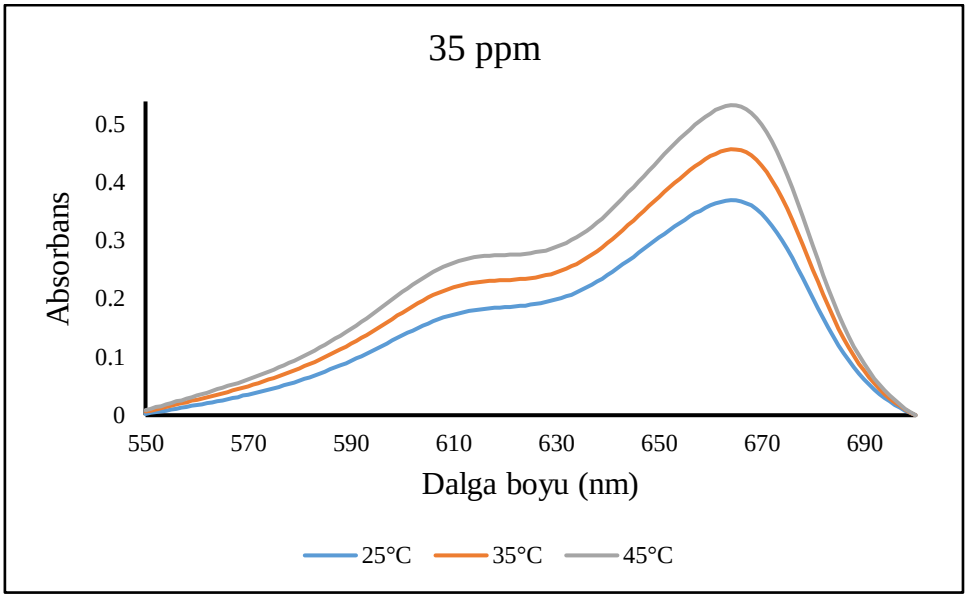
Şekil 7. 32 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (15 ppm)



Şekil 7. 33 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (20 ppm)



Şekil 7. 34 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (30 ppm)



Şekil 7. 35 Konvansiyonel yöntem ile MM giderimine sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmesi çalışmasında elde edilen UV-VIS absorpsiyon spektrumları (35 ppm)

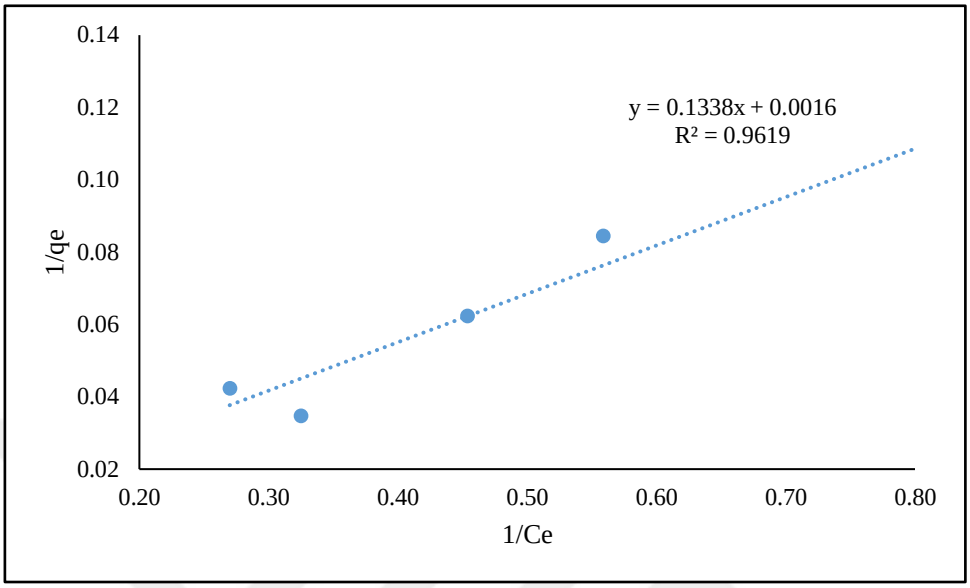
Gerçekleştirilen termodinamik analizler sonrasında sıcaklık artışının adsorpsiyon veriminin 35°C'ye kadar yükselttiğini, fakat 45°C'de düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik karakterinden kaynaklanabilmektedir. MM katyonik bir boyar maddedir, MC'nin yapısındaki negatif yüklü fonksiyonel gruplar ile MM arasındaki elektrostatik etkileşimin 35°C'den sıcak çözelti sıcaklığında zayıflamaktadır, bu sıcaklık yükseldikçe, adsorbe olmuş boya moleküllerinin MC yüzeyinden çözeltinin yığın fazına yeniden dağılmasında böylece desorbe olma eğilimi artmasına neden olmaktadır [166, 167].

7.3 Adsorpsiyon İzotermleri

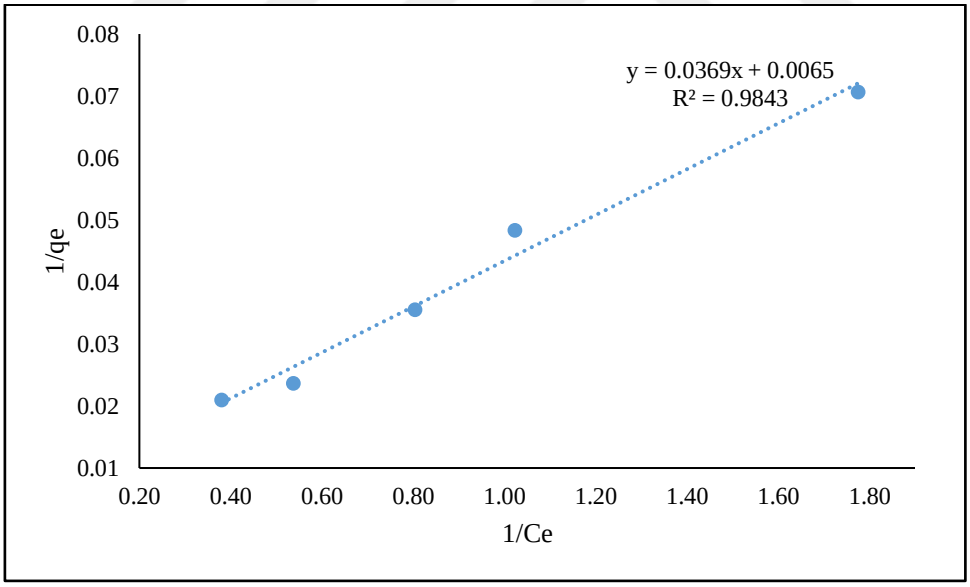
Adsorpsiyon izotermi boyar madde çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini ifade etmektedir. İzoterm modelleri adsorban ile boyar madde çözeltisi arasındaki ilişkiyi açıklayan ve adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesine yardımcı olan önemli matematiksel ifadelerdir [138]. Bu çalışmada adsorpsiyon izoterm modelleri 10, 15, 20, 30 ve 35 mg/L başlangıç MM konsantrasyonlarında konvansiyonel ve US ışınımlı olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R ve Sips

izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Hesaplanan izoterm parametreli Tablo 7.10'da özetlenmiştir.

7.3.1 Langmuir İzotermi



Şekil 7. 36 Langmuir izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 37 Langmuir izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi)

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun özdeş bölgelerde, tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayan teorik bir modeldir. Model, her bir adsorplan molekülünün yüzeye tutunurken aynı adsorpsiyon enerjisine ve sabit entalpi değişimine sahip olduğunu öngörür. Ayrıca yüzeydeki tüm aktif bölgelerin, adsorbat moleküllerine karşı eşit çekim kuvvetine sahip olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon süreçlerinde,

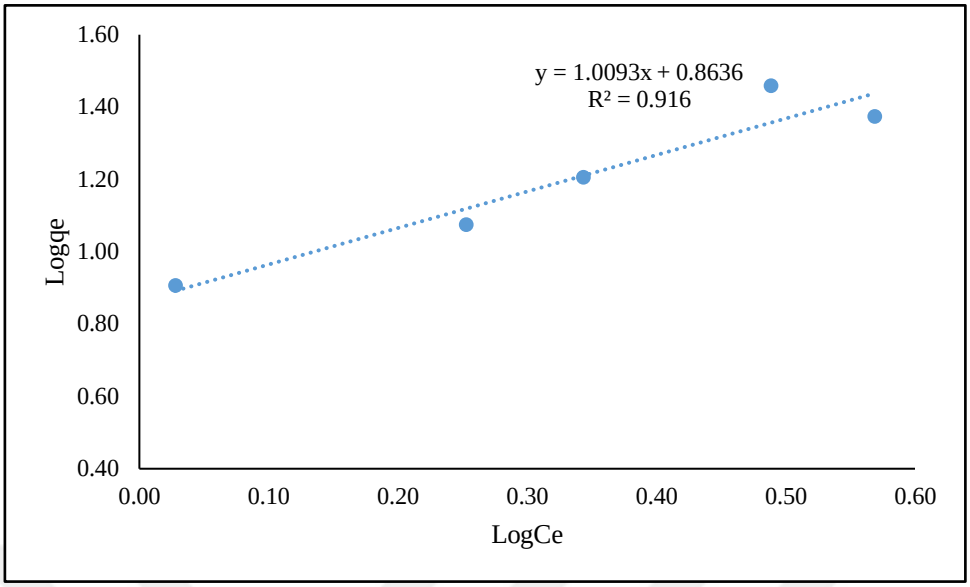
düşük konsantrasyon ve basınç koşullarında, izoterm denklemi Henry yasasına indirgenerek çalışır. Bu bölgede, adsorpsiyon miktarı ile basınç arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenir. Basıncın artması, yüzeydeki aktif bölgeler dolmaya başlamasını sağlar. Böylece yüksek basınçta, adsorpsiyon miktarı doyma kapasitesine ulaşarak tek tabakalı bir yüzey kaplaması oluşur [69]. Ayırma faktörü olarak tanımlanan R_L boyutsal olmayan bir sabittir, R_L değerinin 1'e eşit olması adsorpsiyonun doğrusal, sıfıra eşit olması tersinmez, 1'den büyük olması ise adsorpsiyonun uygun olmadığını ifade etmektedir. Ayırma faktörünün 0 ile 1 arasında hesaplanması adsorpsiyonun uygun olduğunu bildirmektedir.

Tablo 7. 9 Farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan RL değerleri

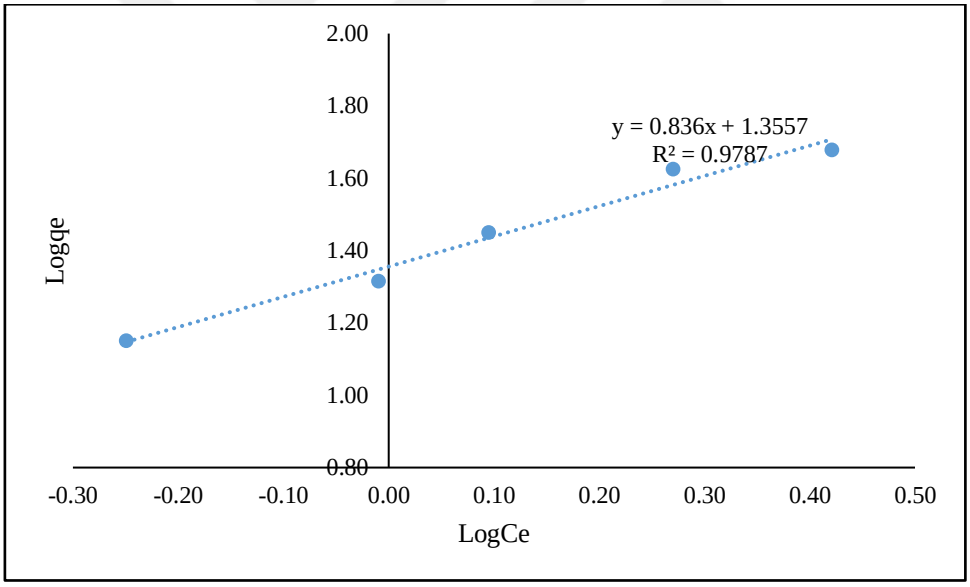
	R_L	
Konsantrasyon (mg/L)	**US ışınım**	**Konvansiyonel**
10	0,36	0,89
15	0,27	0,85
20	0,22	0,81
30	0,16	0,74
35	0,14	0,70

Her iki proses içinde R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır. Veriler evsel siyah çay atıklarının her iki proses içinde MM gideriminde uygun bir adsorban olduğunu bildirmektedir. US ışınımlı MM giderim prosesinde R_L değerinin daha düşük olması US ışınımın boyar madde giderim verimini artırdığını bildirmektedir. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla R_L değerinin düşmesi, adsorpsiyon etkinliğinin yüksek konsantrasyonlarda da uygunluğunu göstermektedir.

7.3.2 Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 7. 38 Freundlich izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem)

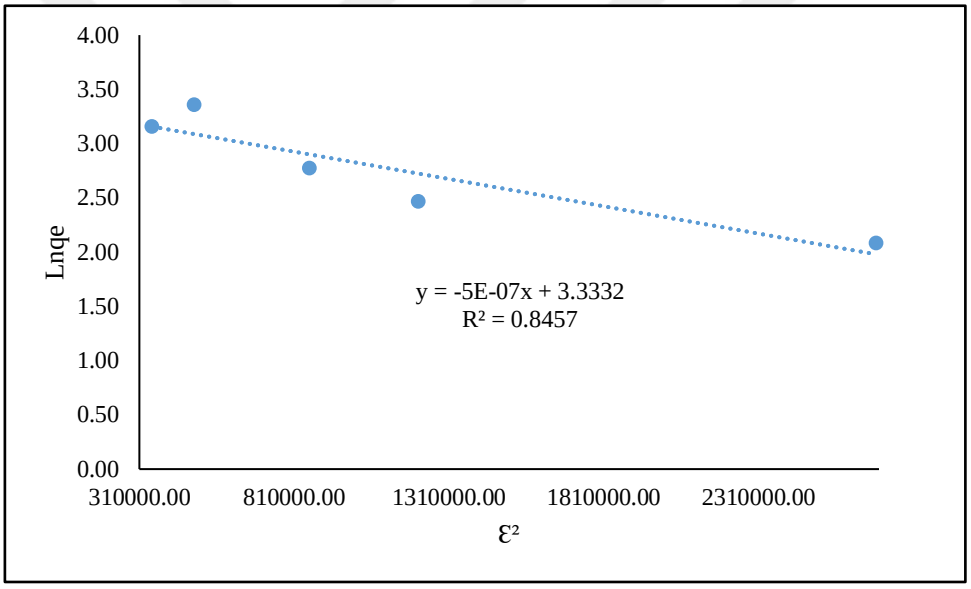


Şekil 7. 39 Freundlich izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi)

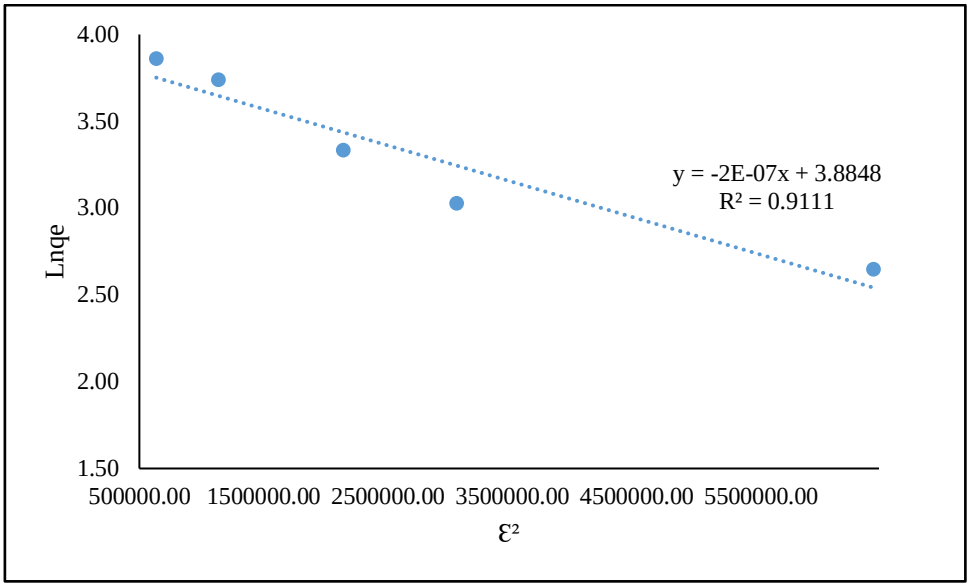
Freundlich modeli heterojen, doğrusal olmayan çok katmanlı yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade etmekte kullanılmaktadır [90]. İzotermin tipi sıcaklığa bağlı K_f ve 1/n parametreleri ile belirlenmektedir. 1/n değeri yüzey heterojenliğinin göstergesi olup $0 < 1/n < 1$ ise adsorpsiyon uygundur, 1/n 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon işlemi uygunsuzdur ve 1/n 1 'e eşit olduğunda olduğunda geri döndürülemez olarak yorumlanmaktadır. Tablo 7.10'de K_f ve n değerleri gösterilmiştir.

Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uyumu çok katmanlı heterojen adsorpsiyon bölgelerinin varlığını bildirmektedir. Hesaplanan 1/n değerleri US ışınımlı giderim ve konvansiyonel adsorpsiyon için sırasıyla 0,836 ve 1,0093 olarak hesaplanmıştır. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesi için 1/n değerinin 1'den büyük hesaplanması konvansiyonel yöntem ile MM gideriminin kooparatif, işbirlikçi, adsorpsiyon olduğunu ayrıca kimyasal prosesler olduğunu bildirirken yüzeydeki moleküllerin adsorpsiyon davranışının, diğer moleküllerin adsorpsiyonundan etkilendiğini ifade etmektedir. Kısacası bir molekülün yüzeye bağlanması, diğer moleküllerin bağlanma olasılığını arttırdığını ya da azalttığını açıklamaktadır [168-170]. US ışınımlı proseste 1'den küçük hesaplanan 1/n değeri, US ışınım ile MM gideriminin Freundlich izoterm modeline uygunluğunu bildirmektedir.

7.3.3 D-R İzoterm Modeli



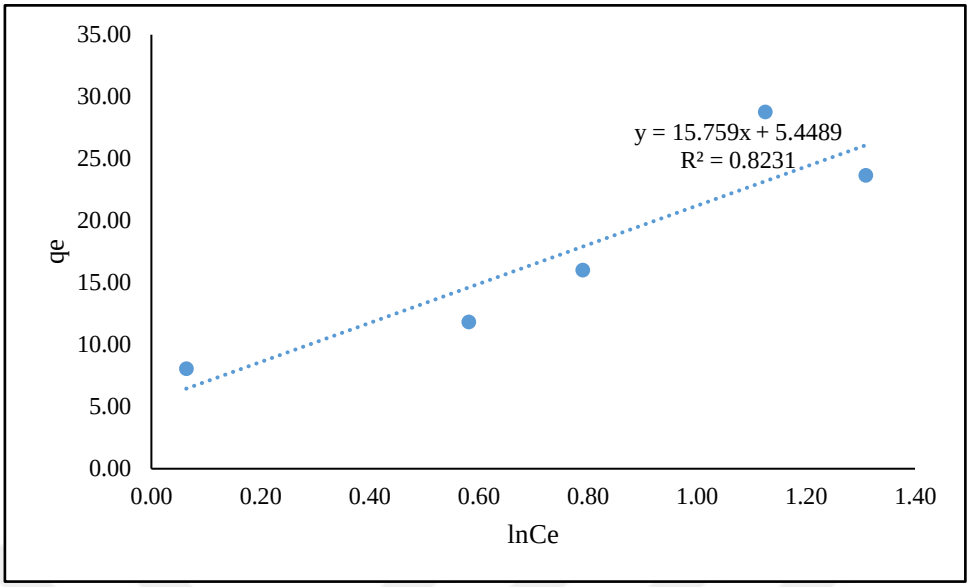
Şekil 7. 40 D-R izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem)



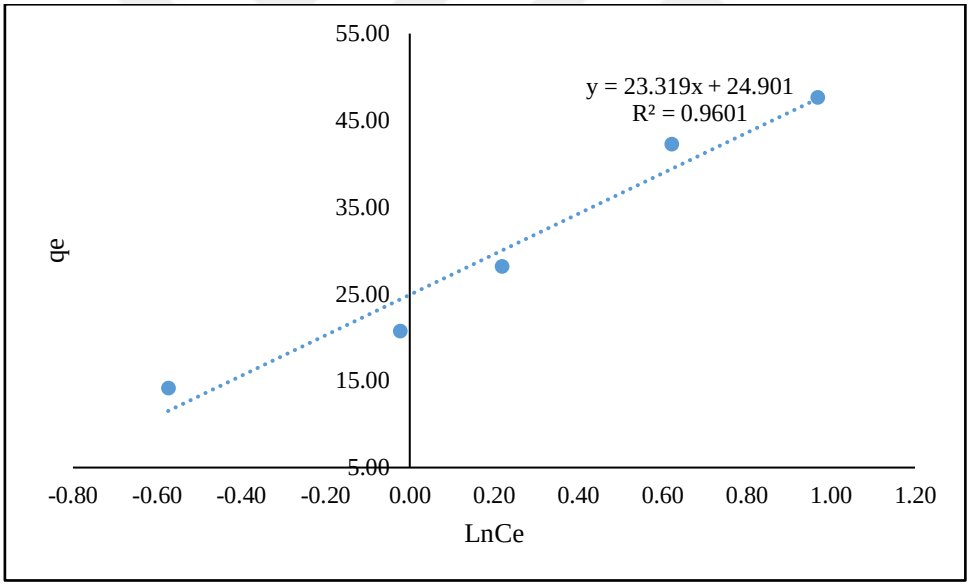
Şekil 7. 41 D-R izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi)

D-R izorterm modeli yardımıyla hesaplanan E değerleri adsorpsiyon mekanizmasının doğasının tahmin edilmesini sağlamaktadır. 8 kj/mol 'den küçük hesaplanan E değeri fiziksel, 8 ile 16 kj/mol arasında hesaplanan E değeri iyon değişimi, 16 kj/mol'den büyük hesaplana değerler için ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiği yorumu yapılabilmektedir [49]. Ancak literatürde adsorpsiyonun türünü belirlemek amacıyla bu varsayımın her zaman net sonuç vermediğini bildirmektedir. Sırasıyla konvansiyonel adsorpsiyon ve US ışınımlı adsorpsiyon prosesleri için 1 kJ/mol ve 1,58 kJ/mol olarak hesaplanan E değerleri, her iki prosesinde fiziksel olarak gerçekleştiğini gösterse dahi proseslerin Langmuir izoterm modeli ile yüksek uyumu MM gideriminin fiziksel destekli kimyasal reaksiyon olduğunu göstermektedir [179].

7.3.4 Temkin İzoterm Modeli



Şekil 7. 42 Temkin izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem)

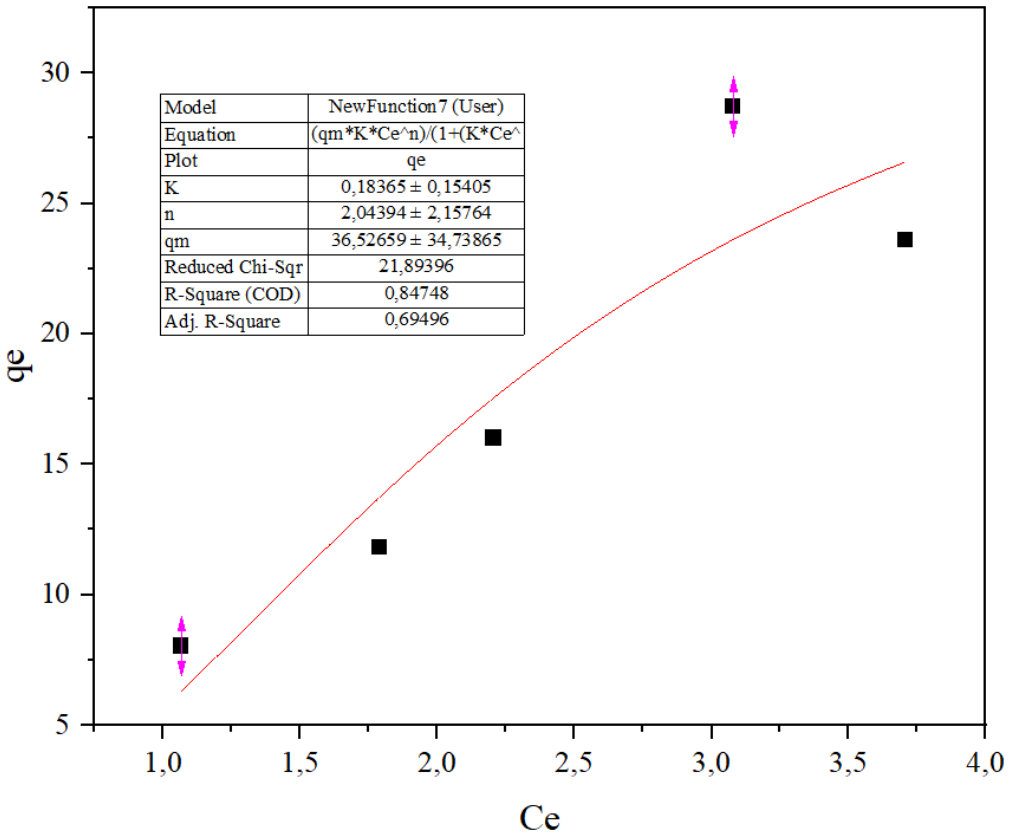


Şekil 7. 43 Temkin izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi)

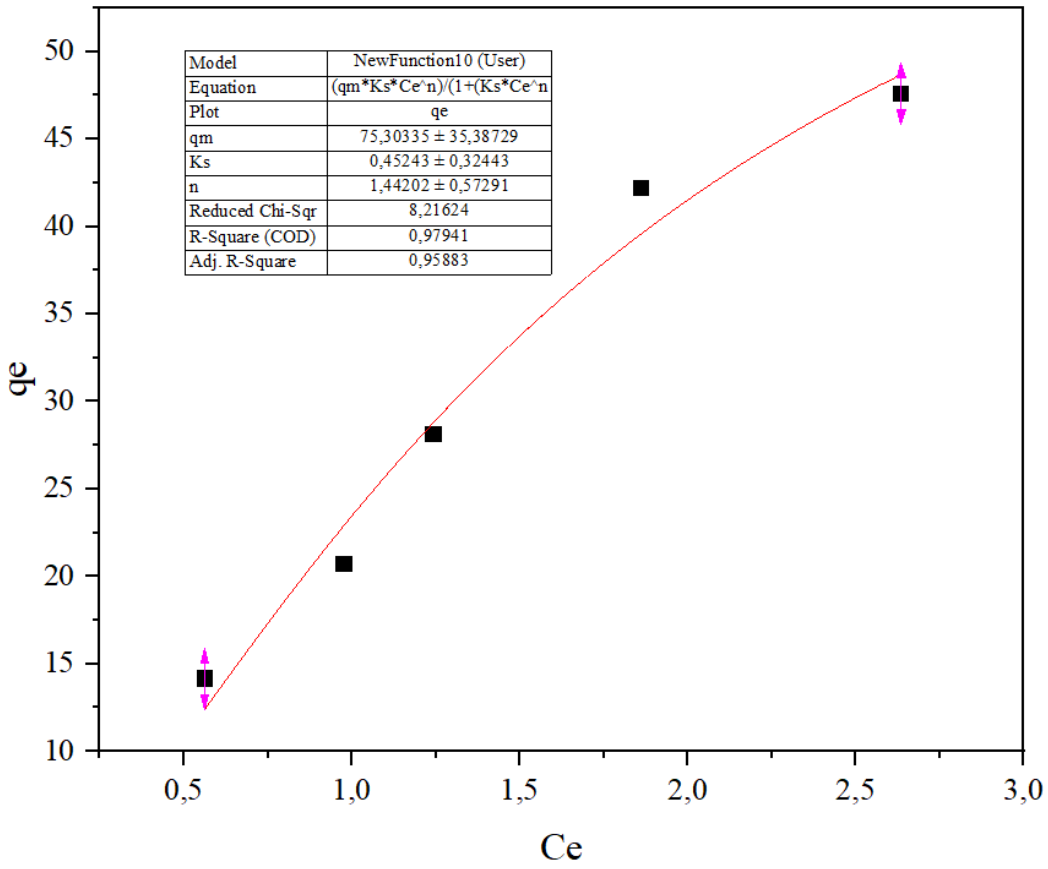
Temkin izoterm modeli, aşırı düşük veya çok yüksek konsantrasyon değerlerini önemsemeyerek, adsorban-adsorbat etkileşimlerini dikkate alan bir yaklaşımdır. Model, yüzey kaplamasının artmasıyla birlikte tabakada yer alan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (ΔH_{ads}) sıcaklığa bağlı olarak doğrusal bir şekilde azaldığını varsayar ve bağlanma enerjilerinin yüzey boyunca homojen şekilde dağıldığı kabul edilir [69]. Tablo 7.11 incelendiğinde adsorpsiyon ısısı ile ilişkili BT değeri her iki

proses içinde pozitif hesaplanmıştır (BT = -ΔH). Bu bağlamda proseslerin ekzotermik olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

7.3.5 Sips İzoterm Modeli



Şekil 7. 44 Sips izoterm eğrisi (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 45 Sips izoterm eğrisi (US ışınım yöntemi)

Sips izotermi, Freundlich izoterminden artan konsantrasyon ile adsorbe edilen miktardaki sürekli artışı sorun olarak görerek Freundlich ve Langmuir izotermlerini birleştiren, kombinasyon bir izoterm modelidir. Bu model düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermine evrilir bu sebeple, Henry yasasına uymaz. Yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izoterminin tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi niteliğini tahmin etmektedir. n_s heterojenlik faktörü olarak kabul edilmektedir ve n_s değeri ne kadar büyükse sistemin o kadar heterojen olduğu kabul edilmektedir. n_s değerinin 1'e yaklaşması eş dağılımlı etkileşimin gerçekleştiği yani homojen bağlanma bölgelerine sahip bir katıyı ifade etmektedir. n_s değerinin 1 olarak hesaplandığı durumlarda ise, ideal yüzeyler için geçerli olan Langmuir denklemi elde edilir [69, 171]. Bu çalışmada Konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyon proseslerin için sırasıyla n_s değerleri, 2,04 ve 1,44 olarak hesaplanmıştır bu her iki prosesinde Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu bildirmektedir.

Tablo 7. 10 İzoterm parametreleri

İzoterm Modeli	Parametre	Konvansiyonel	US ışınım
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	625	153,846
	K_L (L mg-1)	0,012	0,176
	R^2	0,9619	0,9843
Freundlich	K_F (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$	7,305	22,683
	1/n	1,0093	0,836
	R^2	0,916	0,9787
D-R	q_m (mg g^{-1})	28,0279	48,6572
	K_{DR} (mol^2/kJ^2)	0,5	0,2
	E (kJ/mol)	1	1,5811
	R^2	0,8457	0,9111
Temkin	B_T (J/mol)	15,7590	23,3190
	K_T (L/g)	1,4130	2,9091
	R^2	0,8231	0,9601
Sips	q_m (mg g^{-1})	36,5265	75,3033
	K_S (L^{ns} mg^{-ns})	0,1836	0,4524
	n	2,0439	1,4420
	R^2	0,6949	0,9588

7.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorbanın temel özelliklerini değerlendirme ve karakterize edilmesi noktasında oldukça önemlidir [1].

Tablo 7. 11 Adsorpsiyon kinetiği çalışma şartları

	Konsantrasyon	Reaksiyon süresi	Adsorban dozu	pH
US ışınım	10-35 ppm	15-65 dk	0,03 g	9
Konvansiyonel	10-35 ppm	15-75 dk	0,05 g	9

Tablo 7.11'de belirtilen çalışma şartlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda adsorpsiyon sürecinin kinetik davranışı açıklanmıştır. Bu çalışmada literatürdeki araştırmalarla uyumlu olarak dört farklı kinetik modeli kullanılarak açıklanmıştır; yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik, elovich ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tablo 7.12'de yalancı birinci

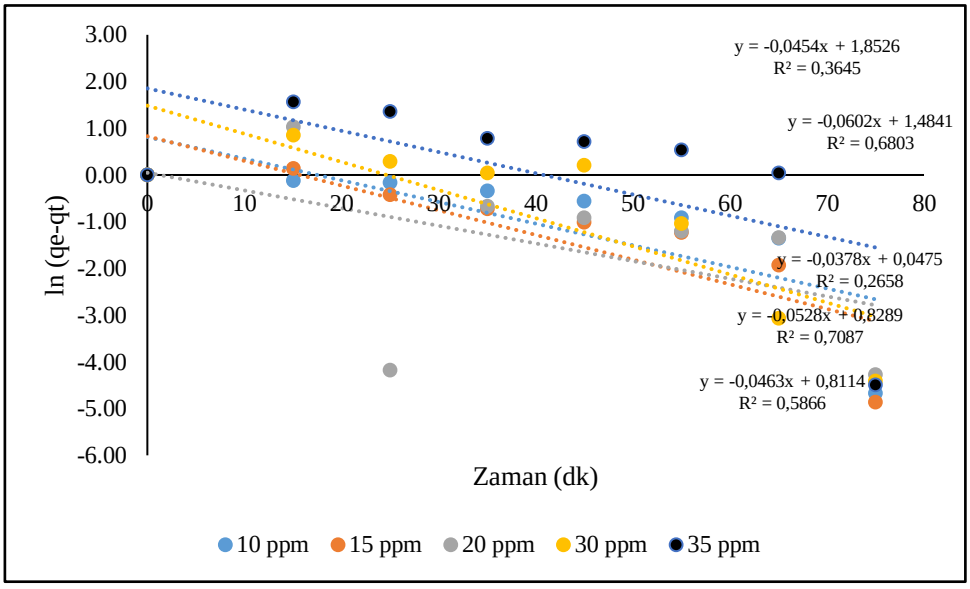
derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin 25 °C sıcaklıktaki kinetik parametreleri listelenmiştir.

Tablo 7. 12 Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri

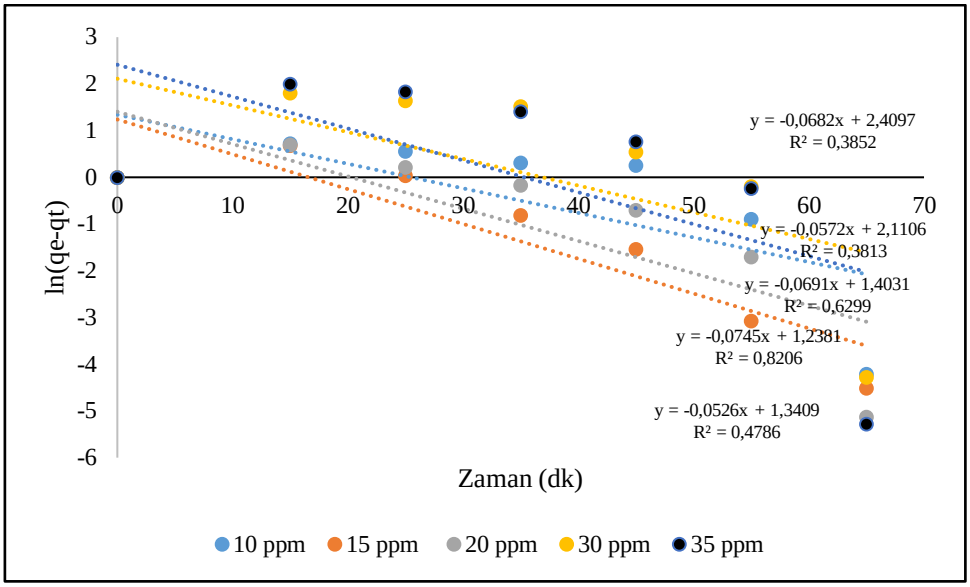
		Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	C_0 (ppm)	k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
Konvansiyonel	10	0,0463	2,2511	0,5866	0,0648	8,0128	0,9971
	15	0,0528	2,2908	0,7087	0,0720	11,8906	0,9993
	20	0,0378	1,0486	0,2658	0,0501	16,1290	0,9983
	30	0,0602	4,4110	0,6803	0,0308	23,8095	0,9987
	35	0,0454	6,3764	0,3645	0,0142	28,7356	0,9964
US Işınımlı	10	0,0526	3,8225	0,4786	0,0314	14,1443	0,9939
	15	0,0745	3,4491	0,8206	0,0482	20,9205	0,9993
	20	0,0691	4,0678	0,6299	0,0426	28,2486	0,9995
	30	0,0572	8,2532	0,3813	0,0102	42,7350	0,9949
	35	0,0682	11,1306	0,3852	0,0088	48,3092	0,9955

Tüm deney verileri incelendiğinde, her iki prosesinde yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

7.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model



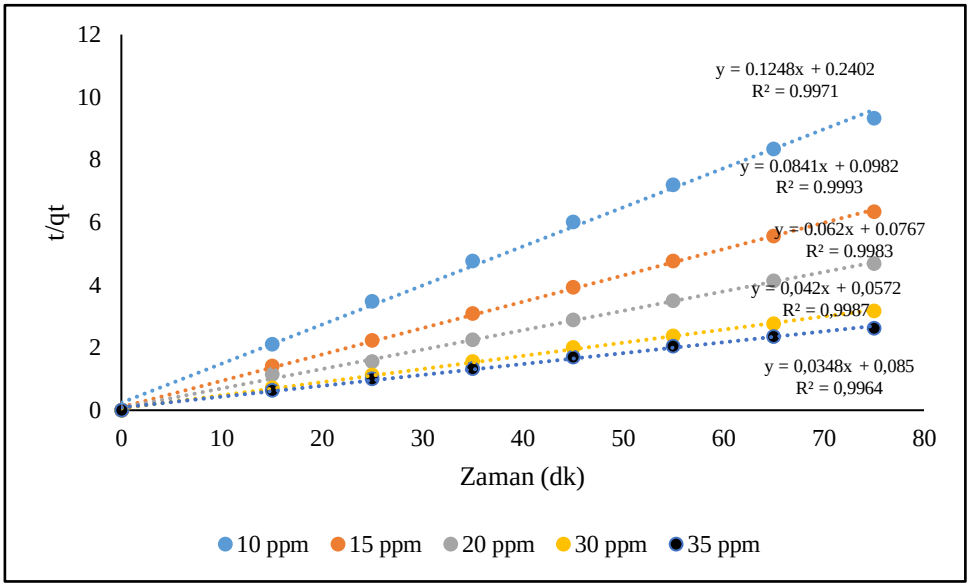
Şekil 7. 46 Yalancı birinci dereceden kinetik model (Konvansiyonel yöntem)



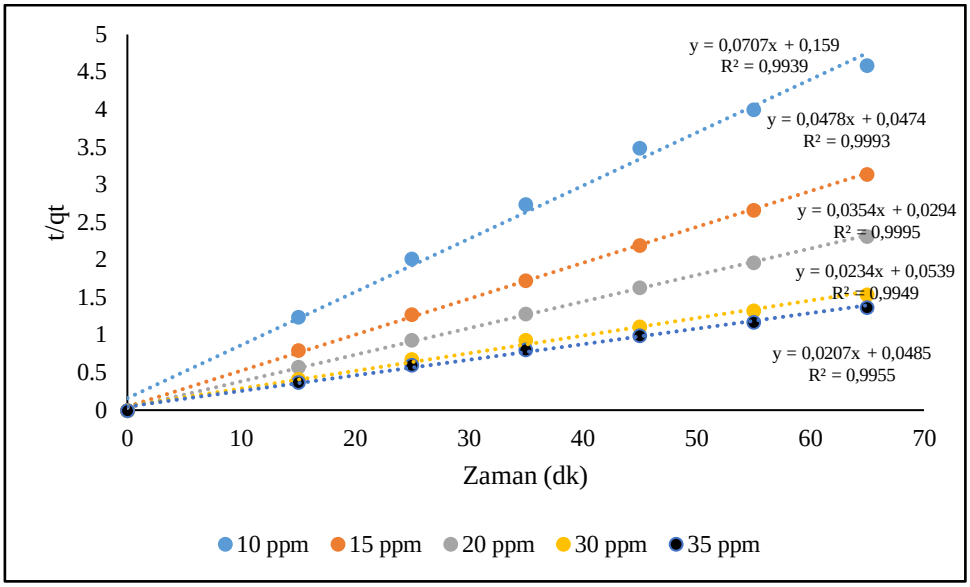
Şekil 7. 47 Yalancı birinci dereceden kinetik model (US ışınım yöntemi)

Zamana karşılık, ln(qe-qt) değerleri ile çizilen grafikler Şekil 7.46 ve Şekil 7.47'de gösterilmiştir. Çizilen grafiklerde doğru eğimi k_1, kesim noktası ise qe değerininin hesaplanmasını sağlamaktadır. Hesaplanan parametreler Tablo 7.12'de listelenmiştir. R^2 değerlerinin düşük, deneysel qe değerlerinin ise elde edilen qe değerlerinden oldukça uzak değerler hesaplanması MM'ni adsorpsiyonunda yalancı birinci derece modelin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

7.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model



Şekil 7. 48 Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Konvansiyonel yöntem)

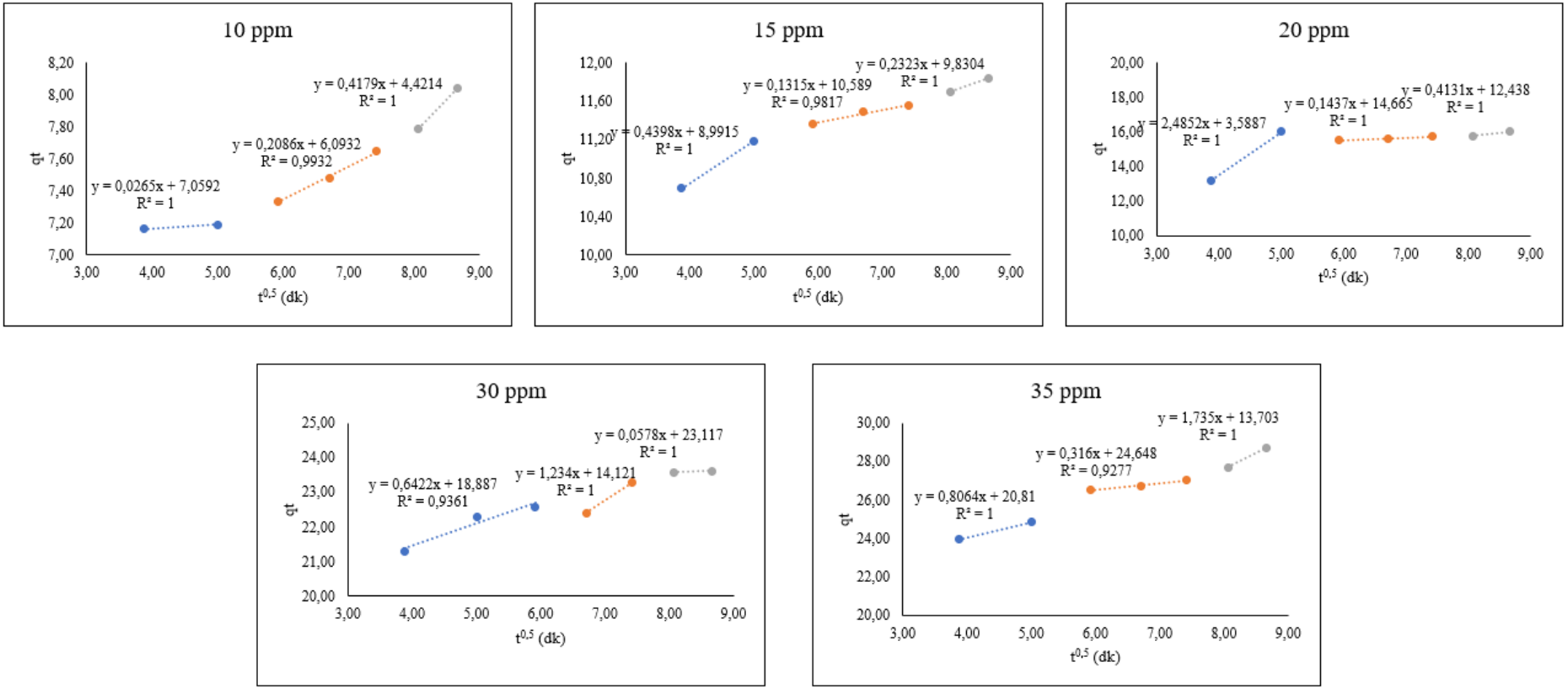


Şekil 7. 49 Yalancı ikinci dereceden kinetik model (US ışınım yöntemi)

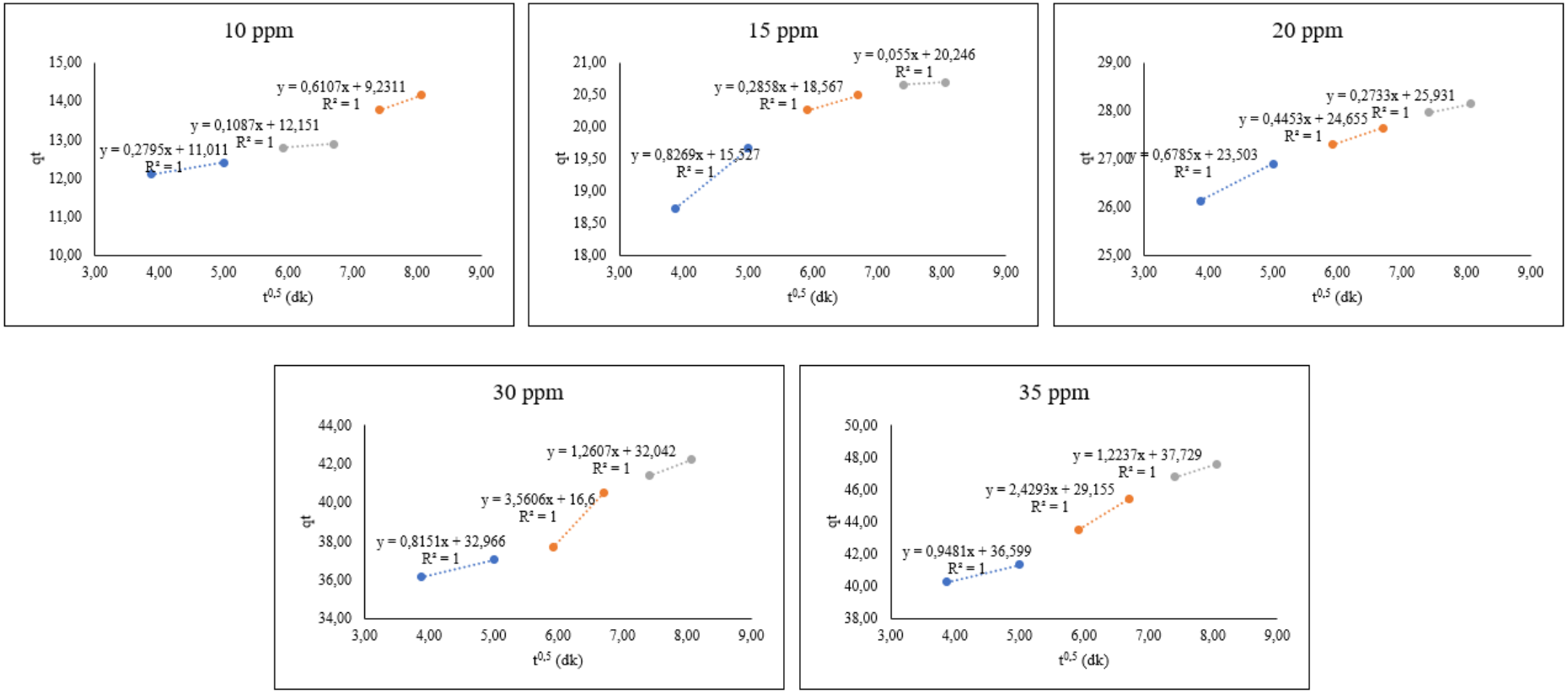
Zamana karşılık, t/qt değerleri ile çizilen grafikler şekilde gösterilmiştir. Çizilen grafiklerin eğiminden qe değeri, kesim noktasından ise k_2 hız sabiti değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan R^2 değerleri 1'e yakın değerlerdir. Kinetik veriler yalancı ikinci dereceden kinetik model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Veriler her iki adsorpsiyon prosesi içinde adsorpsiyon sürecinin MM ve çay arasında elektron paylaşımının veya değişiminin gerçekleştiği kimyasal bir doğaya sahip olduğunu göstermektedir [172]

7.4.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli zamanın bir fonksiyonudur. $t^{0,5}$'e karşı çizilen qt eğrisinin eğimi partikül içi difüzyon hız sabiti, k_i (mg g-1 dk-0.5), kesim noktası ise C değerini vermektedir. Bu tür grafikler, iki veya daha fazla adımın gerçekleştiğini gösteren bir çoklu doğrusallık sunabilmektedir. Çizilmiş olan grafikler incelendiğinde, İlk, daha keskin kısım, dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon aşamasıdır. İkinci kısım, parçacık içi difüzyonun hız kontrollü olduğu kademeli adsorpsiyon aşamasıdır. Üçüncü kısım, çözeltideki son derece düşük adsorbat konsantrasyonları nedeniyle parçacık içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı son denge aşamasıdır [173].



Şekil 7. 50 10, 15, 20, 30 ve 35 ppm için difüzyon modelleri (Konvansiyonel yöntem)



Şekil 7. 51 10, 15, 20, 30 ve 35 ppm için difüzyon modelleri (US ışınım yöntemi)

Tablo 7. 13 Difüzyon modeli parametreleri

Konvansiyonel Adsorpsiyon									
C_0	1.Adım			2.Adım			3.Adım		
	k_i	C_1	R^2	k_i	C_1	R^2	k_i	C_1	R^2
10	0,0265	7,0592	1	0,2086	6,0932	0,9932	0,4179	4,4214	1
15	0,4398	8,9915	1	0,1315	10,5890	0,9817	0,2323	9,8304	1
20	2,4852	3,58687	1	0,1437	14,6650	1	0,4131	12,4380	1
30	0,6422	18,887	0,9361	1,234	14,1210	1	0,0578	23,1170	1
35	0,8064	20,81	1	0,316	24,648	0,9277	1,735	13,703	1
US Işınımlı									
10	0,2795	11,0110	1	0,1087	12,151	1	0,6107	9,2311	1
15	0,8269	15,527	1	0,2858	18,567	1	0,055	20,246	1
20	0,6785	23,503	1	0,4453	24,655	1	0,2733	25,931	1
30	0,8151	32,966	1	3,5606	16,6	1	1,2607	32,042	1
35	0,9481	36,599	1	2,4293	29,155	1	1,2237	37,729	1

Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de verilen grafikler her iki proses için de 10, 15, 20, 30 ve 35 ppm için çoklu doğrusal korelasyon özelliği göstermektedir. Difüzyon modeli paremetreleri Tablo 7.13'de verilmiştir.

7.4.4 Elovich Kinetik Modeli

Tablo 7.14'e göre hesaplanan α değerlerinin β değerlerinde daha büyük olması her iki proses içinde adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızından çok daha büyük olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinin yalancı ikinci derece kinetik modelden daha düşük olması deneysel verilerien Elovich kinetik modeliyle uyumlu olmadığını belirtmektedir.

Tablo 7. 14 Elovich kinetik modeli paremetreleri

		Elovich Kinetik Modeli		
	C_0 (ppm)	**α (mg/g dk)**	**β (mg/g)**	**R^2**
Konvansiyonel	10	2,6633	0,5470	0,9215
	15	4,1148	0,3633	0,9131
	20	5,3399	0,2647	0,9233
	30	8,1417	0,1819	0,9163
	35	8,9005	0,1521	0,9478
US Işınımlı	10	4,3109	0,2971	0,951
	15	6,9116	0,1958	0,9323
	20	9,6041	0,1450	0,9203
	30	12,8463	0,0984	0,9562
	35	14,3659	0,0869	0,9617

7.5 Termodinamik Paremetrelerin Belirlenmesi

Sıcaklığın konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyon sürecine etkisini anlamak için termodinamik parametrelerin (ΔG°, ΔH° ve ΔS°) değerlendirilmesi oldukça önemlidir. ΔG° serbest enerji değişimi, ΔH° entalpi değişimi ve ΔS° entropi değişimini ifade etmektedir.

Eşitlik 4.21, Eşitlik 4.22 ve Eşitlik 4.23 yardımıyla hesaplanan, 1/T'nin $\ln K_d$'ye karşılık çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından sırasıyla ΔH° ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.16'da verilmektedir.

Tablo 7. 15 Termodinamik parametreler

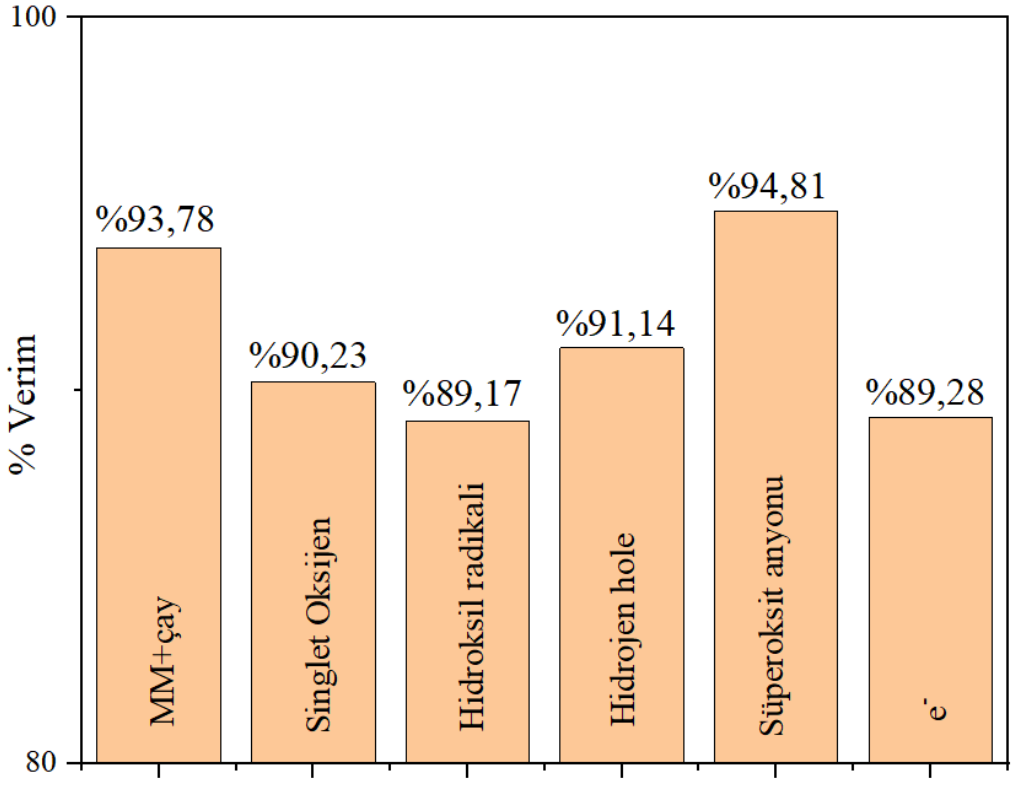
Konsantrasyon(ppm)	Sıcaklık(°C)	ΔG°(j/mol)	ΔH°(j/mol)	ΔS°
10	25	-5139,48	-4633,06	1,70
	35	-5156,47		
	45	-5173,45		
15	25	-4806,83	-3944,99	2,89
	35	-4835,27		
	45	-4864,16		
20	25	-5112,30	-13329,83	-27,56
	35	-4836,69		
	45	-4561,07		
30	25	-4852,08	-4910,08	-0,19
	35	-4850,13		
	45	-4848,19		
35	25	-5686,26	-14124,65	-28,30
	35	-5403,23		
	45	-5120,21		

Yapılan hesaplamalar sonucunda ΔG° değerleri sıfırdan küçük hesaplanmıştır, bu MM'nin evsel çay atıkları ile konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyonun uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleştiğini ve harici bir enerjiye ihtiyaç duyulmadığını ifade etmektedir. Entalpi değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. 10 ve 15 ppm çözeltilerde ΔS° değerinin pozitif hesaplanırken artan konsantrasyon değerleri için entropi değeri negatif hesaplanmıştır. Bu yüksek konsantrasyonlarda sisteminin düzensizliğinin azaldığını bildirmektedir [174].

7.6 Sonikasyonun Etkisinin İncelenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde, evsel çay atığının adsorbent olarak kullanıldığı US ışınımlı adsorpsiyon sürecinde MM sulu çözeltisinin bozunma verimi (%) ve kapasitesi (qe) üzerinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu ve sürece etkisi incelenmiştir. US ışınım adsorpsiyon prosesi ile hidroksil radikali, hidrojen hole (h^+), singlet oksijen, hidratlanmış elektronlar (e^-) ve süperoksit reaktif oksijen türlerinin varlığı incelenmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar sonik etkinin tek başına ve reaktif oksijen üreteci bir adsorbent varlığında yukarıda sözü edilen ROS türleri ürettiğini ayrıca MM'nin sonik etkiye karşı duyarlı olduğunu ve sonik etki altında ROS oluşturduğunu bildirmektedir. US ışınımlı süreçlerde herhangi bir toksik yan ürün oluşturmadan arıtım sağladığı da ayrıca önemli bir tespittir [140, 149].

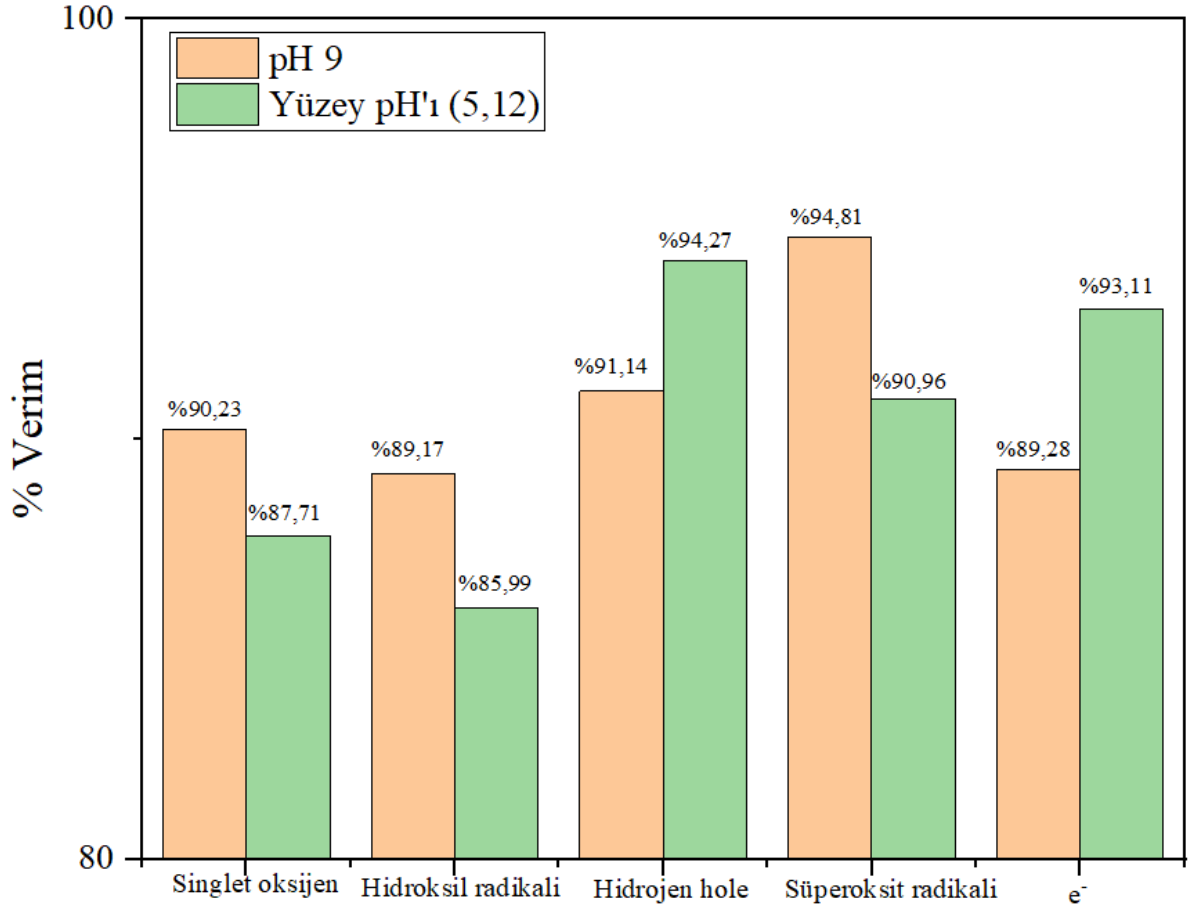
Radikal oluşumunu onaylamak ve türlerinin belirlemek için yapılan yakalama deneyleri US ışınım ile boya giderim yönteminde belirlenen optimum çözelti pH'ında (pH 9) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 52 Radikal yakalama analizleri % verim değerleri

ROS oluşumu ve sürece katkısı hesaplanan % verim değerleriyle ilişkisi grafik Şekil 7.52'de verilmiştir. Gerçekleştirilen analizler doğrultusunda en düşük MM'nin giderme verimliliği (%) değeri OH^- radikali varlığı test edilen radikal yakalayıcıda elde edilmiştir. Ortama katılan IPA'nın varlığının hidroksil radikallerini azaltmış ve böylece boya giderim veriminin düşmesine neden olmuştur. Bu durum hidroksil radikali üretiminin MM bozunumunda önemli role sahip olduğunun göstergesidir. Sulu çözeltide sonikasyon etkisi ile oluşan hidroksil radikalini ise sırasıyla e^-, singlet oksijen, hydrogen hole ve süperoksit radikali takip etmektedir.

MM'nin gideriminde sonikasyon etkinin çözelti pH değişimine bağlı olarak değişiminin belirlenmesi amacıyla, MM'nin yüzey pH'ında (pH 5,12) radikal oluşumu ve türlerin katkısının belirlenmesi çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar boya çözeltisinde oluşan hidroksil radikal miktarının pH 9 durumundan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Çözelti pH'ı organik kirleticilerin deprotanlanmasına/protanlanmasına neden olduğu bilinmektedir. MM asidik ortamda protanlanmış formda bazik şartlar altında ise deprotasyona uğramaktadır. Bu bağlamda asidik şartlarda MM'nin oksidasyon potansiyeli daha yüksek olması ve bazik boyar madde çözeltisinde sonokimyasal yollarla üretilen hidroksil radikalinin OH- iyonları etkileşimi ile açıklanabilmektedir [175, 176].



Şekil 7. 53 Radikal yakalama analizleri % verim değerleri (pH 9 ve yüzey pH'ı)

8
SONUÇ

Tablo 8. 1 Çeşitli lignoselülozik atıkların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Max. adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Konvansiyonel adsorpsiyon		
Siyah çay atıkları	113,146	158
NaOH modifiye çay atıkları	242,11	180
Pirinç samanı	160,5	41
Türk kahvesi posası	67,14	157
Bu çalışma	625	
US ışınımlı giderim		
Sumak yaprakları	5,8	50
Süt devedikeni tohumu	181,49	163
Kiraz ağacı odunu	41,49	49
Bu çalışma	153,846	

Langmuir izoterm denklemi ile uyumlıu olan her iki proses için de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli lignoselülozik adsorbanlarla karşılaştırılması Tablo 8.1'de verilmektedir. MM'nin mikrodalga destekli kurutularak hazırlanmış evsel siyah çay atıklarıyla giderimi konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyon prosesleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Her

iki proses için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ve boyar madde gideriminin pH 9'da elde edildiği sonucuna varılmıştır. MC'nin pH_{PZC} değeri 5,7 bulunmuştur. Bu, her iki süreç içinde alkali ortamda MM giderimi daha performanslı olduğunu doğrulamaktadır. Çalışmada minimum adsorban dozu ve optimum temas süresi ile maksimum MM giderimi hedeflenmektedir. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde optimum adsorban dozu 0,05 g olarak belirlenmiştir, US ışınım adsorpsiyon çalışmalarında maksimum adsorpsiyon verimi 0,05 g çay ile hesaplanmıştır fakat optimum adsorban dozu kinetik çalışmaların desteklemesi amacıyla 0,03 g olarak belirlenmiştir. Optimum temas süresi konvansiyonel adsorpsiyon prosesinde 75 dk, US ışınımlı adsorpsiyon prosesinde ise 65 dk olarak belirlenmiştir. Her iki proses içinde konsantrasyonun artmasıyla MM gideriminde artış gözlemlenmiştir. Bu, çay moleküllerinin yüzeylerinin doygunluğa henüz ulaşmadığını yüksek konsantrasyonlarda da aktif bölgelerin varlığını bildirmektedir. US ışınım ile MM gideriminin daha yüksek verim ile gerçekleşmesi US ışınımın sebep olduğu akustik kavitasyonun ROS oluşumunu desteklemesi ve MM'nin oksidasyon prosesleri yoluyla efektif parçalanması sonucudur. Konvansiyonel adsorpsiyon prosesi için gerçekleştirilen termodinamik incelemeler, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve 35°C'de maksimum verime ulaşıldığını göstermektedir. XRD analizi ile mikrodalga destekli kurutulmuş siyah çayın, kristalin ve amorf yapısı, FT-IR analizi ile adsorban malzeme hazırlama prosedürünün siyah çayın yapısındaki kromofor gruplarını giderdiğini doğrulamıştır. Gerçekleştirilen FESEM-EDS analizleri ile mikrodalga destekli kurutulmuş siyah çay atıklarının gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. EDS analizi sonrasında MC1 ve MC2'ye ait elemental veriler incelendiğinde artan azot miktarı ile klor ve sülfür elemetlerinin saptanması MM'ye ait yapısal bileşenlerin varlığını bildirmektedir. Bu veriler çay atıkları ile MM gideriminin gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Zeta potansiyeli ise MC0 için -29,8 mV, MC için ise -21,9 mV olarak ölçülmüştür, bu değerler katyonik bir boyar madde olan MM'nin gideriminde çayın etkili bir adsorban olduğunu ispatlamaktadır. Her iki prosesinde en uyumlu olduğu izoterm modeli Langmuir olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli için maksimum adsorpsiyon kapasitesi konvansiyonel adsorpsiyon ve US ışınımlı giderim için sırasıyla 625 ve 153,846 mg/g olarak hesaplanmıştır. D-R izoterm modeli yardımıyla konvansiyonel ve US ışınımlı adsorpsiyon prosesleri için E değerleri sırasıyla 1 ve

1,5811 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Konvansiyonel adsorpsiyona göre daha yüksek hesaplanan E değeri US ışınımın çay yüzeyinin morfolojisini ve aktif bölge sayısını arttırarak boyar madde giderimini desteklediğini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda Temkin izoterm modeline US ışınmlı adsorpsiyon prosesinin daha uyumlu olduğu ve pozitif hesaplanan B_T değerleri proseslerin ekzotermik olarak gerçekleştiğini bildirmektedir. Kinetik analizlerde yalancı ikinci dereceden model, her iki proses için daha güvenilir sonuçlar vermiştir. Negatif serbest enerji (ΔG) ve entalpi (ΔH) değerleri, prosesin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu kanıtlamıştır. Pozitif entropi değişimi (ΔS) ise düşük konsantrasyonlarda yüzey düzensizliğini işaret etmektedir. Radikal yakalama analizleri sonucunda Hidroksil radikalinin MM gideriminde önemli role sahip olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel veriler, evsel siyah çay atıklarının sulu çözeltilerden MM boyar maddesinin giderilmesinde sürdürülebilir ve yeşil bir alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu çalışmanın bulguları ışığında ilerleyen araştırmalarda, endüstriyel atıksular üzerinde uygulanabilirliği, adsorbanın (MC) yeniden kullanım (rejenerasyon) performansının değerlendirilmesi ve yüzey modifikasyonları ile kapasitenin artırılmasına yönelik çalışmalar önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Dwivedi, A. K. (2017). Researches in water pollution: A review. International Research Journal of Natural and Applied Sciences, 4(1), 118-142.

[2] Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. Water research, 47(12), 3931-3946, https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058.

[3] Deshmukh, S. M., Dhokpande, S. R., Sankhe, A., & Khandekar, A. (2025). Effluent wastewater technologies for textile industry: a review. Reviews in Inorganic Chemistry, 45(1), 21-40, https://doi.org/10.1515/revic-2024-0046.

[4] Luján-Ornelas, C., Güereca, L. P., Franco-García, M. L., & Heldeweg, M. (2020). A life cycle thinking approach to analyse sustainability in the textile industry: a literature review. Sustainability, 12(23), 10193, https://doi.org/10.3390/su122310193.

[5] Tüfekci, N., Sivri, N., & Toroz, İ. (2007). Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge limits by water quality standards. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 7(2).

[6] Güneş, A. Metilen mavisi tekstil boyar maddesinin doğal sarı kil kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile arıtımının incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[7] Bamaniya, P. K., Iqbal, G., & Bambhaniya, I. J. (2023). Sewage and its impact on aquatic ecosystems. AgriGate–An International Multidisciplinary e-Magazine, 3(8), 237-243.

[8] Cerit, A. (2021). Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 36(4), 1801-1815.

[9] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. Environmental pollution, 252, 352-365, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072.

[10] Yakut, Ş. M. (2019). Çevre mühendisliğinde su arıtımında ultrases uygulamaları. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(1), 73-81, https://doi.org/10.17100/nevbiltek.431224

[11] Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. Chemical Engineering Journal, 401, 126158, https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158

[12] Namal, O. Ö. (2017). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6, 388-396, https://doi.org/10.17100/nevbiltek.322169

[13] Mohammed, M. S. A. I. A., Shitu, A., & Ibrahim, A. (2014). Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. Res. J. Chem. Sci. ISSN, 2231, 606X.

[14] Altıntıg, E., Daglar, M., & Altundag, H. (2020). Removal of methylene blue with nanomagnetic coated wild chestnut shells: thermodynamic, kinetic, isotherm, and mechanism studies. Desalination and Water Treatment, 207, 398-409, https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26434

[15] Wu, J., Annath, H., Chen, H., & Mangwandi, C. (2023). Upcycling tea waste particles into magnetic adsorbent materials for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. Particuology, 80, 115-126, https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.11.017

[16] Genç, N. (2011). Atıkların Biyohidrojen Üretim Potansiyellerinin Değerlendirilmesi. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 17(2).

[17] Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. E. K., & Bouhfid, R. (2024). Recent advances in eco-friendly composites derived from lignocellulosic biomass for wastewater treatment. Biomass Conversion and Biorefinery, 14(11), 12085-12111, https://doi.org/10.1007/s13399-022-03159-9

[18] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarım Reformu Genel Müdürlüğü Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, 2024, çay ürün raporu

[19] Mao, Y. L., Wang, J. Q., Chen, G. S., Granato, D., Zhang, L., Fu, Y. Q., ... & Xu, Y. Q. (2021). Effect of chemical composition of black tea infusion on the color of milky tea. Food Research International, 139, 109945, https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109945

[20] Elmas, C., & Gezer, C. (2019). Çay bitkisinin (Camellia sinensis) bileşimi ve sağlık etkileri. Akademik Gıda, 17(3), 417-428, https://doi.org/10.24323/akademik-gida.647733

[21] Özel, S. E. V. D. A. (2018). Türkiye'de Deponi Alanlarının Sürdürülebilir Çevre Koruma ve Çevresel Etkilerine İlişkin Bir Değerlendirme. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (13), 31-38, https://doi.org/10.31590/ejosat.394890

[22] Aslan, Ş., Yıldız, S., & Öztürk, M. (2020). Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu+ 2 biyosorpsiyonu: kinetikler, eşitlikler ve termodinamik. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27(3), 359-367.

[23] Rahmani, N., & Ebrahimi, R. (2024). Removal Kinetics of Methylene Blue from Aquatic Medium Using Hydrogel Nanocomposite Prepared by Ultrasound. Water, Air, & Soil Pollution, 235(9), 571, https://doi.org/10.1007/s11270-024-07383-z

[24] Mei, Y., Zhuang, S., & Wang, J. (2025). Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: A review. Science of The Total Environment, 968, 178898, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178898

[25] Çalışkan, R., Yağcı, S., & Kocabaş, D. S. (2014). Lignoselülozik biyokütlenin ekstrüzyon ile ön işlemi ve enzimatik yolla ksilooligosakkarit üretimi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1(1), 156-171.

[26] Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. Bioresource Technology, 334, 125235, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235

[27] Bilek, S., Melikoğlu, A. Y., & Cesur, S. (2019). Tarımsal atıklardan selüloz nanokristallerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları. Akademik Gıda, 17(1), 140-148, https://doi.org/10.24323/akademik-gida.544980

[28] Kökcü, S., & Sarıgül, N. (2021). Atık Mantar Kompostunun Geleneksel ve Yeni Kullanım Alanları. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(1), 156-166, https://doi.org/10.29048/makufebed.842139

[29] Çakmak, T. G., Saricaoglu, B., Ozkan, G., Tomas, M., & Capanoglu, E. (2024). Valorization of tea waste: Composition, bioactivity, extraction methods, and utilization. Food Science & Nutrition, 12(5), 3112-3124, https://doi.org/10.1002/fsn3.4011

[30] Debnath, B., Haldar, D., & Purkait, M. K. (2021). Potential and sustainable utilization of tea waste: A review on present status and future trends. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 106179, https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106179

[31] Debnath, B., Haldar, D., & Purkait, M. K. (2022). Environmental remediation by tea waste and its derivative products: A review on present status and technological advancements. Chemosphere, 300, 134480, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134480

[32] Gupta, V. K., & Papadakis, R. (2021). Dyes and Pigments-Novel Applications and Waste Treatment, https://doi.org/10.5772/intechopen.90970

[33] Muthu, S. S., & Khadir, A. (Eds.). (2022). Textile Wastewater Treatment: Sustainable Bio-nano Materials and Macromolecules, Volume 1. Springer Nature, https://doi.org/10.1007/978-981-19-2852-9

[34] Yadav, S., Tiwari, K. S., Gupta, C., Tiwari, M. K., Khan, A., & Sonkar, S. P. (2023). A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. Results in Chemistry, 5, 100733, https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100733

[36] 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 https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3

[37] Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı", 109G083 nolu Tübitak KAMAG Projesi, Ankara, 2013

[38] 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, https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060

[39] Firmansyah, M. L., Ashraf, M., & Ullah, N. (2024). A critical review on the removal of anionic dyes by cross-linked resin: Recent progress, challenges and future perspective. Separation and Purification Technology, 131111, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131111

[40] Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. Water, 14(2), 242, https://doi.org/10.3390/w14020242

[41] Leng, L. J., Yuan, X. Z., Huang, H. J., Wang, H., Wu, Z. B., Fu, L. H., ... & Zeng, G. M. (2015). Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. Fuel Processing Technology, 129, 8-14, https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.016

[42] Namal, O. Ö., & Kalıpçı, E. (2017). Sulu çözeltiden modifiyeli kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi boyasının giderimi (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).

[43] Aniagor, C. O., Aly, A. A., Mohamed, L. A., & Hashem, A. (2024). Removal of Methylene blue dye from contaminated wastewater using lignocellulosic biomasses: A comparative study. Waste Management Bulletin, 2(2), 213-225, https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.05.003

[44] Praipipat, P., Ngamsurach, P., Bunchu, K., & Lekwaree, V. (2025). Methylene blue removal using zinc and magnesium oxides doped banana peels: Isotherm, kinetics and mechanism. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 7, 729-740, https://doi.org/10.1016/j.enceco.2025.04.005

[45] Abdulhameed, A. S., Alsayer, I. A., Al Omari, R. H., Abualhaija, M., & Algburi S. (2025). Sustainable polymeric adsorbent of chitosan and acid-modified agricultural waste lettuce (Lactuca sativa L.) leaf for efficient methylene blue dye removal: sustainable water treatment and biomass valorization. Environment, Development and Sustainability, 1-24, https://doi.org/10.1007/s10668-025-06188-2

[46] Boyrazlı, M., Süner, M., Çelik, E., Dere, A., Canbay, C. A., & Karip, E. (2023). Çay Tesisi Atıklarından Hidrotermal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 35(2), 119-129.

[47] Yaqub, A., Zahid, M., Nisa, M. U., Iqbal, T., Shah, K. H., Shah, N. S., & Draz, M. U. (2024). Sustainable removal of methylene blue dye from textile effluents by magnetized Tea waste and Peanut shells. Chemical Engineering Science, 299, 120498, https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120498

[48] Rodríguez-Rasero, C., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C., Montes-Jiménez, V., & Cuerda-Correa, E. M. (2024). Valorizing Tea Waste: Green Synthesis of Iron Nanoparticles for Efficient Dye Removal from Water. Antioxidants, 13(9), 1059, https://doi.org/10.3390/antiox13091059

[49] Ardekani, P. S., Karimi, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Purkait, M. K. (2017). Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: experimental design methodology and artificial neural network. Journal of Molecular Liquids, 229, 114-124, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.028

[50] Gülen, J., Akın, B., & Özgür, M. (2016). Ultrasonic-assisted adsorption of methylene blue on sumac leaves. Desalination and water treatment, 57(20), 9286-9295, https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1029002

[51] Eyupoglu, V., Akin, M. B., Kaya, S., Çaylak, O., Berisha, A., & Çetinkaya, S. (2025). Effective removal of methylene blue dye from aqueous solution using Macrolepiota procera mushroom: Experimental and theoretical studies. Journal of Molecular Liquids, 418, 126714, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126714

[52] Benli, H. (2023). Boya-terbiye bölümlerinde kullanılan reaktif boyarmaddeler, tehlikeleri, oluşabilecek riskler ve çalışan sağlığına etkileri: Derleme. Çalışma İlişkileri Dergisi, 14(1), 81-92.

[53] Demirbağ, Ç., & Dölen, E. (2015). Deniz kabuklularında bulunan indigoid boyarmaddelerin metal etkileşimlerinin spektrofotometrik yöntemle incelenmesi. Marmara Pharmaceutical Journal, 19(2), 116-120, https://doi.org/10.12991/mpj.2015199642

[54] Malinauskiene, L., Bruze, M., Ryberg, K., Zimerson, E., & Isaksson, M. (2013). Contact allergy from disperse dyes in textiles–a review. Contact Dermatitis, 68(2), 65-75, https://doi.org/10.1111/cod.12001

[55] Sridhar, A., Ponnuchamy, M., Kapoor, A., & Prabhakar, S. (2022). Valorization of food waste as adsorbents for toxic dye removal from contaminated waters: A review. Journal of Hazardous Materials, 424, 127432, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127432

[56] Solayman, H. M., Hossen, M. A., Abd Aziz, A., Yahya, N. Y., Leong, K. H., Sim, L. C., ... & Zoh, K. D. (2023). Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(3), 109610, https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610

[57] 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, https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034

[58] Aydoğdu, G. (2012). Boyar madde içeren tekstil atıksularında renk gideriminin entegre arıtım yaklaşımıyla incelenmesi.

[59] Bal, G., & Thakur, A. (2022). Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review. Materials Today: Proceedings, 50, 1575-1579, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.119

[60] Roy, M., & Saha, R. (2021). Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review. Intelligent environmental data monitoring for pollution management, 127-160, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3

[61] Kıranşan, M. (2021). An investigation on the removal of anionic and cationic dyes in wastewater by using sono-photocatalytic oxidation processes. Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, 8(19), 43-54.

[62] Nachiyar, C. V., Rakshi, A. D., Sandhya, S., Jebasta, N. B. D., & Nellore, J. (2023). Developments in treatment technologies of dye-containing effluent:

a review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 7, 100339, https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339

[63] Tripathi, M., Singh, S., Pathak, S., Kasaudhan, J., Mishra, A., Bala, S., ... & Pathak, N. (2023). Recent strategies for the remediation of textile dyes from wastewater: a systematic review. Toxics, 11(11), 940, https://doi.org/10.3390/toxics11110940

[64] 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, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334

[65] Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). Molecules, 26(17), 5419, https://doi.org/10.3390/molecules26175419

[66] Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2), 70-79.

[67] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., & Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4), 235-253.

[68] Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. Environmental Pollution, 280, 116995, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995

[69] 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, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

[70] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 47(3), 755-765, https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5

[71] Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma, 99(3-4), 225-243, https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9

[72] Çalişkan, E. (2011). Bazı ilaç etken maddelerinin sulu ortamda ve yüzey aktif maddeler varlığında adsorpsiyonunun incelenmesi.

[73] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical engineering journal, 156(1), 2-10, https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

[74] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Journal of the American chemical society, 38(11), 2221-2295, https://doi.org/10.1021/ja02268a002

[75] Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. AIChE Journal, 20(2), 228-238, https://doi.org/10.1002/aic.690200204

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

[77] 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, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031

[78] Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. Chemosphere, 307, 135545, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545

[79] Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In Dokl. Akad. Nauk. SSSR. (Vol. 55, pp. 327-329).

[80] Hazzaa, R., & Hussein, M. (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. Environmental Technology & Innovation, 4, 36-51, https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.002

[81] Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta physiochim. URSS, 12, 327-356.

[82] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Journal of chemistry, 2017(1), 3039817, https://doi.org/10.1155/2017/3039817

[83] Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. J. Chem. Phys, 16(429), 490-495, https://doi.org/10.1063/1.1746922

[84] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 24, 1-39.

[85] Erkurt, F. E., & Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 30(1), 257-270, https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.242787

[86] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process biochemistry, 34(5), 451-465, https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5

[87] 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, https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430

[88] Sukmana, H., Radojčin, M., Gyulavári, T., Kozma, G., Kónya, Z., & Hodúr, C. (2025). Utilization of rice husks as effective bioadsorbents for methylene blue removal from wastewater: characterization, adsorption performance, and regeneration studies. Applied Water Science, 15(7), 1-18, https://doi.org/10.1007/s13201-025-02511-4

[89] Elovich, S.Y., Larinov, O.G., 1962. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk. 2, 209–216, https://doi.org/10.1007/BF00908017

[90] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Chemosphere, 258, 127279, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

[91] Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (Δ S° andΔ H°). Journal of Molecular Liquids, 311, 113315, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315

[92] Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. Open Journal of Physical Chemistry, 10(3), 166-182, https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010

[93] Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2006). Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Adsorption, 12, 185-204, https://doi.org/10.1007/s10450-006-0145-0

[94] Eren, Z. (2012). Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. Journal of Environmental Management, 104, 127-141, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.028

[95] Manickam, S., Boffito, D. C., Flores, E. M., Leveque, J. M., Pflieger, R., Pollet, B. G., & Ashokkumar, M. (2023). Ultrasonics and sonochemistry: Editors' perspective. Ultrasonics Sonochemistry, 99, 106540, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106540

[96] Pirsaheb, M., & Moradi, N. (2020). Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway–a systematic review. RSC advances, 10(13), 7396-7423, https://doi.org/10.1039/C9RA11025A

[97] Kaçar, E. (2013). Sulu çözeltilerden ultrasonik sistem ile renk giderimi (Master's thesis, Anadolu University (Turkey).

[98] Ildırar, D. (2014). Maya endüstrisi atıksuyunun ultrases ile koyu renginin giderilmesi.

[99] Hassani, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Kıranşan, M., Karaca, S., Karaca, C., & Khataee, A. (2016). Ultrasound-assisted adsorption of textile dyes using modified nanoclay: Central composite design optimization. Korean Journal of Chemical Engineering, 33, 178-188, https://doi.org/10.1007/s11814-015-0106-y

[100] Mutlu, H., & Apar, D. (2023). Conventional and sonication-assisted biosorption of Remazol Orange RGB dye by active kefir biomass Aktif kefir biyokütlesi ile Remazol Turuncu RGB boyar maddesinin konvansiyonel ve sonikasyon destekli biyosorpsiyonu. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38(4), https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1094608

[101] Archin, S., Sharifi, S. H., & Asadpour, G. (2019). Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: response surface methodology. Journal of Cleaner Production, 239, 118136, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118136

[102] Rivas, D. F., Ashokkumar, M., Leong, T., Yasui, K., Tuziuti, T., Kentish, S., ... & Gardeniers, H. J. (2012). Sonoluminescence and sonochemiluminescence from a microreactor. Ultrasonics sonochemistry, 19(6), 1252-1259, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.008

[103] Li, S., Wang, G., Qiao, J., Zhou, Y., Ma, X., Zhang, H., ... & Song, Y. (2018). Sonocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous solution caused by a novel Z-scheme sonocatalyst, mMBIP-MWCNT-In2O3 composite. Journal of Molecular Liquids, 254, 166-176, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.115

[104] Gramza, A., Pawlak-Lemañska, K., Korczak, J., Wasowicz, E., & Rudzinska, M. (2005). Tea extracts as free radical scavengers. Polish Journal of Environmental Studies, 14(6), 861.

[105] Truong, V. L., & Jeong, W. S. (2021). Cellular defensive mechanisms of tea polyphenols: structure-activity relationship. International journal of molecular sciences, 22(17), 9109, https://doi.org/10.3390/ijms22179109

[106] Kütük, N., Boran, F., & Gürer, S. C. (2023). Mor lahana özütü kullanarak grafen oksitin indirgenmesi ve oksidasyon ile fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 38(3), 1331-1344, https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1062651

[107] Gul, E. M., Dumanli, F. T. S., Kipcak, A. S., & Derun, E. M. (2025). Surfactant-assisted synthesis of anhydrous magnesium borates for Congo red photodegradation. Ceramics International, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.185

[108] Ding, L., Hou, Y., Liu, H., Peng, J., Cao, Z., Zhang, Y., ... & Liu, G. (2023). Alcohols as scavengers for hydroxyl radicals in photocatalytic systems: Reliable or not?. ACS Es&t Water, 3(11), 3534-3543, https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00271

[109] Fónagy, O., Szabo-Bardos, E., & Horváth, O. (2021). 1, 4-Benzoquinone and 1, 4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 407, 113057, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113057

[110] Andres Garcia-Diosa, J., Grundmeier, G., & Keller, A. (2024). Highly Efficient Quenching of Singlet Oxygen by DNA Origami Nanostructures. Chemistry–A European Journal, 30(46), e202402057, https://doi.org/10.1002/chem.202402057

[111] Puga, F., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2024). A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. Applied Catalysis A: General, 119879, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119879

[112] Ethaib, S., Omar, R., Kamal, S. M., & Biak, D. A. (2015). Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. Journal of Engineering Science and Technology, 10, 97-109,

[113] Gümüşderelioğlu, M., & Kaynak, G. (2012). Mikrodalgalar ve uygulamaları. Bilim ve Teknik, 536, 38-42.

[114] da Silva Lacerda, V., López-Sotelo, J. B., Correa-Guimarães, A., Hernández-Navarro, S., Sánchez-Bascones, M., Navas-Gracia, L. M., ... & Martín-Gil, J. (2015). A kinetic study on microwave-assisted conversion of cellulose and lignocellulosic waste into hydroxymethylfurfural/furfural. Bioresource technology, 180, 88-96, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.089

[115] Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. Bioresource Technology, 334, 125235, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235

[116] Fernandes, A., Cruz-Lopes, L., Esteves, B., & Evtuguin, D. V. (2023). Microwaves and ultrasound as emerging techniques for lignocellulosic materials. Materials, 16(23), 7351, https://doi.org/10.3390/ma16237351

[117] Grimsley, G. R., & Pace, C. N. (2003). Spectrophotometric determination of protein concentration. Current protocols in protein science, 33(1), 3-1, https://doi.org/10.1002/0471140864.ps0301s33

[118] Li, L., Zhao, H., Ni, N., Wang, Y., Gao, J., Gao, Q., ... & Zhang, Y. (2022). Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 275, 121192, https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121192

[119] Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods (pp. 81-124). Woodhead Publishing, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3

[120] V. A. E. Barrios, J. R. R. Méndez, N. V. P. Aguilar, G. A. Espinosa, and J. L. D. Rodríguez, "FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials," Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol., 2012, doi: 10.5772/36044, https://doi.org/10.5772/36044

[121] Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy (Vol. 56). New York: Springer, https://doi.org/10.1007/b136495

[122] Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential–what they are and what they are not?. Journal of controlled release, 235, 337-351, https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017

[123] Nasiruddin Khan, M., & Sarwar, A. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. Surface review and letters, 14(03), 461-469, https://doi.org/10.1142/S0218625X07009517

[124] Langford, A., Bruchsaler, M., & Gupta, M. (2022). Suspension properties and characterization of aluminum-adjuvanted vaccines. In Practical aspects of vaccine development (pp. 225-266). Academic Press, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814357-5.00008-8

[125] Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021, September). Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 1184, No. 1, p. 012004). IOP Publishing, https://doi.org/10.1088/1757-899X/1184/1/012004

[126] Hutin, A. (2022). Difference between isoelectric point (IEP), point of zero charge (PZC), and isoionic point (IIP). The little corner of science: Vol. Application Notes φ-χ: Theory (1.0). Zenodo, 1-5.

[127] 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, https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7

[128] Rakcho, Y., Mouiya, M., et al. (2023). Treatment of Seawater and Wastewater Using a Novel Low-cost Ceramic Membrane Fabricated With Red Clay and Tea Waste. Arabian Journal of Chemistry, 16(11), 105277, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105277

[129] Ahmaruzzaman, M., & Gayatri, S. L. (2010). Activated Tea Waste As a Potential Low-Cost Adsorbent For The Removal of p-nitrophenol From, Wastewater. Journal of Chemical & Engineering Data, 55(11), 4614-4623, https://doi.org/10.1021/je100117s

[130] Xu, H., Yang, C., & Song, H. Y. (2025). Eco-Friendly Dyeing and Functional Finishing of Organic Cotton Using Optimized Oolong Tea Stems (Agricultural Waste) Through Response Surface Methodology. Molecules, 30(3), 509, https://doi.org/10.3390/molecules30030509

[131] Madrakian, T., Afkhami, A., & Ahmadi, M. (2012). Adsorption and Kinetic Studies of Seven Different Organic Dyes Onto Magnetite Nanoparticles Loaded Tea Waste and Removal of Them From Wastewater Samples. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 99, 102-109, https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025

[132] Tabak, N. (2017). Çay Bitkisinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Kafein Eldesinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

[133] Sayğılı, H., Akkaya Sayğılı, G., & Güzel, F. (2018). Surface Modification of Black Tea Waste Using Bleaching Technique for Enhanced Biosorption of Methylene blue in Aqueous Environment. Separation Science and Technology, 53(18), 2882-2895, https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1495735

[134] Özyaman, M. N., Çağşırlı, S., & Özüdoğru, Y. (2023). Adsorption and Kinetic Studies of Methylene Blue From Aqueous Solution Using Modified Spent Tea Leaves. Hittite Journal of Science and Engineering, 10(2), 145-151, https://doi.org/10.17350/HJSE19030000301

[135] Değermenci, G. D., Değermenci, N., Ayvaoğlu, V., Durmaz, E., Çakır, D., & Akan, E. (2019). Adsorption of Reactive Dyes on Lignocellulosic Waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Journal of Cleaner Production, 225, 1220-1229, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260

[136] Mahmoud, D. A., & Allam, M. A. (2020). Tea Wastes As An Alternative Sustainable Raw Material for Ethanol Production. Egyptian Journal of Chemistry, 63(7), 2683-2697, https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.21785.2293

[137] Rehman, H., Javed, T., Thumma, A., Uddin, A. N., Singh, N., Baig, M. M., ... & Haider, M. N. (2024). Potential of easily available low-cost raw cotton for the elimination of methylene blue dye from polluted water. Desalination and Water Treatment, 318, 100319, https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100319

[138] Chen, X., Ren, Y., Qu, G., Wang, Z., Yang, Y., & Ning, P. (2023). A review of environmental functional materials for cyanide removal by adsorption and catalysis. Inorganic Chemistry Communications, 157, 111298, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111298

[139] Malakahmad, A., Tan, S., & Yavari, S. (2016). Valorization of wasted black tea as a low-cost adsorbent for nickel and zinc removal from aqueous solution. Journal of Chemistry, 2016(1), 5680983, https://doi.org/10.1155/2016/5680983

[140] Lu, N., Tian, Y., Wei, L., Zhang, G., Xie, C., He, T., ... & Wang, G. (2023). Effect of ultrasound with methylene blue as sound sensitive agent on virus inactivation. Medicine in Novel Technology and Devices, 17, 100204, https://doi.org/10.1016/j.medntd.2022.100204

[141] Ateş, A., Mert, Y., & Timko, M. T. (2023). Evaluation of characteristics of raw tea waste-derived adsorbents for removal of metals from aqueous medium. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-16, https://doi.org/10.1007/s13399-021-01721-5

[142] Pirbazari, A. E., Pargami, N. R., Ashja, N., & Emami, M. S. (2015). Surfactant-coated tea waste: Preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption from aqueous solution. Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 5(5), 1, https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000310

[143] Siddiqui, S. I., Rathi, G., & Chaudhry, S. A. (2018). Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies. Journal of Molecular Liquids, 264, 275-284, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.065

[144] Hemdan, S. S. (2023). The shift in the behavior of methylene blue toward the sensitivity of medium: Solvatochromism, solvent parameters, regression analysis and investigation of cosolvent on the acidity constants. Journal of Fluorescence, 33(6), 2489-2502, https://doi.org/10.1007/s10895-023-03234-y

[145] Yemiş, F., & Yenil, N. (2018). Metilen mavisi ve Alizarinin lüminesans spektrometresi ile asitlik sabitlerinin tayini ve bazı metal duyarlılıklarının incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 6(2), 317-330, https://doi.org/10.15317/Scitech.2018.135

[146] Mashoene, T. N., Leudjo Taka, A., Akpotu, S. O., Lawal, I. A., & Klink, M. J. (2023). Surface Modification of tea-waste-based biochar adsorbent: Synthesis, characterization, and batch adsorption for the removal of zidovudine ARV drug and phenol. Applied Sciences, 13(13), 7493, https://doi.org/10.3390/app13137493

[147] Diniz, P. H. G. D., Barbosa, M. F., de Melo Milanez, K. D. T., Pistonesi, M. F., & de Araújo, M. C. U. (2016). Using UV–Vis spectroscopy for simultaneous geographical and varietal classification of tea infusions

simulating a home-made tea cup. Food chemistry, 192, 374-379, https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.022

[148] Adeiga, O. I., & Pillay, K. (2024). Adsorptive Removal of Cd (II) Ions from Water by a Cheap Lignocellulosic Adsorbent and Its Reuse as a Catalyst for the Decontamination of Sulfamethoxazole. ACS omega, 9(37), 38348-38358, https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08761

[149] Sajjadi, S., Khataee, A., & Kamali, M. (2017). Sonocatalytic degradation of methylene blue by a novel graphene quantum dots anchored CdSe nanocatalyst. Ultrasonics sonochemistry, 39, 676-685, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.030

[150] Djelloul, C., Hamdaoui, O., Alghyamah, A., Rezki, S., & Mellouli, S. (2021). Combining ultrasound and stirring for the intensification of methylene blue biosorption from aqueous phase by Jujube stone. Desalination and Water Treatment, 234, 277-287, https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27645

[151] Nasuha, N., Hameed, B. H., & Din, A. T. M. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. Journal of hazardous materials, 175(1-3), 126-132, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138

[152] Lin, D., Wu, F., Hu, Y., Zhang, T., Liu, C., Hu, Q., ... & Ko, T. H. (2020). Adsorption of dye by waste black tea powder: parameters, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. Journal of Chemistry, 2020(1), 5431046, https://doi.org/10.1155/2020/5431046

[153] Hu, Y., Zhang, Y., Hu, Y., Chu, C. Y., Lin, J., Gao, S., ... & Ko, T. H. (2019). Application of wasted oolong tea as a biosorbent for the adsorption of methylene blue. Journal of Chemistry, 2019(1), 4980965, https://doi.org/10.1155/2019/4980965

[154] Mosoarca, G., Popa, S., Vancea, C., Dan, M., & Boran, S. (2022). Removal of methylene blue from aqueous solutions using a new natural lignocellulosic adsorbent—Raspberry (Rubus idaeus) leaves powder. Polymers, 14(10), 1966, https://doi.org/10.3390/polym14101966

[155] Daware, G. B., & Gogate, P. R. (2021). Removal of pyridine using ultrasound assisted and conventional batch adsorption based on tea waste residue as biosorbent. Environmental Technology & Innovation, 21, 101292, https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101292

[156] Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. Scientific reports, 10(1), 7824, https://doi.org/10.1038/s41598-020-64727-5

[157] Tekne, E., & Özüdoğru, Y. (2023). Adsorption behavior of methylene blue onto four different coffee residues. Celal Bayar University Journal of Science, 19(1), 79-85, https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.1161567

[158] Liu, L., Fan, S., & Li, Y. (2018). Removal behavior of methylene blue from aqueous solution by tea waste: kinetics, isotherms and mechanism. International journal of environmental research and public health, 15(7), 1321, https://doi.org/10.3390/ijerph15071321

[159] Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. Journal of hazardous materials, 150(3), 703-712, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.023

[160] Qin, G., Wang, C., Yang, Q., & Wei, W. (2023). Removal of methylene blue from aqueous solution using common bean vine and cowpea vine biomass. Desalination and Water Treatment, 283, 237-246, https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29211

[161] Sadki, R., Dalimi, M., Labjar, N., Benabdallah, G. A., & El Hajjaji, S. (2023). Adsorptive removal of methylene blue, from aqueous solution using tea waste as a low-cost indigenous biosorbent: mechanism of adsorption, equilibrium study, kinetics and isotherms. Moroccan Journal of Chemistry, 11(3), J-Chem.

[162] Abbood, H. N., Hasnawi, S. F., & Hassain, A. S. (2020). The use of consumed black tea waste as natural adsorbent in removing the methylene blue dye. Plant Arch, 20, 2525-2529.

[163] Djelloul, C., & Hasseine, A. (2013). Ultrasound-assisted removal of methylene blue from aqueous solution by milk thistle seed. Desalination and Water Treatment, 51(28-30), 5805-5812, https://doi.org/10.1080/19443994.2012.760113

[164] Khan, A., Wang, X., Gul, K., Khuda, F., Aly, Z., & Elseman, A. M. (2018). Microwave-assisted spent black tea leaves as cost-effective and powerful green adsorbent for the efficient removal of Eriochrome black T from aqueous solutions. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 5(2), 171-182, https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2018.04.002

[165] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. Advances in environmental research, 8(3-4), 553-597, https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5

[166] Yusop, M. F. M., Ahmad, M. A., Rosli, N. A., & Abd Manaf, M. E. (2021). Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: optimization and batch studies. Arabian Journal of Chemistry, 14(6), 103122, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103122

[167] Doumic, L., Salierno, G., Cassanello, M., Haure, P., & Ayude, M. (2015). Efficient removal of Orange G using Prussian Blue nanoparticles supported over alumina. Catalysis Today, 240, 67-72, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.064

[168] Malakootian, M., Hossaini, H., Asadipour, A., & Daneshkhah, M. (2018). Preparation and characterization of modified sepiolite for the removal of Acid green 20 from aqueous solutions: isotherm, kinetic and process optimization. Applied Water Science, 8, 1-12, https://doi.org/10.1007/s13201-018-0813-8

[169] Fytianos, K., Voudrias, E., & Kokkalis, E. (2000). Sorption–desorption behaviour of 2, 4-dichlorophenol by marine sediments. Chemosphere, 40(1), 3-6, https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00214-3

[170] Özsoy, M. (2019). Adsorbsiyon yöntemi ile sulu ortamlarda Cu (II) ve Cr (III) iyonlarının gideriminde adsorban olarak midye (mytilus edulis) kabuğu kullanımının araştırılması (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[171] Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. Korean Journal of Chemical Engineering, 32, 787-799, https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7

[172] Ullah, A., Zahoor, M., Din, W. U., Muhammad, M., Khan, F. A., Sohail, A., ... & Murthy, H. A. (2022). Removal of methylene blue from aqueous solution using black tea wastes: used as efficient adsorbent. Adsorption Science & Technology, 2022, 5713077, https://doi.org/10.1155/2022/5713077

[173] Gouamid, M. O. M. R., Ouahrani, M. R., & Bensaci, M. B. (2013). Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. Energy procedia, 36, 898-907, https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.103

[174] Fayoud, N., Tahiri, S., Younssi, S. A., Albizane, A., Gallart-Mateu, D., Cervera, M. L., & De la Guardia, M. (2016). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of methylene blue dye onto agro-based cellulosic materials. Desalination and Water Treatment, 57(35), 16611-16625, https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079249

[175] Şahinkaya, S. (2013). As (III)'ün As (V)'e ultrasonik oksidasyonu. Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(1).

[176] Zhang, P., Sun, M., Liang, J., Xiong, Z., Liu, Y., Peng, J., ... & Lai, B. (2024). pH-modulated oxidation of organic pollutants for water decontamination: A deep insight into reactivity and oxidation pathway. Journal of hazardous materials, 471, 134393, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134393

[177] Gunasekar, V., & Ponnusami, V. (2013). Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies on adsorption of methylene blue by carbonized plant leaf powder. Journal of chemistry, 2013(1), 415280, https://doi.org/10.1155/2013/415280

[178] Jadhav, S. P., & Gogate, P. R. (2025). Intensification of hydrodynamic cavitation induced degradation of Brilliant Blue dye using various additives. Journal of the Indian Chemical Society, 102(1), 101540, https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101540

[179] Puccia, V., & Avena, M. J. (2021). On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. Colloid and Interface Science Communications, 41, 100376.

[180] Xu, H.; Guo, L. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters. Water Res. 2017, 117, 115–126

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. B. Dereli, Y. Kalpaklı, Ö. Dülger Kutlu, " Effect Of Ambient Ph Change In Comparative Study Of Ultrasound Radiation and Conventional Treatment Methods Of Methylene Blue From Aqoueous Solution: Effect Of Reactive Oxygen Species On Adsorbent Efficiency" International Aegean Conferences Innovation Technologies & Engineering – XI, İzmir, Türkiye, pp. 81-82, April 4-6, 2025

Projeler

1. FCD-2024-6431Atık Sudaki Boyarmaddelerin Lignoselülozik Biokütle Kullanılarak Arıtılması Ve Türev Spektroskopik Yöntemle Analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü Projesi, 2024 – Devam ediyor