



T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**ATIK ERİBOTRYA JAPONİCA BİYOKÜTLESİNDEN ELDE
EDİLEN AKTİF KARBONLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN
REAKTİF ORANGE 16 BOYARMADDESİNİN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAREN EMİNE KESKİN KARAKUŞ

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ZERRİN PAT

BİLECİK, 2026

10836169

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİMYA TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**ATIK ERİBOTRYA JAPONICA BİYOKÜTLESİNDEN ELDE
EDİLEN AKTİF KARBONLARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN
REAKTİF ORANGE 16 BOYARMADDESİNİN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAREN EMİNE KESKİN KARAKUŞ

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. ZERRİN PAT

BİLECİK, 2026

10836169

BEYAN

“Atık Eriobotrya Japonica Biyokütlesinden Elde Edilen Aktif Karbonların Sulu Çözeltilerden Reaktif Orange 16 Boyarmaddesinin Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı yüksek lisans tezimin hazırlığında ve yazım süreçlerinde bilimsel araştırma kurallarına ve ahlak kurallarına uyduğumu, yükseköğretim kurumlarının bilimsel araştırma ve yayın faaliyetlerinde üretken yapay zekâ kullanımına dair etik rehberine uygun olarak tez çalışmamı hazırladığımı, yararlandığım farklı bir çok eserde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmını Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı, aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Yaren Emine KESKİN KARAKUŞ

../../2026

İmza:



YAPAY ZEKÂ KULLANIMINA İLİŞKİN ÖĞRENCİ BEYAN FORMU

BŞEÜ-KAYSİS Belge	DFR-516
İlk Yayın	30.04.2026/1
Revizyon Tarihi	00
Revizyon No.su	00
Toplam Sayfa	1

Bölüm I. Yapay Zekâ Kullanım Durumu

- ☒ Bu tezin/projenin yazım süreçlerinde yapay zekâ tabanlı araçlardan **faýdalandım**.
☐ Bu tezin/projenin yazım süreçlerinde yapay zekâ tabanlı herhangi bir araçtan **faýdalanmadım**.

Bölüm II. Yapay Zekâ Kullanım Detayları

Tezinizde/projenizde kullandığınız yapay zekâ araçlarını ve sürümünü listeleyniz:

ChatGBT/1.2026.188

Yapay zekâ araçlarını tezin/projenin aşağıdaki aşamalarında ilgili amaçlar için kullandım. (Birden fazla seçenek işaretlenebilir):

- ☐ Cümle oluşturma
- ☐ Literatür tarama
- ☒ Çeviri
- ☐ Düzenleme/dil kontrolü
- ☐ Veri işleme ve analizi
- ☐ Veri görselleştirme
- ☐ Görüntü üretme
- ☐ Kaynakça düzenleme
- ☐ Diğer (Belirtiniz):.....

Bu çalışmada yapay zekâ kullanımı *Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber*'e ve akademik dürüstlük ilkelerine uygun şekilde gerçekleştirilmiş olup yapay zekâ araçlarından alınan destek, etik kurallar ve kaynak gösterme esaslarına uygun biçimde belirtilmiştir. Yapay zekâ kullanımı, çalışmanın özgünlüğüne, bilimsel etik kurallarına ve ilgili mevzuata aykırı olmayacak biçimde gerçekleştirilmiştir. Usulsüz yapay zekâ kullanımı (örneğin: kaynak göstermeksizin metin üretimi, otomatik içerik üretiminin özgün eser gibi sunulması, yanıltıcı kaynak gösterimi vb.) tarafımdan kesinlikle yapılmamıştır. Yapay zekâ araçlarının sağladığı bilgilerin doğruluğunu kontrol ettiğimi, yanlış veya eksik bilgi bulunması halinde tüm sorumluluğun tarafıma ait olduğunu; ayrıca çalışmamla ilgili bu beyana aykırı bir durumun herhangi bir zamanda tespit edilmesi durumunda ortaya çıkabilecek akademik ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi beyan ederim.

Yaren Emine KESKİN KARAKUŞ

../../2026

İmza:

ÖN SÖZ

Tez çalışması süresince, sevgili tez danışmanım Doç. Dr. Zerrin PAT'a, bana rehberlik ettiği, değerli yorum ve önerileriyle çalışmanın her aşamasında yanımda olarak kıymetli bilgileri ile katkıda bulunduğu için teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde fedakârlık göstererek beni destekleyen canım kardeşime, olası her durumda arkamda duran babama, özellikle karşılaştığım tüm zorluklarda bana güç veren, başarılarıma benim kadar inanan ve her koşulda arkamda duran canım anneme, yoğun ve zorlu geçen bu süreçte yanımda olan ve desteğini bir an olsun esirgemeyen kıymetli eşime verdiği cesaret ve duyduğu güven için teşekkür, sevgi ve saygılarımı sunarım.

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, *Eriobotrya Japonica* (yenidünya) biyokütlesinden elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden Reaktif Orange 16 boyarmaddesinin gideriminde adsorban olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Çalışmada, atık *Eriobotrya Japonica* (yenidünya) biyokütlesinden elde edilen aktif karbonlar kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen ve iyi sonuç veren (NaCl - ZnCl_2 aktivasyonu) iki ayrı adsorban için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyona etki eden adsorban miktarı, pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, süre gibi parametreler her iki madde için ayrı ayrı optimize edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik termodinamik veriler de tez çalışması kapsamında hesaplanmıştır.

SEM-EDX, Zeta Potansiyel, IR ve BET analizleri ile kullanılan adsorbanların fiziksel ve kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Her iki adsorban içinde adsorpsiyona ait verilerin bazı kinetik (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon) ve izoterm (Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin) verilerine uygunlukları test edilmiştir. Adsorpsiyon verileri değerlendirildiğinde hazırlanan her iki adsorban içinde, düşük pH ve yüksek sıcaklık koşullarında adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon süreçlerinin yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Optimum deney koşullarında, NaCl ve ZnCl_2 aktivasyonu ile hazırlanan adsorbanların sentetik olarak hazırlanan atık sulardan reaktif orange-16 boyarmaddesinin sırasıyla, %98,20 ve %99,11 oranında giderdiği gözlenmiştir.

Bu bulgular değerlendirildiğinde, *Eriobotrya Japonica* biyokütlesinden NaCl ve ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların, sulu çözeltilerden reaktif orange 16 boyarmaddesinin gideriminde çevresel kirliliğinin kontrolü için sürdürülebilir bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Eriobotrya Japonica*, Reaktif Orange 16, Aktif Karbon, NaCl , ZnCl_2 .

ABSTRACT

In this thesis study, the suitability of activated carbons derived from *Eriobotrya japonica* (loquat) biomass as adsorbents for the removal of Reactive Orange 16 dye from aqueous solutions was investigated. The activated carbons were prepared from waste *Eriobotrya japonica* biomass using a chemical activation method. Optimization studies were conducted for two specific adsorbents that yielded promising results (those activated with NaCl and ZnCl₂). To this end, parameters influencing adsorption such as adsorbent dosage, pH, temperature, contact time, and initial dye concentration were optimized separately for both materials. Additionally, thermodynamic data were calculated to elucidate the adsorption mechanism.

The physical and chemical structures of the adsorbents were characterized using SEM-EDX, Zeta Potential, IR, and BET analyses. The adsorption data for both adsorbents were tested for fit against various kinetic models (pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion) and isotherm models (Langmuir, Freundlich, D-R, and Temkin). Evaluation of the adsorption data revealed that the adsorption capacity for both prepared adsorbents increased under conditions of low pH and high temperature. Furthermore, the results indicated that the adsorption processes followed pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model. Under optimum experimental conditions, it was observed that the adsorbents prepared via NaCl and ZnCl₂ activation removed Reactive Orange 16 dye from synthetic wastewater with efficiencies of 98.20% and 99.11%, respectively. When these findings are evaluated, they indicate that activated carbons produced from *Eriobotrya japonica* biomass via NaCl and ZnCl₂ activation can be used as sustainable adsorbents for the control of environmental pollution through the removal of Reactive Orange 16 dye from aqueous solutions.

Key Words: *Eriobotrya Japonica*, Reactive Orange 16, Active Carbon, NaCl, ZnCl₂.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİ	2
2.1.Boyarmaddeler	2
2.1.1.Boyarmaddelerin sınıflandırılması	3
2.1.1.1.Reaktif boyarmaddeler	4
2.1.1.2.Reaktif orange 16.....	5
2.2.Adsorpsiyon	5
2.2.1.Fiziksel adsorpsiyon	7
2.2.2.Kimyasal adsorpsiyon	7
2.3.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	8
2.4.Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.4.1.Langmuir izotermi.....	9
2.4.2.Freundlich izotermi	10
2.4.3.Temkin izotermi.....	11
2.4.4.Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	12
2.5.Adsorpsiyon Kinetiği	12
2.5.1.Yalancı birinci derece kinetik model	12
2.5.2.Yalancı ikinci derece kinetik model.....	13
2.5.3.Partikül içi difüzyon modeli	13
2.6. <i>Eriobotrya Japonica</i>	14

2.7. <i>Eriobotrya Japonica</i> Kimyasal Bileşenleri	15
2.7.1.Flavonoidler	15
2.7.2.Hidroksibenzoik asitler	16
2.7.3.Hidroksisinnamik asitler.....	16
3.LİTERATÜR TARAMASI	17
4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
4.1.Reaktif Orange 16 Boyarmadde Çözeltisinin Hazırlanması.....	18
4.2.Yenidünya Biyokütlesinin Hazırlanması	18
4.3.Yenidünya Biyokütlesinden Aktif Karbonların Hazırlanması.....	19
4.4.Adsorpsiyon Deneyleri	23
4.4.1.pH'ın etkisi	23
4.4.2.Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	23
4.4.3.Temas süresinin etkisi	24
4.4.4.Boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	24
4.5.Atık Su Hazırlanması	24
4.6.Karakterizasyon Çalışmaları.....	25
4.6.1.FT-IR spektrum analizi	25
4.6.2.SEM-EDX analizleri.....	26
4.6.3.Zeta potansiyeli analizi.....	26
5.DENEYSEL BULGULAR.....	27
5.1.Biyosorpsiyon Deneyleri.....	27
5.1.1.pH'ın etkisi.....	27
5.1.2.Biyokütle miktarının etkisi.....	30
5.1.3.Temas süresinin etkisi.....	34
5.1.4.Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	37

5.2.Sentetik Atık Su Çalışmaları	40
5.3.İzoterm Çalışmaları.....	41
5.4.Kinetik Çalışmalar	45
5.5.Termodinamik Çalışmalar.....	48
5.6.Karakterizasyon Çalışmaları	49
5.6.1.FT-IR spektrum analizi	49
5.6.2.SEM-EDX analizleri	51
5.6.3.Zeta potansiyel analizi	55
5.6.4.BET analizi.....	56
6.SONUÇLAR	57
KAYNAKÇA	58

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2. 1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması (ŞENEL & SUR, 2006).....	3
Tablo 4. 1. Yenidünya biyokütlesinden elde edilen aktif karbon numuneleri ve % giderim değerleri.....	21
Tablo 4. 2. Atık su çözeltilerinde kullanılan kimyasallar ve miktarları	25
Tablo 5. 1. Simüle atık sudan reaktif orange 16 boyarmaddesinin qe ve %giderim sonuçları	41
Tablo 5. 2. $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş yenedünya biyokütlesinin izoterm hesaplamaları	44
Tablo 5. 3. $NaCl$ ile aktive edilmiş yenedünya biyokütlesinin izoterm hesaplamaları	44
Tablo 5. 4. $ZnCl_2$ -AC kinetik hesaplamaları	47
Tablo 5. 5. $NaCl$ ile aktive edilmiş aktif karbonun kinetik hesaplamaları	47
Tablo 5. 6. $NaCl$ - $ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbonların RO-16 adsorpsiyonunda termodinamik veriler	48
Tablo 5. 7. $NaCl$ -AC EDX sonuçları.....	52
Tablo 5. 8. $ZnCl_2$ -AC EDX sonuçları.....	53
Tablo 5. 9. BET sonuçları.....	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. Reactive orange 16 boyasının yapısı (santa cruz biotechnology).....	5
Şekil 2. 2. Adsorpsiyon ve desorpsiyon temeli (Pal, Lingamdinne, Chang, & Koduru, 2023)	6
Şekil 2. 3. Fiziksel-kimyasal adsorpsiyon şeması (Rudi, Muhamad, Chuan, Alipal, & Omar, 2020).....	8
Şekil 2. 4. Eriobotrya Japonica L. meyvesi ve ağacı	14
Şekil 2. 5. Flavonoid temel iskeleti (Atınç & Kalkan, 2018).....	16
Şekil 2. 6. Hidroksibenzoik asit kimyasal yapı (Senorgalab Kimya)	16
Şekil 4. 1. Yenidünya biyokütlesinin hazırlık aşamaları	18
Şekil 4. 2. Boya çözeltisi ve aktif karbon elde edilmiş numunelerin boya çözeltisine etkisi	22
Şekil 4. 3. Boya çözeltisi- $ZnCl_2$ aktif karbon -NaCl aktif karbon giderim sonucu	22
Şekil 5. 1. Boyarmadde çözeltisinde pH'nın etkisi ($ZnCl_2$ -AC pH 1,00 ve 2,00 giderim sonrası süzöntü)	30
Şekil 5. 2. $ZnCl_2$ -AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi	33
Şekil 5. 3. NaCl-AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi	33
Şekil 5. 5. $ZnCl_2$ -AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (25-35-45 °C'lerde)	35
Şekil 5. 4. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (25-35-45 °C'lerde)	37
Şekil 5. 6. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (35°C)	40
Şekil 5. 7. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (45°C)	40
Şekil 5. 8. Kurutulmuş biyokütle, kül numune, NaCl-AC un adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	51

Şekil 5. 9. Kurutulmuş biyokütle, kül numune, $ZnCl_2$ -AC un adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	52
---	-----------

GRAFİKLER LİSTESİ

	Sayfa
Grafik 5. 1. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine pH etkisi (qe(mg/g))	27
Grafik 5. 2. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine pH etkisi (%giderim)	28
Grafik 5. 3. NaCl-AC ile RO16 giderimine pH etkisi (qe(mg/g))	28
Grafik 5. 4. NaCl- AC ile RO16 giderimine pH etkis (%giderim)	29
Grafik 5. 5. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (qe (mg/g)).....	31
Grafik 5. 6. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (%giderim).....	31
Grafik 5. 7. NaCl-AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (qe (mg/g)).....	32
Grafik 5. 8. NaCl-AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (%giderim).....	32
Grafik 5. 11. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (qe (mg/g))	34
Grafik 5. 12. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (% giderim)	35
Grafik 5. 9. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (qe (mg/g))	36
Grafik 5. 10. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (% giderim)	36
Grafik 5. 14. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (qe(mg/g)).....	38
Grafik 5. 13. ZnCl ₂ -AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (% Giderim).....	38
Grafik 5. 16. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (qe(mg/g)).....	39
Grafik 5. 15. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (%Giderim).....	39
Grafik 5. 17. NaCl-AC ile RO-16 adsorpsiyonunda izoterm grafikleri	42
Grafik 5. 18. ZnCl ₂ -AC ile RO-16 adsorpsiyonunda izoterm grafikleri.....	43
Grafik 5. 19. ZnCl ₂ -AC ile RO16 adsorpsiyonunda kinetik değerlendirme sonuçları	45
Grafik 5. 20. NaCl-AC ile RO16 adsorpsiyonunda kinetik değerlendirme sonuçları	46

Grafik 5. 21. Kül numune, RO-16 ve $\text{ZnCl}_2\text{-AC}$ 'un adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	49
Grafik 5. 22. Kül numune, RO-16 ve NaCl-AC 'un adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	49
Grafik 5. 23. EDX grafikleri	53
Grafik 5. 24. EDX grafikleri	54
Grafik 5. 25. NaCl aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel grafiği	55
Grafik 5. 26. ZnCl_2 aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel grafiği	55

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

β	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı (mol^2/J^2)
b_T	: Temkin izoterm sabiti
C_e	: Denge anında adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)
C_t	: t zaman konsantrasyonu (mg/L)
C	: Adsorbat-adsorban arasındaki sınır tabakası hakkında bilgi veren ifade
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
E	: Enerji (kJ/mol)
h	: Başlangıç adsorpsiyon hızını (mg.g/dk)
K_{in}	: Partikül içi difüzyon hızı sabiti
K_2	: İkinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)
K_T	: Denge bağlanma sabiti (L/g)
K_1	: Birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
K_L	: Langmuir izoterm sabitini (L/mg)
K_f	: Adsorbsiyon kapasitesiyle ilgili izoterm sabiti (mg/g)
m	: Adsorban miktarı (g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R_L	: Ayırma faktörü
t	: Zaman (s, dk.)
T	: Mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, K)
V	: Çözelti hacmi (L)
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_e	: Denge halinde birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarı(mg/g)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kj /mol)
ΔS	: Standart entropi değişimi (kj /molK)
ΔH	: Standart entalpi değişimi (kj /mol)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
Ads.	: Adsorpsiyon
BET	: Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
D-R	: Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli
EDX	: Enerji dağıtıcı X-Ray analizi

FT-IR : Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
ppm : Milyonda bir birim
RO-16 : Reaktif Orange 16
SEM : Taramalı elektron mikroskop
UV : Ultra viyole
vb : ve benzeri

1. GİRİŞ

Su, endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetler için önemli bir kaynaktır. Artan nüfus ve endüstriyel faaliyetlerin yaygınlaşması su ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Boyalar tekstil, kozmetik ve kâğıt başta olmak üzere farklı alanlarda kullanılmaktadır. Suda iyi çözünen ve biyolojik olarak parçalanabilirliği çok az olan bu maddeler, atık sulardaki en yaygın kirleticilerdir. (Moral , Göde, & Bayram, 2023)

Renkli suların atık sulara karışması ile beraber su içerisindeki ışık geçirgenliği azalır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz olarak etkiler. Aynı zamanda boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda toplanması kanserojenik ve toksik ürünlerin oluşma riskini de ortaya koymaktadır. Bu anlamda içeriğinde boyar madde bulunduran tekstil atık sularının renk giderim çalışmaları her geçen gün önem kazanmaktadır. Fakat boyar maddelerin sahip olduğu kompleks kimyasal yapıları ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, atık sulardan ayrıştırılması oldukça zorlu bir işlemdir. (Kocaer & Alkan, 2002)

Bu tez çalışmasında Malta eriği/yenidünya (*Eriobotrya Japonica*) biyokütlesinden aktif karbonlar elde edilmiş ve bu aktif karbonların sulu çözeltilerden reaktif orange 16 boyarmaddesinin gideriminde adsorban olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan adsorbanların fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri SEM, FTIR, Zeta potansiyel, EDX, BET gibi teknikler kullanılarak karakterize edilerek, adsorbanın yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Adsorpsiyona ait deneysel verilerin bazı izoterm (Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin) ve kinetik (partikül içi difüzyon, yalancı birinci ve yalancı ikinci derece) verilerine uygunlukları test edilmiş ve adsorpsiyona ait termodinamik veriler hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Boyarmaddeler

Boyar maddeler, (kromofor) rengi veren ve iplik ile boyayı birbirine bağlayan fonksiyonel grup olarak iki temel bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. (Kocaer & Alkan, 2002) Boyalar tekstil, kozmetik ve kâğıt başta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Suda iyi çözünebilen ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan bu maddeler, atık sulardaki en yaygın kirleticilerdir. (Moral , Göde, & Bayram, 2023)

Organik bir renklendiricinin bilinen ilk kullanımı günümüzden yaklaşık 4000 yıl önce gerçekleşmiştir. Mısır mezarlarındaki mumya sargılarında mavi boya indigonun varlığı tespit edilmiştir. Dünya genelinde her yıl 7.10^7 tondan fazla boyar madde üretilmektedir ve ticari olarak 100.000'den fazla boya çeşidi yer almaktadır. Bu boyarmaddeler, çoğunlukla gıda, kozmetik ve kâğıt baskı gibi çeşitli farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılmak ile birlikte en büyük tüketici olarak tekstil endüstrisi boyarmadde tüketiminde ilk sıralarda yer almaktadır. Günümüzde tekstil endüstrisinde başta reaktif boyarmaddeler olmak üzere sentetik olarak hazırlanan organik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Perkin, 1856 da ilk yapay organik boya olan eflatunu (mauve) üretmesi ile öncü olmuştur. İlk sentetik organik boya ise 1871 de Woulfe tarafından, indigo boyasının nitrik asitle birleşmesi sonucu pikrik asit eldesi ile üretilmiştir. Günümüze kadar sürekli artan boya yelpazesine birçok yeni kimyasal boya eklenmiştir. (Benkhaya, Harfi, & Harfi, 2017)

Atık sulardan renk giderimi boyarmaddelerin dirençli ve çoğu kez kararlı yapılarından dolayı zor bir süreçtir. Boyarmaddeler, çok düşük konsantrasyonlarda (<1ppm) bile yüksek görünürlükleri sebebiyle genellikle endüstriyel atık sularda başta ışık geçirgenliği olmak üzere ciddi çevre ve sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Bu renkli atık sular, atık su fazında meydana gelen hidroliz, oksidasyon veya diğer kimyasal reaksiyonlarla tehlikeli yan ürünler meydana getirebilen önemli bir ötrofikasyon kaynağıdır. Atık sulardaki boyaların toksik etkilerinin yanında, boyaların varlığı, ışık penetrasyonunun azalmasına neden olarak fotosentetik aktivitenin azalmasıyla birlikte sudaki mikroorganizmaların biyolojik olarak parçalanması için oksijenin yok olmasına da neden olabilir (Ajmal, Majeed, Malik, Idriss, & Nadeem, 2014).

2.1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler, uygulama alanlarına ve kimyasal yapı çeşitliliklerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Bu maddeler kromofor olarak tanınan ve boyarmaddeye renk veren atom ya da atom grupları içerirler. Kromofor gruplar çoğu kez azo, antrakınon, nitro, arilmetan, karbonil gibi farklı yan gruplar da içerebilmektedir. Ayrıca boyarmaddeler kromofor gruplarının yanı sıra oksokrom adı verilen ve çoğu kez kromoforların rengini arttıran yapılarda (amin, karboksil, sülfonat ve hidroksil grupları vb.) içerebilmektedir. (Christie, 2001).

Tekstil boyaları nitro boyalar, azo boyalar, nitronlanmış boyalar, fitaleyn boyalar, indigo boyalar, trifenil metil boyalar ve antrakınon boyalar vb. gibi kimyasal yapılarına ve/veya kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilir. (Benkhaya, Harfi, & Harfi, 2017).

Tablo2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması (ŞENEL & SUR, 2006)

Boyarmaddelerin Sınıflandırılması		
Çözünürlüklerine Göre	Boyama Özelliklerine Göre	Kimyasal Yapılarına Göre
1. Suda Çözünen Boyarmaddeler • Katyonik boyarmaddeler • Anyonik boyarmaddeler	1. Bazik/Katyonik	1. Azo boyarmaddeler • Monoazo boyarmaddeleri • Diazo boyarmaddeleri • Trisazo boyarmaddeler • Tetrakisazo boyarmaddeler
	2. Asit	
	3. Direkt	2. Nitro ve Nitroso boyarmaddeleri
2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler • Geçici çözünürlüğü olan, • Organik Çözücülerde Çözünen, • Elyaf İçinde oluşturulan, • Substratta Çözünen, • Polikondesasyon, • Pigmentler.	4. Reaktif	3. Polimetin boyarmaddeleri
	5. Dispersiyon	4. Arilmetin boyarmaddeleri ve Aza analogları
	6. Pigment	5. Azo Annulen boyarmaddeleri
	7. Mordan	6. Karbonil boyarmaddeleri
	8. Metal-kompleks	7. Kükürt boyarmaddeleri

Boyarmaddeler genellikle kompleks aromatik bir yapıya sahiptir ve çoğunlukla sıcaklığa, ışıığa ve oksitleyicilere karşı dirençli moleküllerdir. Bu yapısal özelliklerinden, dolayı doğal yollarla parçalanmaları zordur ve çoğu kez bu özellikleri biyoakümülyasyona

sebebiyet verir. Ayrıca pek çoğu canlılarda, mutajenik, karsinojenik etkilerinden dolayı ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır (Banerjee & Chattopadhyaya, 2017).

2.1.1.1. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, liflerle kovalent bağlar aracılığı ile sağlam bir şekilde bağlanabildiklerinden dolayı selülozik liflerin boyanmasında sıkça kullanılırlar. Ayrıca bu boyarmaddeler, genel anlamda anyonik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, çok daha parlak renklere ve yüksek yıkama haslıklarına sahiptirler. (Eren, Acar, & İnce, 2010). Bu boyarmadde grubu sadece lifler ile değil yapılarındaki reaktif grupları sayesinde; yün, selüloz, poliamid ve ipek gibi farklı malzemeler ile de kimyasal etkileşime girebildiklerinden dolayı tekstil endüstrisinin sıklıkla tercih ettiği yapılardır. (Şimşek, Pat, & Murtezaoglu, 2019)

Reaktif boyalar, içerdikleri kromofor gruplar sayesinde geniş bir renk yelpazesine sahiptirler. Görünür bölgedeki bütün renkleri verebilirler. Farklı boyama teknikleriyle kolaylıkla uygulanabilirler. Yüksek çözünürlük oranlarına sahiptirler. En önemli özellikleri ise boyama sırasında selülozik yapılar ile kovalent bağ kurabilmeleridir. Kovalent bağ oluşumları çoğu kez, boyarmadde yapısında bulunan reaktif gruplar ile lif yapılarında bulunan -SH, -OH ve -NH₂ vb gruplar arasındaki etkileşimler ile meydana gelmektedir (Khatri, Peerzada, Mohsin, & White, 2015). Bu tür bağlar oldukça güçlüdür ve bağlandıkları yüzeydeki renkleri kalıcıdır.

Reaktif boyarmaddeler, kararlı yapıları ve sudaki yüksek çözünürlükleri nedeniyle tekstil endüstrisinde en çok tercih edilen boyarmadde sınıflarından biridir. Aynı zamanda bu boyarmaddeler, sıklıkla çok miktarda kullanılmalarından ve arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesinden kaynaklı istenmeyen çevresel etkilere ve sağlık sorunlarına da sebep olabilmektedirler. Bu sebeple su kirliliğinin başlıca nedenleri arasındadır ve çözünürlük özellikleri nedeniyle de tehlike kaynağıdır.

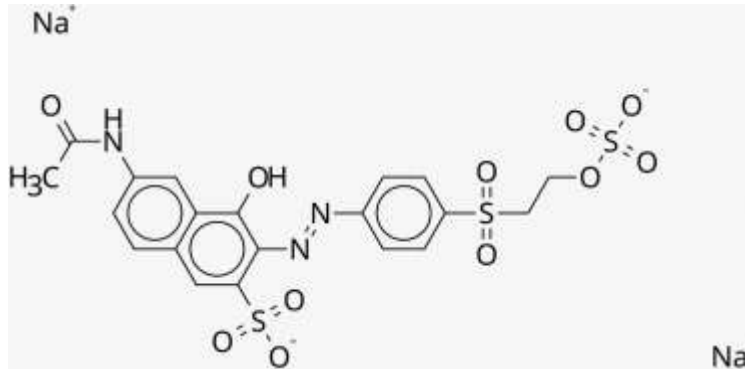
Dünyada, her sene ortalama olarak 10.000 çeşit boyarmadde 700.000 ila 800.000 ton pigment ve boyarmaddesi üretilirken bunların önemli bir kısmı atık sular nedeniyle doğaya karışarak çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir. Çoğu boyarmaddenin insan üzerinde akciğer, cilt, karaciğer, mesane, böbrek kanseri olmak üzere birçok kanser hastalığına sebebiyet vermesinden kaynaklı kanserojen etkisi vardır. Ayrıca, DNA yapısında bozulma göstererek otizm, down sendromu gibi mutajenik etki oluşturan hastalıklara da sebebiyet verirler (Naz & Poyraz, 2022). Çalışmamızda kullanılan reaktif orange 16, boyarmaddesi de

tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve çevre ve insan sağlığı için atık sulardan arıtılması oldukça önemli bir boyarmaddedir.

2.1.1.2. Reaktif orange 16

Reactive Orange 16, çoğunlukla tekstil endüstrisinde kullanım alanı olan anyonik bir azo boyadır. Sıklıkla pamuk, viskon ve diğer selüloz bazlı liflerin boyanmasında tercih edilir. Yapısında azo bağları bulunduran bir reaktif boyar madde olup, elyaf ile kovalent bağlar kurarak yüksek yıkama özelliği sağlar. Boyarmaddenin sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü oldukça yüksektir ve alkalın ortamda iyi bir reaktivite gösterir (Sharma & Sillanpää, 2018).

Bu boyar maddenin çevreye olan etkileri arasında atık sularda yüksek renk konsantrasyonu oluşturarak suların oksijen geçirgenliğini azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda biyobozunurluğunun düşük olduğu belirtilmiştir (Wang & Zhou, 2020). Bu nedenle, fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri hakkında birçok araştırma yapılmıştır. Ozonlama, fotokatalitik oksidasyon ve mikroorganizma bazlı biyolojik arıtma süreçleri, Reaktif orange 16'nın giderilmesinde etkili bulunmuştur (Ahmed, Rasul, & Brown, 2019).

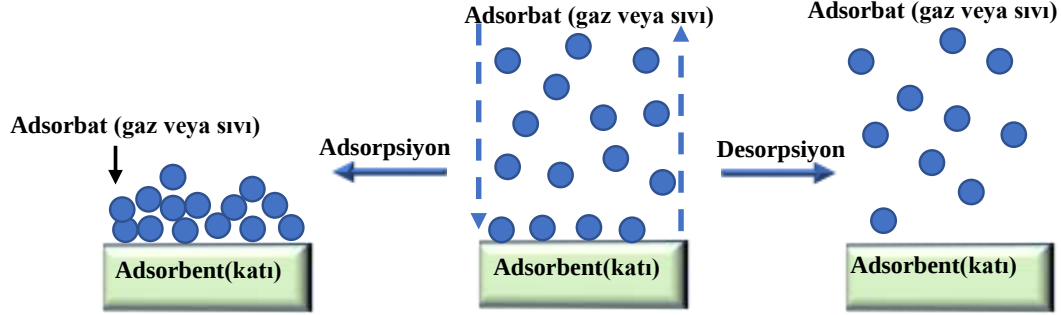


Şekil 2. 1. Reactive orange 16 boyasının yapısı (Santa Cruz Biotechnology) (Free Chem Draw)

2.2. Adsorpsiyon

Gaz-katı veya sıvı-katı gibi farklı faz arasındaki ara yüzeyde atom, molekül veya iyonların birikmesi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayı sürecinde maddeleri tutan katı yüzeye adsorbent, katı yüzey üzerinde tutanan maddelere ise adsorbat adı verilir (Mergen, 2018). Sulu çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerinde katı ve sıvı fazlar birbiriyle temas halindedir. Adsorban olarak kullanılan katı malzeme, çözeltideki hem çözünen maddeyi hem de çözücüü yüzeyine çekebilir. Yalnızca çözünen türün yüzeye tutulduğu durumlar pozitif adsorpsiyon olarak tanımlanır. Bazı koşullarda ise adsorban,

çözücüyü de bünyesine alabilir ve bu durumda çözeltinin derişimi artar; bu tür bir süreç negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır (Şimşek, Pat, & Murtezaoglu, 2019).



Şekil 2. 2. Adsorpsiyon ve desorpsiyon temeli (Pal, Lingamdinne, Chang, & Koduru, 2023)

Atık sularda bulunan boyar maddelerin zararlı etkileri çeşitli yöntemlerle azaltılabilir ve bu yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Metal veya plastik fark etmeksizin, kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katı materyaller belirli ölçüde adsorplama kapasitesine sahiptir. Yüksek adsorpsiyon yeteneği gösteren doğal malzemelerden olan killer, kömürler, zeolitler ve bazı metal cevherleri örnek verilebilirken; yapay adsorbanlar olarak aktif karbonlar, silikajeller, moleküler elekler (sentetik zeolitler), katalizörler, metal oksitleri ve çeşitli özel seramikler yer almaktadır. Boyar maddelerin adsorpsiyon yoluyla sudan uzaklaştırılabilmesi için sistemde belirli optimum koşulların sağlanması önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi; kullanılan adsorbanın özellikleri, çözeltinin pH'ı, sıcaklık gibi çeşitli fizikokimyasal parametrelerden etkilenmektedir (Şimşek, Pat, & Murtezaoglu, 2019).

Bir molekül belirli bir adsorpsiyon yüzeyine tutunduğunda ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon süreci sırasında yayılan ısıya adsorpsiyon ısısı denir. Adsorpsiyon ısısı, adsorpsiyon ile oluşan bariyerin gücünü belirlemek için kullanılır. Adsorpsiyon miktarı arttıkça adsorpsiyon sıcaklığı düşer. Etkin bölgeler yüksek adsorpsiyon ısısı ile ilişkilidir; diğer daha az etkili bölgeler ise daha az ısı açığa çıkarır. Ayrıca, adsorbe edilen moleküller arasında oluşan bir uyumsuzluk faktörü vardır ve bu faktör her bir molekülün birbirine yaklaşmasıyla adsorpsiyon arttıkça artar. Sıcaklık, adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda meydana gelebilir ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir; tıpkı hidrojenin nikel yüzeyine adsorpsiyonu durumu örnek verilebilir. Çözücünden çözücü adsorpsiyonuna hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetler katılır. Fiziksel kuvvetler arasında van der Waals ve elektrostatik kuvvetler bulunur. Kimyasal kuvvetler ise kısa mesafeli etkileşimlerden kaynaklanır ve bunlar, bağ değişimi

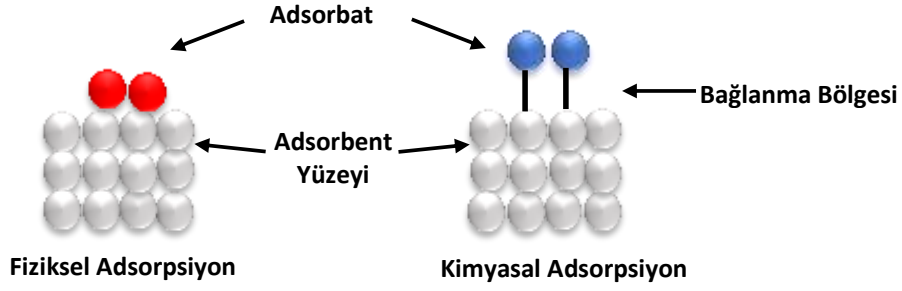
mekanizmaları ve hidrojen bağlarını içeren bileşiklerin oluşumuna yol açar. (Mhemeed, 2018)
Bu temel üzerinden adsorpsiyon iki türe ayrılabilir:

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Birinci tür, doğal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon (physisorption) olarak adlandırılır. Bu adsorpsiyon aynı zamanda van der Waals adsorpsiyonu olarak da bilinir. Burada atom yüzeyi ile yüzeye adsorplanan atom, parçacık veya iyonlar arasında doğal bir çekim vardır. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir; çünkü fiziksel adsorpsiyona uğrayan atom veya molekül yüzey atomlarına kimyasal olarak bağlanmaz, yalnızca yüzeyin belirli bir alanında yer alır. Bu alan, atom, molekül veya iyonların boyutuna bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşüktür ayrıca aktivasyon enerjisi gerektirmez ve tersinir bir süreçtir. Adsorplanan atom, molekül veya iyonlar belirli bir yüzey alanı içinde hareket edebilir; bu hareket lokalize değildir. Bu tür adsorpsiyon, yüzeyde çok katmanlı bir yapıyı da kapsar (Mhemeed, 2018).

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

İkinci tür, kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak isimlendirilir. Bu türde, yüzey ile adsorplanan atom, molekül veya iyonlar arasında kovalent, iyonik ve/veya hidrojen bağları oluşur. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir; yani belirli koşullarda gerçekleşir ve aynı koşullarda başka bir yüzeyde veya aynı yüzeyde çevresel koşullar değiştiğinde adsorpsiyon gerçekleşmeyebilir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan daha yüksek bir ısı açığa çıkarabilir ve bu ısı normal kimyasal bağların oluştuğu seviyelere ulaşabilir. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulur. Adsorpsiyon hızlı ve sınırlı olup, reaksiyon genellikle geri dönüşümsüzdür ve bazen güçlü kimyasal bağlar içerir. Ayrıca lokalize bir karakter taşır; çünkü düşük enerjili adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleşir. Homojen yüzeylerde kimyasal adsorpsiyon sabit bir aktivasyon enerjisi gerektirirken, heterojen yüzeylerde bu enerji değişkenlik gösterir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde tek katmanlı bir adsorpsiyon yapısı oluşturur (Mhemeed, 2018).



Şekil 2. 3. Fiziksel-kimyasal adsorpsiyon şeması (Rudi, Muhamad, Chuan, Alipal, & Omar, 2020)

2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon süreçleri; adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile çözeltinin bileşimi, sıcaklık, yüzey alanı, adsorbent-adsorbat oranı, pH, temas süresi gibi çok sayıda parametre tarafından etkilenen bir yüzey olayıdır. Bu faktörlerin her biri adsorpsiyon kapasitesi, hız ve denge davranışı üzerinde farklı düzeylerde etkiler göstermektedir. Bu olayları başlıca açıklamak gerekirse;

- Çözeltinin pH'ının etkisi: Atık su arıtımında adsorbanın kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH'ıdır. Adsorpsiyon etkinliği pH seviyesine bağlıdır; çünkü pH'daki değişimler, adsorplanacak moleküllerin iyonlaşma durumunu ve adsorbent yüzey özelliklerini değiştirebilir (Mergen, 2018).
- Çözelti sıcaklığının etkisi: Ortam sıcaklığındaki farklılıklar, adsorbatın çözeltideki hareketliliği (difüzyonu) ve çözünürlüğü üzerinde belirleyici rol oynar. Endotermik karaktere sahip adsorpsiyonlarda sıcaklık yükselmesi adsorpsiyon kapasitesini artırırken, ekzotermik adsorpsiyonlarda artan sıcaklık kapasitenin azalmasına neden olur (Başar, 2018).
- Adsorbent miktarı: Adsorbent miktarındaki artış, kirleticilerin uzaklaştırılma verimini doğrudan artırmaktadır. Adsorbent tutma kapasitesini etkileyen önemli değişkenlerden biride miktarıdır. Adsorban dozu belirli bir eşik değere kadar yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesi artış gösterirken, bu eşik aşıldığında ilave adsorban kullanımına rağmen kapasitenin sabit kaldığı bilinmektedir (Başar, 2018).

- Temas süresi: Temas süresi, adsorpsiyon verimini belirleyen temel parametrelerden biridir. Optimum süreye kadar adsorpsiyon artış gösterirken, bu sürenin aşılmasıyla birlikte adsorpsiyon hızı önemli ölçüde değişmeden kalmaktadır (Başar, 2018).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi ve kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizması, maksimum tutma kapasitesi ve kütle transfer basamakları hakkında bilgi sunarak bir adsorbentin performansının değerlendirilmesi ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması açısından önemli bir temel oluşturur (Wang & Gao, 2023).

Adsorpsiyonun denge özellikleri, Gibbs serbest enerji, entropi ve entalpi değişimleri gibi termodinamik parametrelerin adsorpsiyon izoterminden hesaplanmasıyla değerlendirilebilir. Bu kapsamda izotermi elde edilmesi, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında temel bir öneme sahiptir. Genel olarak termodinamik analizler bir sürecin gerçekleşebilirliğini ortaya koyarken, kinetik çalışmalar sürecin en uygun ve verimli işletme koşullarını belirlemeye yardımcı olur (Sohn & Kim, 2005).

Adsorpsiyon izotermi parametreleri, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin nicel olarak değerlendirilmesine olanak tanır ve adsorbanın yüzey özellikleri ile adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. Tek bileşenli sistemler için Langmuir ve Freundlich denklemleri, yüzey adsorpsiyonunu modellemede en uygun izotermi arasında kabul edilmektedir (Darwish, Rashad, & Hatem, 2019).

2.4.1. Langmuir izotermi

Bir adsorpsiyon sisteminde, denge halinde sorbent fazındaki adsorbat ile çözelti fazındaki çözünen arasında belirli bir denge ilişkisi bulunmaktadır. Bu denge, birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktar (q_e) ile çözelti fazındaki denge derişimi (C_e) arasındaki ilişkiyi ifade eden çeşitli izoterm modelleri ile tanımlanmaktadır. Bu bağlamda, Langmuir izotermi, başlangıçta öne sürülen varsayımlarına rağmen adsorpsiyon davranışını açıklamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Ghosal & Gupta, 2017).

Langmuir izotermi, basit yapısı ve güçlü kuramsal temeli nedeniyle adsorpsiyon izotermi tanınmasında en yaygın kullanılan modellerden biridir. Bu model, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini, yüzeydeki tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşdeğer olduğunu ve bu bölgelerin birbirinden bağımsız davrandığını varsayar. Bu kabuller,

homojen yüzeyler üzerinde gerçekleşen gaz adsorpsiyonu için genellikle geçerlidir (Sohn & Kim, 2005).

Langmuir adsorpsiyon izotermine, her bir molekül aynı adsorpsiyon aktivasyon enerjisine sahiptir ve bu nedenle adsorpsiyon homojen olarak gerçekleşir. Ayrıca, yüzey üzerinde adsorplanmış türler arasında herhangi bir göç veya karşılıklı etkileşim bulunmadığı kabul edilmektedir (Ghosal & Gupta, 2017). Langmuir izoterm modeline ait eşitlikler denklem 1 ve denklem 2'deki gibidir.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (D.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (D.2)$$

Bu ifadede;

q_e : denge halinde birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını (mg/g),

C_e : ise çözelti fazındaki denge derişimini (mg/L) göstermektedir.

Q_0 : adsorpsiyon kapasitesini ifade ederken,

b : adsorpsiyon enerjisidir.

Q_0 , tek tabakalı adsorpsiyon için maksimum kapasiteyi temsil ederken, b adsorpsiyon sisteminin bağlanma enerjisi veya adsorbat–adsorban afinitesi ile ilişkilidir. Sulu çözeltilerden katı yüzeylere gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarında, C_e genellikle mg/L ve q_e mg/g birimleriyle ifade edilmektedir. Bu doğrultuda, q_{max} ve b sabitleri de sırasıyla mg/g ve L/mg birimlerinde tanımlanmaktadır (Ghosal & Gupta, 2017).

2.4.2. Freundlich izotermi

Adsorpsiyon, bir adsorbatın çözelti fazından (hacimsel çözelti, sınır film ve tanecik içi taşınım süreçleri dâhil) adsorban yüzeyine taşınarak burada tutulduğu fizikokimyasal bir olaydır. Bu izoterm tek katmanla sınırlı kalmayan geri döndürülemeyen bir yöntemi açıklar. Çözelti ile adsorban arasındaki adsorbat derişimi termodinamik dengeye ulaştığında sistemde artık net bir adsorpsiyon gerçekleşmez. Bu denge; adsorban ve adsorbat miktarlarının yanı sıra sıcaklık, viskozite ve pH gibi çevresel koşullara bağlı olarak belirlenir. Adsorpsiyon

dengesi, adsorbat–adsorban etkileşiminin temel karakteristiğini yansıttığından, bu süreci tanımlayan kuramsal ve ampirik (deneye gözleme dayanan) modeller termodinamik denge ilkelerine dayandırılarak geliştirilmiştir (Proctor & Toro, 1996).

Freundlich, 1924 yılında, sulu çözeltilerde tek bir adsorbatın adsorpsiyonunu sabit sıcaklıkta kısa sürede kurulan tersinir bir denge süreci olarak tanımlamıştır. Freundlich izotermine göre, adsorbanın birim kütlesi başına bağlanan adsorbat miktarı (q_e) ile dengedeki sıvı faz derişimi (C_e) arasında logaritmik bir ilişki bulunmaktadır. Düşük çözünen derişimlerinde, çözelti derişimindeki artış adsorplanan miktarda belirgin bir artışa yol açarken, daha yüksek derişimlerde adsorplanan miktar artışı giderek yavaşlamakta ve belirli bir değere yaklaşmaktadır. Bu durum, izoterm eğrisinin düşük derişimlerde daha dik, yüksek derişimlerde ise daha yatay bir seyir izlemesine neden olur (Proctor & Toro, 1996). Freundlich izoterm modeli, aşağıdaki doğrusal formda denklem3 teki gibi ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (D.3)$$

Burada q_e , dengede adsorbanın birim kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını (mg/g), C_e ise çözelti fazındaki denge derişimini (mg/L) ifade etmektedir. K_F sabiti adsorpsiyon kapasitesini, n parametresi ise adsorpsiyon şiddetini ya da yüzeyin heterojenlik derecesini temsil eden bir katsayıdır. Bu parametreler, adsorpsiyon sürecini etkileyen tüm fizikokimyasal faktörleri bütüncül biçimde yansıtmaktadır (Rajahmundry, Garlapati, Kumar , & Alwi, 2021).

2.4.3. Temkin izotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorban–adsorbat etkileşimleri nedeniyle adsorpsiyon ısıısının yüzey örtülme derecesi arttıkça doğrusal olarak azaldığını varsayar. Temkin izoterm denklem4 ve denklem5 teki gibi ifade edilir;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (D.4)$$

$$q_e = B \cdot \ln A_T + B \cdot \ln C_e \quad (D.5)$$

Burada A_T (L/g) Denge bağlanma sabiti, b_T (J/mol) adsorpsiyon ısıısı ile ilişkili temkin izoterm sabiti, R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol·K) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Bu ifade, Temkin izotermine göre adsorpsiyon miktarı ile çözelti derişimi arasındaki doğrusal ilişkiyi tanımlar (Sampranpiboon, Charnkeitkong, & Feng, 2014).

2.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Adsorpsiyon sürecinin serbest enerji değişimi hesaplanarak, mekanizmanın fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirlemeye yönelik kullanılan bir izoterm modelidir. Eşitlik denklem6 daki gibi gösterilir;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (D.6)$$

Burada q_e (mol/g) denge anında ads madde miktarını temsil ederken, q_m (mol/g) maksimum adsorbsiyon kapasitesini, β (mol² / J²) adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısını, ε ise polanyi potansiyelini ifade etmektedir. ε değeri ise denklem7 deki gibi hesaplanmaktadır;

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (D.7)$$

R:8,314 J/molK lık gaz sabitini, T (K) mutlak sıcaklığı, C_e (mg/L) denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonunu ifade eder (Kırmızı, 2019).

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, zamana karşı adsorplanan miktarın çizilmesiyle elde edilen kinetik izoterm ile tanımlanır. Bu eğrinin şekli, adsorpsiyon sürecinin temel kinetik mekanizmalarını ortaya koyduğu için tüm kinetik çalışmalar için esas teşkil eder. Kinetik süreç, adsorbent ve adsorbatın türüne olduğu kadar sıcaklık ve pH gibi çalışma koşullarına da bağlıdır (Tan & Hameed, 2017).

2.5.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren (1898), oksalik ve malonik asitlerin kömür yüzeyine sıvı-katı faz adsorpsiyonunun kinetiğini açıklamak için birinci dereceden bir hız modeli geliştirmiştir. Bu yaklaşım, adsorpsiyon kapasitesine dayanan en erken hız modellerinden biri olarak kabul edilmektedir. Model denklem 8deki şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (D.8)$$

Bu ifadede q_e ve q_t (mg/g), sırasıyla denge durumundaki ve t (dakika) anındaki adsorpsiyon kapasitelerini temsil ederken, k_1 (dk⁻¹) yalancı birinci derece hız sabitini göstermektedir. Denklem, başlangıçta t=0 iken $q_t=0$ ve herhangi bir t anında $q_t=q_t$ olacak şekilde sınır koşulları altında integre edildiğinde aşağıdaki bağıntı elde edilir (örneğin D.9 ve D.10) (Qiu, ve diğerleri, 2009);

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = k_1 t \quad (D.9)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (D.10)$$

Günümüzde bu model, atık sulardaki kirleticilerin giderimini açıklamak için birçok farklı uygulama alanında yaygın biçimde kullanılmaktadır.

2.5.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

1995 yılında Ho, iki değerlikli metal iyonlarının turba (ölü bitkilerin su altında kalıp karbon miktarı artarak kömürleşmiş maddeler) üzerine adsorpsiyonunun kinetik sürecini tanımlamıştır. Bu modelde, metal iyonları ile turba yüzeyinde bulunan aldehit, keton, asit ve fenolik gruplar gibi polar fonksiyonel yapılar arasındaki kimyasal etkileşimlerin, katyon değişim kapasitesini belirlediği kabul edilmektedir (Qiu, ve diğerleri, 2009). Eşitlik denklem11 deki gibi gösterilebilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (D.11)$$

qe: Denge anında adsorplanan madde miktarını (mg/g), qt: t anındaki adsorplanan madde miktarını (mg/g), k₂: ikinci dereceden hız sabitini (g/mg.dk), t:Zamanı (dk), h: Başlangıçtaki adsorpsiyon hızını (mg.g/dk) ifade etmektedir.

2.5.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli, adsorbatın çözeltiliden adsorban yüzeyine ulaşımını ve gözenekler içindeki hareketini tanımlamak amacıyla kullanılan bir kinetik yaklaşımı temsil eder (Kırmızı, 2019). Eşitlik denklem12 deki gibidir;

$$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (D.12)$$

q_t: t anında adsorplanan madde miktarını (mg/g) gösterirken,

k_{in}: Partikül içi difüzyon hız sabitini(mg/g.dk^{1/2}),

t^{1/2}:Zamanı(dk),

C: Adsorban-adsorbat arasındaki sınır tabakası hakkında bilgi veren (mg/g) ifadedir.

2.6. *Eriobotrya Japonica*

Yenidünya veya diğer adıyla malta eriği (*Eriobotrya japonica*), Rosaceae familyası, Maloideae alt familyasına ait, subtropikal yaprak dökmeyen bir meyve ağacıdır. (Jian, Qin, & Li, 2011) *Eriobotrya japonica* güneydoğu Çin'e özgü bir meyvedir. Yuvarlak taçlı, kısa gövdeli ve dallara sahip, yaprak dökmeyen büyük çalı şeklinde veya küçük ağaçlardır. Ayrıca Japonya, Hindistan ve akdeniz subtropikal bölgelerde yaygın olarak bulunmaktadır (Baljinder, Seema, Dharmendra, Vikas, & Parveen, 2010) .

Yenidünya meyvesi, özel fonksiyonel bileşimi ve tüketici talebi açısından zengin besinsel ve ticari öneme sahiptir. Güncel olarak yenidünya meyvesi, Çin, Japonya, Hindistan, Avustralya, Brezilya, İsrail, İtalya, İspanya, Türkiye ve ABD dahil olmak üzere 20'den fazla ülkede ticari olarak yaygın şekilde yetiştirilmektedir. Çin, 100.000 hektardan fazla ekim alanı ve yıllık 380.000 tonluk üretimiyle yenidünya üretiminde lider konumdadır (Jian, Qin, & Li, 2011).



Şekil 2. 4. *Eriobotrya Japonica* L. meyvesi ve ağacı (Şahin, 2025)

Eriobotrya Japonica özel besin değerleri nedeniyle fonksiyonel bir meyve olarak kabul edilir ve nisan, haziran ayları arasında hasat edilen küçük bol çekirdekli bir meyvedir. 100 mg yenidünya meyvesi 0,4 mg protein, 1 mg yağ, 7 mg karbonhidrat, 0,8 mg diyet lifi, 0,5 mg kül, 22 mg kalsiyum, 32 mg fosfor, 1,33 mg karotenoid ve 3 mg C vitamini içerir.

Yenidünya meyvesinin tohumları toplam meyve hacminin yarısından fazlasını oluştururlar. Tohumlar yüksek oranda flavonoidler, hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinnamik asitler içerirler (Zhang, Zhou, Rather, & Li, 2021). *Eriobotrya japonica* meyve, kabuk ve yaprak örneklerinde yapılan fitokimyasal çalışmalarda fenolik asitler (öz. hidroksikinnamik

asitler: klorojenik, neoklorojenik vb.), flavonoidler (quercetin türevleri, kaempferol glikozitleri, rutin vb.), triterpenoid/terpenoid bileşenler (ursolik asit, oleanolik asit, diğer triterpenler) ve karotenoidler (β -karoten, lutein, zeaksantin (bitkiye sarı/turuncu renk veren pigment) gibi) düzenli olarak tespit edilmiştir. Bu bileşenler antioksidan, antiinflamatuvar, antidiabetik ve hepatoprotektif aktivitelerle ilişkilendirilmiştir (Zhang, Zhao, Sun, Li, & Chen, 2015). Yapısındaki bazı bileşenleri açıklamak gerekirse;

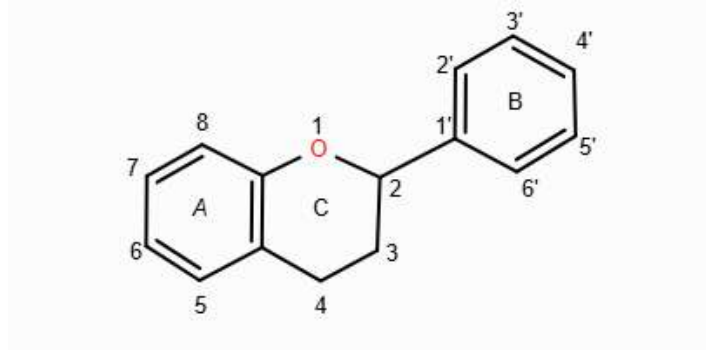
2.7. *Eriobotrya Japonica* Kimyasal Bileşenleri

2.7.1. Flavonoidler

Flavonoidler (flavonoidler), bitkilerde yaygın bulunan bir polifenol grubudur. Temel olarak bir $C_6-C_3-C_6$ iskeletine sahiptir: iki fenil halkası ("A halkası" ve "B halkası") ve bu halkaları bir heterosiklik (oksijenli) halka ("C halkası") bağlar. Bu yapı sayesinde hem polifenolik özellik hem pigment – koruyucu (antioksidan) fonksiyon gibi çok yönlü özellik taşırlar. Flavonoidler, yapılarındaki farklara göre çeşitli alt sınıflara ayrılır; örneğin: Flavonoller (örneğin quercetin, kaempferol), Flavanonlar / Flavanonoller, Flavanoller (kateşin, epikateşin gibi), Isoflavonlar, Anthocyaninler (pigment/reng veren flavonoidler), Chalkon, flavanon, biflavon, flavolignan vb. gibi daha özel türevler (Wang Y., 2021).

Ayrıca flavonoidler genellikle aglikon (şeker bağlanmamış) veya glikozit (şeker bağlanmış) hallerdedir yani, flavonoid iskeletine glikoz, rhamnoz gibi birimlerin bağlanmasıyla oluşur. Bu glikozit form, bitkide depolama/taşıma için avantaj sağlar (Kim, ve diğerleri, 2025).

Eriobotrya japonica'da yapılan kapsamlı metabolomik analizlerde 81 farklı flavonoid tanımlanmış; bunlar arasında flavonoller (quercetin, kaempferol glikozitleri), flavanoller, dihidroflavonoller, isoflavonlar, anthocyaninler ve flavonoid-carbonosid yapılar yer almaktadır (örneğin quercetin-3-O-glucoside, kaempferol-3-O-rhamnoside). Ayrıca bazı yaprak örneklerinde, flavonoid glikozitlerinin şeker kısmına p-coumaroyl gibi fenolik asit gruplarının bağlandığı coumaroyl-flavonoid rhamnosidler ve flavolignanlar da tespit edilmiştir, bu da bitkinin fitokimyasal çeşitliliğini ve potansiyel biyolojik aktivitesini artırmaktadır (Wang Y., 2021).

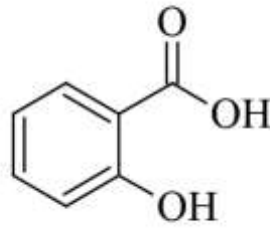


Şekil 2. 5. Flavonoid temel iskeleti (Atınç & Kalkan, 2018)

2.7.2. Hidroksibenzoik asitler

Hidroksibenzoik asitler, fenolik bir çekirdek taşıyan ve genellikle bitkilerde bulunan organik bileşiklerdir. Temel yapı, bir benzoik asit halkasına bağlı bir veya daha fazla hidroksil (-OH) grubudur. (Shahidi & Naczki, 2004). Benzoik asit çekirdeği: C_6H_5COOH yapısındadır. Hidroksil grubu pozisyonuna göre orto (o-), meta (m-), para (p-) konumlarındadır (Harborne, 1998). p-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, salisilik asitler örnek verilebilir (Szwajgier, Borowiec, & Pustkowiak, 2017).

Eriobotrya japonica meyvesi, bazı fenolik asitleri örneğin 4-hidroksibenzoik asit içermektedir ve bu meyve ekstraktlarının antioksidan kapasite gösterdiği bildirilmektedir (Zhang, Zhao, Sun, Li, & Chen, 2015).



Şekil 2. 6. Hidroksibenzoik asit kimyasal yapısı (Senorgalab Kimya)

2.7.3. Hidroksisinnamik asitler

Hidroksisinnamik asitler, fenolik asitler sınıfına ait bileşiklerdir. Temel yapı, bir benzen halkası (C_6) + bir propan yan zinciri (C_3) → yani toplamda C_6-C_3 iskeletine sahiptir (Onat, Sezer, & Çöl, 2021). Bu gruptaki bileşiklere örnek olarak p-Coumaric acid, Caffeic acid, Ferulic acid, Chlorogenic acid ve Rosmarinic acid verilebilir (Alam, ve diğerleri, 2016).

3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu çalışma kapsamında literatür taraması yapılmıştır ve aşağıdaki bazı çalışmalar hakkında bilgi edinilmiştir.

- Handan Uçun; yeni dünya (*Eriobotrya japonica*) çekirdeğine Reactive Black 5 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu üzerine çalışmış ve pH 1,00 de %90,28 oranında başarılı bir giderim yapmıştır (Uçun, 2011).
- Emel Simla Önal, Tolga Yatkin ve arkadaşları ise *Eriobotrya japonica* meyvesinin yapraklarının sulu ekstresi kullanılarak heterojen fenton benzeri katalizör olarak demir nanopartikülleri ile Basic Red 46 boyarmaddesinin giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır ve %95 üzerinde başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Önal, Yatkin, Ergüt, & Özer, 2017).
- F. Kanwal, R. Rehman, H.A. Warraich ise atık sudan metil kırmızısı boyasının giderilmesi amacıyla *Eriobotrya Japonica* yaprakları kullanılarak yeni polianilin kompozitlerinin sentezi çalışılmıştır ve PANI kompoziti için pH 1,00 de %95,56 pH 2,00 de ise %99,68 oranında giderim sağlanmıştır (Kanwal, Rehman, & Warraich, 2019).
- Özkan Aksakal, Handan Uçun, Yusuf Kaya ise *Eriobotrya japonica* tohumu biyokütlesinin, sulu çözeltiden malakit yeşilinin uzaklaştırılması için çalışmalar yapmışlardır ve biyosorpsiyon deneyleri sonrası maksimum pH'ın 5,00 olduğu ve dengeye 60 dakikada ulaşıldığı aynı zamanda maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 20 °C'de 57,47 mg/g olarak hesaplanmıştır (Aksakal, Uçun, & Kaya, 2009).
- Emel Moral, Fethiye Göde, Okan Bayramı ise Metilen mavisi giderimi için Fe ile modifiye edilmiş *Eriobotrya japonica* tohumu biyokömürü üzerine çalışmışlardır ve çalışma sonrası maksimum adsorpsiyon kapasitesi b-ER-MnB için $40,650 \pm 2,036$ mg/g ve mb-ER-MnB için $81,697 \pm 4,085$ mg/g olarak belirlenmiştir. (Moral, Göde, & Bayramı, 2024).

Literatür taraması sonrası *Eriobotrya Japonica* meyvesinin ile ilgili yukarıdaki çalışmalar v.b. çeşitli çalışmalar yapıldığı ancak bütünü kullanılarak reaktif orange 16 boyarmaddesinin giderimi yapılmadığı gözlemlenmiştir ve bu çalışmada bunun üzerine yoğunlaşmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Reaktif Orange 16 Boyarmadde Çözeltisinin Hazırlanması

Adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamdan giderimi araştırılan reaktif orange 16 boyarmaddesi, sudaki çözünürlüğü yüksek olan organik bir kirleticidir. Bu çalışmadaki tüm boyarmadde çözeltileri, başlangıç stok çözeltisinden seyreltme yöntemi ile hazırlanmıştır. Belirtilen boyarmaddenin stok çözeltisi litrede 1 g olacak şekilde saf su ile hazırlanmıştır. (Bu çalışmada ChemCruz marka sc-215798 K2216 lot numaralı Reactive Orange16 boyarmaddesi kullanılmıştır.)

4.2. Yenidünya Biyokütlesinin Hazırlanması

Nisan ve mayıs aylarında akdeniz bölgesinde yetiştirilen yenidünya meyveleri satın alınarak aktif karbon eldesinde kullanılmışlardır. Genel olarak toplanmayan meyvelerin çoğunun ağaç üzerinde çürümesi veya toplandıktan sonra tüketilmemesi ve/veya çoğunun atılması sebebiyle meyvenin tamamının aktif karbon eldesinde biyokütle olarak kullanılması tercih edilmiştir. İlk olarak yenidünya biyokütlesinin üzerindeki kirliliklerin giderimi amacı ile saf su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işleminin ardından kurutma işlemine geçilmiştir. Kurutmanın daha hızlı olabilmesi için meyveler kesilerek, çekirdek ve dış kısımları ayrılarak 60 °C’de 30 saat süre boyunca etüvde kurutulmuşlardır. Kurutma işlemi sonrası biyokütle çekirdek, dış kısım ve karışımları ayrı ayrı öğütülerek 60 mesh (-250 mikron) lik elekten geçirilmiştir. Numuneler modifikasyon işlemlerini gerçekleştirmek için kuru ve temiz kaplarda saklanmak üzere kenara ayrılmıştır.



Şekil 4. 1. Yenidünya biyokütlesinin hazırlık aşamaları

4.3. Yenidünya Biyokütlesinden Aktif Karbonların Hazırlanması

Adsorpsiyon denemelerine başlanmadan önce, toz haline getirilmiş yenidünya biyokütlesi ile reaktif orange 16 boyarmaddesinin giderimi test edilmiştir. Elde edilen biyokütlenin reaktif orange 16 boyarmaddesinin gideriminde yüzde giderimi düşük olduğu için belirtilen biyokütleden aktif karbon elde edilerek giderimde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatüre bakıldığında aktif karbon üretiminde farklı aktivasyon ajanlarının kullanıldığı görülmektedir. Bu amaçla aşağıdaki teknikler kullanılarak farklı aktivasyon ajanları ile farklı aktif karbonlar elde edilmiş ve reaktif orange 16 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

➤ H₃PO₄ ile aktivasyon (Abewaa, Mengistu, Takele, Fito, & Nkambule , 2023)

Kurutulmuş elenmiş ham biyokütle 1:1 (m/h) fosforik asit ile muamele edilerek 24 saat 105 °C de fırınlandıktan sonra 500 °C de 2 saat boyunca piroliz edilmiştir ardından saf su ile pH'ı nötr hale gelene kadar yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulduktan sonra öğütülerek 100 mesh lik elek kullanılarak elenmiş ve reaktif orange 16'nın gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

➤ NaCl ile aktivasyon (Tarapitakcheevin, Weerayutsil, & Khuanmar, 2013)

Kurutulmuş *Eriobotrya Japonica* biyokütlesi 600 °Cde 2saat boyunca kül fırınında yakıldıktan sonra 1:1 (g/g) oranında NaCl ile aktive edilerek 800 °Cde 2 saat boyunca yine kül fırında tutularak karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen aktif karbon öğütülerek 100 meshlik elekten geçirilerek giderimde kullanılmıştır.

➤ AC/Fe₂(MoO₄)₃ ile aktivasyon (Nobakht, Jafari, & Esfandyari , 2023)

Kurutulmuş *Eriobotrya Japonica* biyokütlesi 500 °C de 2 saat boyunca kül fırınında yakılarak aktif karbon elde edilmiştir. Daha sonra 100 mL'lik bir balon içerisine 0,3269 g Fe(NO₃)₃.9H₂O ve 50 mL deiyonize su ilave edilerek hazırlanan çözelti üzerine 0,5 g aktif karbon eklenerek 30 dk boyunca 80-90 °C ısıtılarak karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan karışım üzerine (Nitrik Asit) HNO₃ (pH:2,00) kullanılarak asitlendirilmiş amonyum molibdat tetrahidrat çözeltisi damla damla eklenerek 2,5 saat süre boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözelti ve aktif karbon santrifüjleme işlemi (4100 rpm, 5 dk) ile ayrılmış ve elde edilen aktif karbon 105 °C de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

➤ NaOH ile aktivasyon (Tan, Islam, Asif, & Hameed, 2014)

500 °C’de 2 saat süre ile yakılarak hazırlanan aktif karbon haline getirilmiş 1 g numune farklı derişimlerde hazırlanmış 10 mL NaOH (%24, %32, %40, %48) çözeltilerine eklenerek oda sıcaklığında 1 saat süre ile karıştırılmalarının ardından süzülerek çözelti ve adsorbanın ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen aktif karbonlar saf su ile yıkanarak 105 °C de gece boyunca kurutulmuştur.

➤ CTAB ile aktivasyon (Patra, Gupta, Bedadeep, & Narayanasamy, 2020)

İlk olarak kurutulmuş ham numune 1:2,5 (g/mL) oranında %88 orto-fosforik asit (H_3PO_4) ile aktive edilmiştir. 1:2,5 (g/mL) oranında hazırlanan aktif karbon fosforik asit karışımı 24 saat süre ile 105 °C de kurutulmuş ve ardından 400 °C de 1,5 saat boyunca kül fırınında yakılmıştır. Daha sonra hazırlanan numune 24 saat boyunca %1’lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile muamele edilmiştir. Ardından pH:7,00 olana kadar saf su yıkama yapılmış ve 100 °C de 12-24 saat arası (numune kuruyana kadar) kurutulmuşlardır. Aktivasyonu yapılan numune daha sonra 400 °C de kül fırınında 2 saat süre ile kömürleştirilmiştir. Ardından hazırlanan numuneler farklı derişimlerdeki CTAB (Setiltrimetilamonyum Bromür) çözeltileri (%0,1-%0,5-%1,0-%1,5-%2’lik) ile karıştırılarak 24 boyunca 40 °C de kurutulmuştur.

➤ ZnCl₂ ile aktivasyon

Ham biyokütle 1:2 (g/g) oranında çinko klorür($ZnCl_2$) ile karıştırılarak 100 mesh elekten geçirilerek 800 °C de 1 saat süreyle yakılmıştır. Ardından elde edilen kül numune 4 saat boyunca 1:1(mL/mL) oranı ile hazırlanmış 0,01 M HCl ve %1lik etil alkol çözeltisi ile karıştırılır. Süre bitiminde çözelti ve adsorban karışımı süzölmüştür ve pH 7,00 olana kadar yıkama yapılarak 100 °C de 12 saat boyunca kurutulmuş ve ardından 100 meshte eleme işlemi yapılmıştır.

➤ HNO₃ ve HCl ile aktivasyon

500 °C’de 2 saat süre ile yakılarak hazırlanan aktif karbon haline getirilmiş numuneden iki ayrı kaba alınarak biri 2N HCl ile diğeri 2N HNO₃ ile 1,5:3 (g/mL) oranında 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından elde edilen çözelti ve adsorban karışımı süzülerek pH 7,00 olana kadar yıkanmış ve adsorban 105 °C de kuruyana kadar fırınlanmıştır. Kurutulan adsorban 100 meshten elenerek adsorpsiyon için hazır hale getirilmişlerdir.

➤ %10-15lik Sodyum asetat ile aktivasyon

500 °C’de 2 saat süre ile yakılarak hazırlanan aktif karbon haline getirilmiş numuneden iki ayrı kaba alınarak 1:2 (g/mL) oranında (1,5 gram için 3mL çözelti) biri %10’luk diğeri %15’lik sodyum asetat çözeltisi ile 72 saat süre ile karıştırılmıştır. Ardından elde edilen çözelti ve adsorban karışımı süzülerek 60 °C de 24 saat boyunca kurutma işlemi yapılmıştır.

➤ HCl düşük konsantrasyon ile aktivasyon

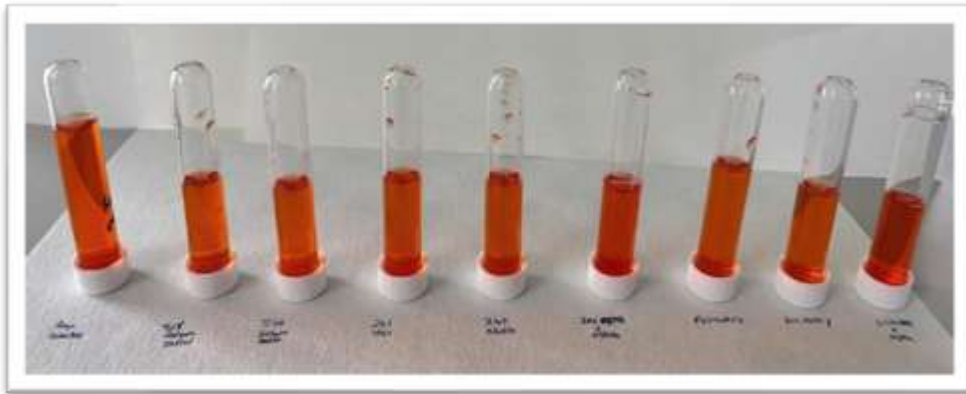
500 °C’de 2 saat süre ile yakılarak hazırlanan aktif karbon haline getirilmiş numuneden 2 g alınarak 50 mLlik 0,1 M HCl asit ile 5 saat süre boyunca 50 °C de karıştırılmıştır ve süre sonunda çözelti adsorban karışımı süzölmüş pH 7,00 olana kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Ardından adsorban 80 °C de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

Çeşitli aktivasyon yöntemleri ile hazırlanan aktif karbonların reaktif orange 16 boyarmaddesinin gideriminde kullanılabilirlikleri için; 3 ayrı pH (pH:1,00, çözelti pH₁, pH:9,00) da, 100 ppm 50 mL boyarmadde çözeltisi içerisinde 0,1g farklı şekilde aktivasyonları yapılmış aktif karbonlar ilave edilerek 60 dakika boyunca karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası adsorplanmadan kalan boyarmadde çözeltisinin UVde 490nmde ölçümleri yapılarak, tablo 4.1 deki %giderim sonuçları elde edilmiştir.

Tablo 4. 1.Yenidünya biyokütlesinden elde edilen aktif karbon numuneleri ve % giderim değerleri

Aktif Karbon	Aktivasyon Ajanları	Reaktif Orange 16-%Giderim		
		pH:1,00	Çözelti pH ₁	pH:9,00
Kontrol	Yenidünya (kurutulmuş ham numune)	62,69	5,67	7,74
1.	%2,0 CTAB + H ₃ PO ₄	65,06	28,35	45,37
2.	%1,5 CTAB + H ₃ PO ₄	61,22	27,89	40,20
3.	%1,0 CTAB + H ₃ PO ₄	48,05	39,69	56,61
4.	%0,5 CTAB + H ₃ PO ₄	55,00	42,64	53,11
5.	%0,1 CTAB + H ₃ PO ₄	87,71	53,75	75,43
6.	2N HNO ₃	77,31	9,97	8,47

7.	2N HCl	81,49	11,79	15,32
8.	%48 NaOH	72,37	3,4	2,58
9.	%40 NaOH	76,39	5,21	4,71
10.	%24 NaOH	82,61	1,13	2,77
11.	%15 SODYUM ASETAT	77,29	7,94	3,13
12.	%10 SODYUM ASETAT	75,85	5,67	2,02
13.	HCl DÜŞÜK KONSANTRASYON	76,03	17,23	0
14.	Fe(MoO ₄) ₃	73,83	9,52	4,42
15.	ZnCl ₂	95,69	68,27	57,90
16.	NaCl	100,00	87,66	91,39



Şekil 4. 2. Boya çözeltisi ve aktif karbon elde edilmiş numunelerin boya çözeltisine etkisi



Şekil 4. 3. Boya çözeltisi- ZnCl₂ aktif karbon -NaCl aktif karbon giderim sonucu

Yukarıdaki deneysel veriler incelendiğinde en iyi giderim yapan NaCl ve $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların reaktif orange 16 boyarmaddesinin gideriminde kullanılabilirlikleri üzerine optimizasyon çalışmaları yapılmış ve reaksiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Reaktif orange 16 boyarmaddesinin, hazırlanan aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden giderimi üzerine etki eden parametreler (pH, sıcaklık, temas süresi, biyokütle miktarı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu) ayrı ayrı optimize edilmiştir. Tüm adsorpsiyon parametreleri iki ayrı paralel olacak şekilde yapılmış ve hesaplamalar sonrası elde edilen verilerin ortalama değerleri kullanılmıştır.

4.4.1. pH'in etkisi

pH'in adsorpsiyon üzerindeki etkisini gözlemlemek için, pH 1,00 den pH 9,00 a kadar stok çözeltiden seyreltme yapılarak 100ppmlik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri; derişik 1M-0,1M'lık HCl ve/veya 1M-0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. pH ayarlamasının ardından 50ml'lik boyarmadde çözeltisinin içerisine hazırlanan aktif karbonlar (0,10 g) eklenmiş ve 25°C'de (oda sıcaklığında) çoklu karıştırıcıda 60 dakika süreyle karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminin ardından, karışım süzülerek adsorbanların çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Adsorplanmadan kalan reaktif orange 16 boyarmaddesinin derişimi, T80-PG Instrument marka UV-Vis spektrofotometre ile, boyarmaddenin maksimum adsorbans gösterdiği 490 nm'de tayin edilmiştir.

4.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

NaCl ve $ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbonlar üzerine reaktif orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, adsorban miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla yapılan deneylerde, 100 ppm 50 mL 'lik boyarmadde çözeltileri kullanılmıştır. Boyarmadde çözeltilerinin pH'ı her iki adsorban içinde maksimum verim elde edilen pH 1,00 olarak belirlenmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonda adsorban miktarının etkisi 0,03-0,25 g aralığında incelenirken NaCl ile aktive edilmiş aktif karbonda bu oran 0,03-0,18 g olarak belirlenmiştir. Bu amaçla; 50 mL, 100 ppm, pH 1,00'e ayarlanmış boyarmadde çözeltileri üzerine $ZnCl_2$ aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbondan (0,03-0,05-0,08-0,10-

0,12-0,15-0,18-0,20-0,25 g) ve NaCl aktivasyonu ile hazırlanan adsorbandan ise (0,03-0,05-0,08-0,10-0,12-0,15-0,18 g) alınarak adsorban miktarının giderim üzerine etkisi oda sıcaklığında (25 °C), 60 dakika süre ile karıştırılarak araştırılmıştır. Karıştırma süresi bitince süzme işlemi yapılarak, adsorban ve adsorbatın ayrılması sağlanmış ve çözeltiden adsoplanmadan kalan boyarmadde derişimleri UV-Visible spektrofotometre kullanılarak 490 nmde tayin edilmiştir. (Optimum adsorban miktarı $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbon için 0,08g iken NaCl aktivasyonlu aktif karbon için bu değer 0,12g olarak belirlenmiştir.)

4.4.3. Temas süresinin etkisi

Seçilen her iki aktif karbon için belirlenen optimum pH ve adsorban miktarlarında belirtilen sıcaklıklarda temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaktif Orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi üç ayrı sıcaklıkta incelenmiştir (25, 35 ve 45°C). $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbon için temas süresinin etkisi 10-25-40-60-75-90 dakika(dk) aralığında test edilirken, NaCl aktivasyonlu aktif karbon için bu aralık 10-15-25-40-60-75-90 olarak belirlenmiştir. Bu amaçla pH 1,00'e ayarlanmış, 100 ppm, 50 mL'lik boyarmadde çözeltilerinin her birine $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbon için 0,08 g, NaCl aktivasyonlu aktif karbon için ise 0,12 g adsorban kullanılarak temas süresinin etkisi sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır. Optimum temas süresi $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbon için 40 dk olarak belirlenirken, NaCl aktivasyonlu aktif karbon için bu süre 25 dk olarak belirlenmiştir.

4.4.4. Boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç reaktif orange 16 derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi her iki aktif karbon içinde ayrı ayrı araştırılmıştır. Bu amaçla her iki adsorban içinde belirlenen optimum koşullarda ($ZnCl_2$ için; pH 1,00, 0,08 g, 40 dk, NaCl için; pH:1,00 0,12 g 25 dk) başlangıç boyarmadde derişimleri 50 mL'lik 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750, 1000 mg/L olarak hazırlanan çözeltiler ile üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C, 45 °C) test edilmiştir.

4.5. Atık Su Hazırlanması

Teskitil atık suları, çalışılan endüstrinin çalışma türü ve koşullarına göre içeriğinde boyarmadde dışında birçok katkı maddesi türevleri içerebilir. Bu amaçla Cho vd. (2009) ve Akar, Divrikoğlunun (2010) çalışmalarında kullanılan atık su bileşenleri çalışma kapsamında modifiye ederek bir atık su çözeltisi hazırlanmıştır.

Daha sonra hazırlanan aktif karbonların bu simüle atık su koşullarında Reaktif orange 16 boyarmaddesini ne ölçüde giderdiği incelenmiştir. Hazırlanan her iki aktif karbon için elde edilen optimum koşullarda (ZnCl_2 için; pH 1,00, 0,08 g, 40 dk, NaCl için; pH:1,00 0,12 g 25 dk) oda sıcaklığında aşağıda içeriği verilen ve sentetik olarak hazırlanan boyarmadde çözeltisi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan atık suyun bileşenleri tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Atık su çözeltilerinde kullanılan kimyasallar ve miktarları
(Cho, Shim, & Moon, 2009) (Akar & Divriklioğlu, 2010)

Kullanılan Kimyasallar	Miktarı
KCl	0,05 g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,05 g/L
Na_2HPO_4	0,1 g/L
Starch	0,4 g/L
NH_4Cl	0,1 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,015 g/L
MnCl_2	0,0005 g/L
ZnSO_4	0,0005 g/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0005 g/L
NaCl	1 g/L
Na_2CO_3	0,1 g/L
CH_3COOH	0,19 ml/L
Reactive Orange 16	100ppm

4.6. Karakterizasyon Çalışmaları

4.6.1. FT-IR spektrum analizi

Reaktif orange 16'nın adsorpsiyon sürecinde rol alan fonksiyonel gruplar ile kimyasal bağları belirlemek için Perkin Elmer (LR64912C) model FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektrofotometresinden yararlanılmıştır. FT-IR analizleri $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Spektrumlar, ATR yöntemi uygulanarak elde edilmiştir.

4.6.2. SEM-EDX analizleri

SEM yani Scanning Electron Microscopy hazırlanan adsorbanların yüzey yapısını ve gözenekliliğini araştırmak için kullanılmıştır. EDX (enerji dağılımlı X-ışını) yüzeye yakın bölgeleri incelemeye yönelik bir tekniktir. Bu yöntemde elektron tabancası tarafından üretilen elektronlar incelenen numuneye çarpar ardından numuneden yayılan X-ışını radyasyonu toplanır ve EDX aracılığıyla analiz edilir. (Memon, ve diğerleri, 2008). Kullanılan adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve sonrası hallerinin detaylı bir şekilde incelenmesi için EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) içeren Zeiss Supra 40V markalı SEM cihazı ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.6.3. Zeta potansiyeli analizi

Biyokütlenin sıvı içerisindeki yüzey yükünü ve elektriksel davranışını incelemek amacıyla zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Zeta potansiyeli, bir parçacığın yüzeyi ile çevresindeki sıvı ortam arasında oluşan elektriksel etkileşimi ifade etmektedir. Bu potansiyel, parçacıklar arasında çekim ve itme kuvvetlerinin oluşmasında önemli rol oynar. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta potansiyelinin sonucunda elde edilen değerlerin yüksekliğine bağlı olarak parçacıkların kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir, daha yüksek büyüklükteki parçacıklar elektrostatik itme ile kararlılığın artışı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. 0-5mV arasında parçacıklar kümeleşir, 5-20 mV aralığında kısmen kararlı, 20-40 mV aralığında orta seviyede kararlı, 40mV üzerinde ise parçacıklar oldukça kararlıdır. (Ateş, 2018). Hazırlanan adsorbanların saf su içerisindeki zeta potansiyel analizleri için Malvern Zetasizer markalı cihaz kullanılmıştır.

4.6.4. BET analizi

BET yöntemi adsorpsiyon izotermi ölçümlerinden yola çıkılarak katı tozların özgül yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. (Dollimore, Spooner, & Turner, 1976).

Hazırlanan adsorbanların BET analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BARUM (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi) dan hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler micromeritics asap 2020 markalı cihazla 250 °C de 4 saat boyunca vakum altında degaz işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR

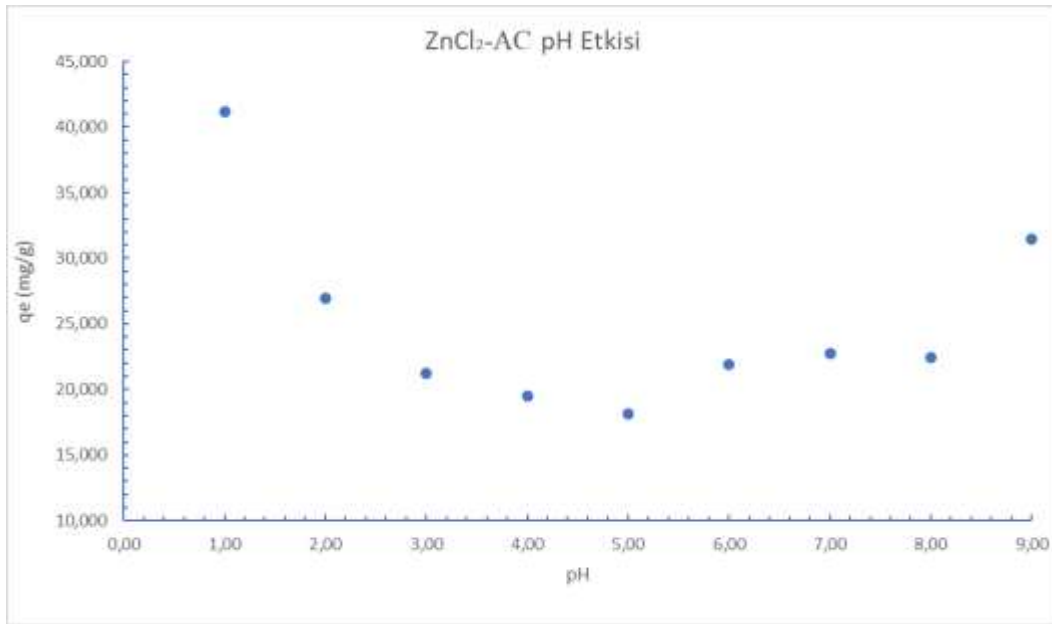
5.1. Biyosorpsiyon Deneyleri

5.1.1. pH'ın etkisi

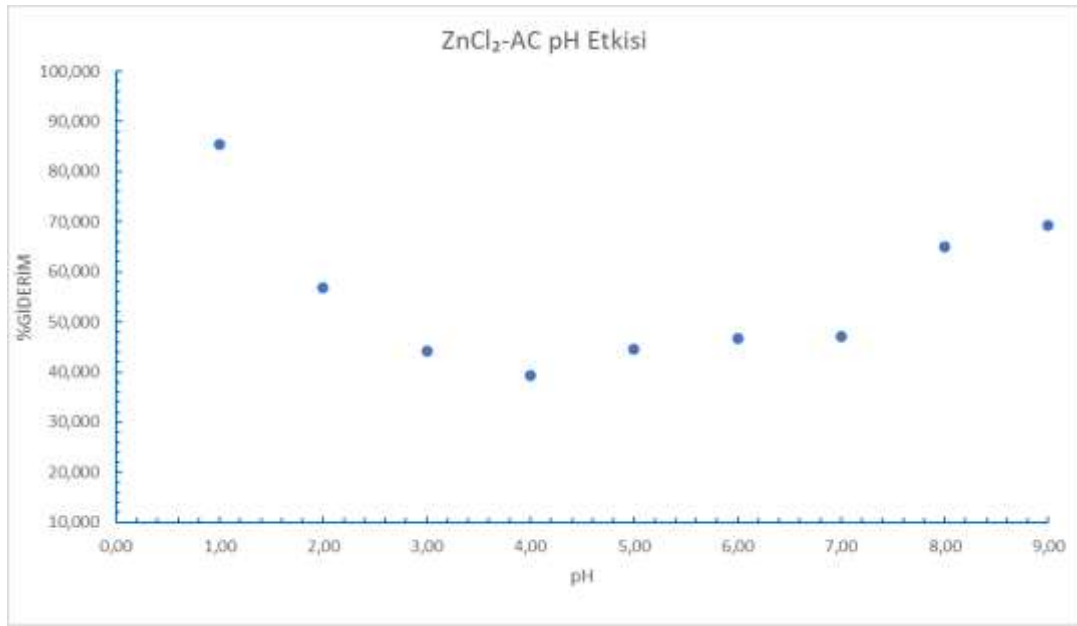
Çözeltinin pH seviyesi, biyokütlenin adsorplama verimliliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Adsorpsiyon çalışmalarında sıfır yük noktası, önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Bu noktada adsorban yüzeyinin net yükü sıfıra yakın olduğundan, adsorplanan türler arasındaki elektrostatik itme en düşük seviyededir. pH değeri sıfır yük noktası altında olduğunda, adsorban yüzeyi protonlanarak pozitif yük kazanır ve bu durum elektrostatik çekim etkisiyle özellikle anyonik boyaların tutulmasını artırır. Buna karşılık, pH değeri sıfır yük noktası üzerine çıktığında yüzey negatif yüklenir ve aynı yüklü türler arasındaki itme kuvveti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bu durum, asidik ortamda gözlenen daha yüksek adsorpsiyonun temel açıklamalarından biri olup, sürecin esas olarak elektrostatik etkileşimlere dayandığını göstermektedir (Çelekli, Yavuzatmaca, & Bozkurt, 2009).

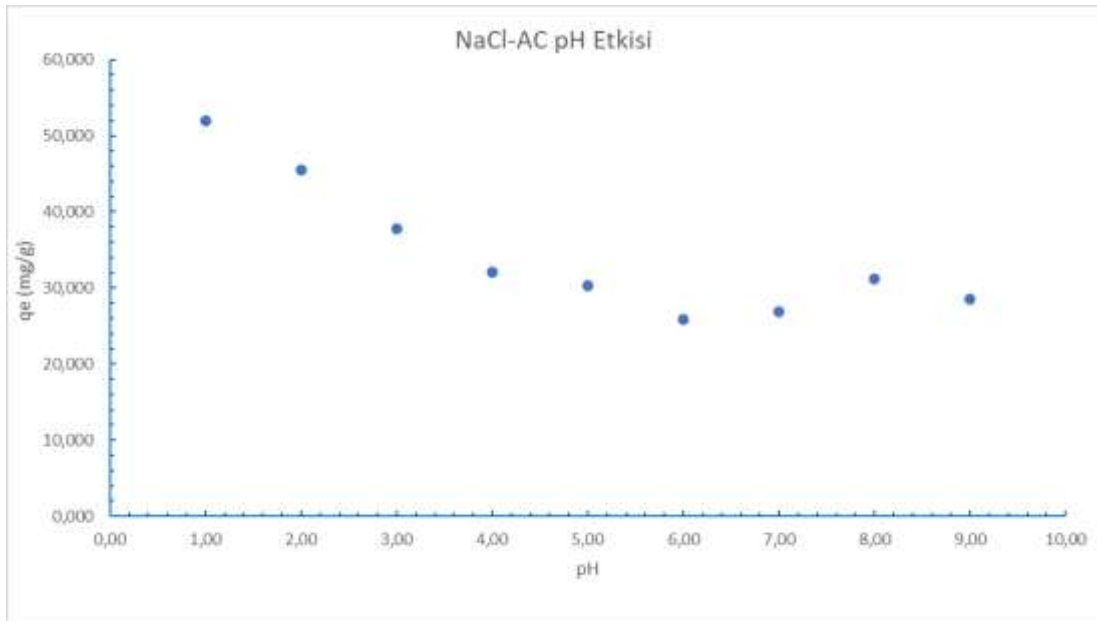
Reaktif orange 16 boyarmaddesinin, NaCl ve ZnCl₂ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbonlar (NaCl-AC ve ZnCl₂-AC) tarafından adsorpsiyonunda, farklı pH çalışmalarında elde edilen q_e (mg/g) ile % giderim değerleri aşağıdaki gibidir.



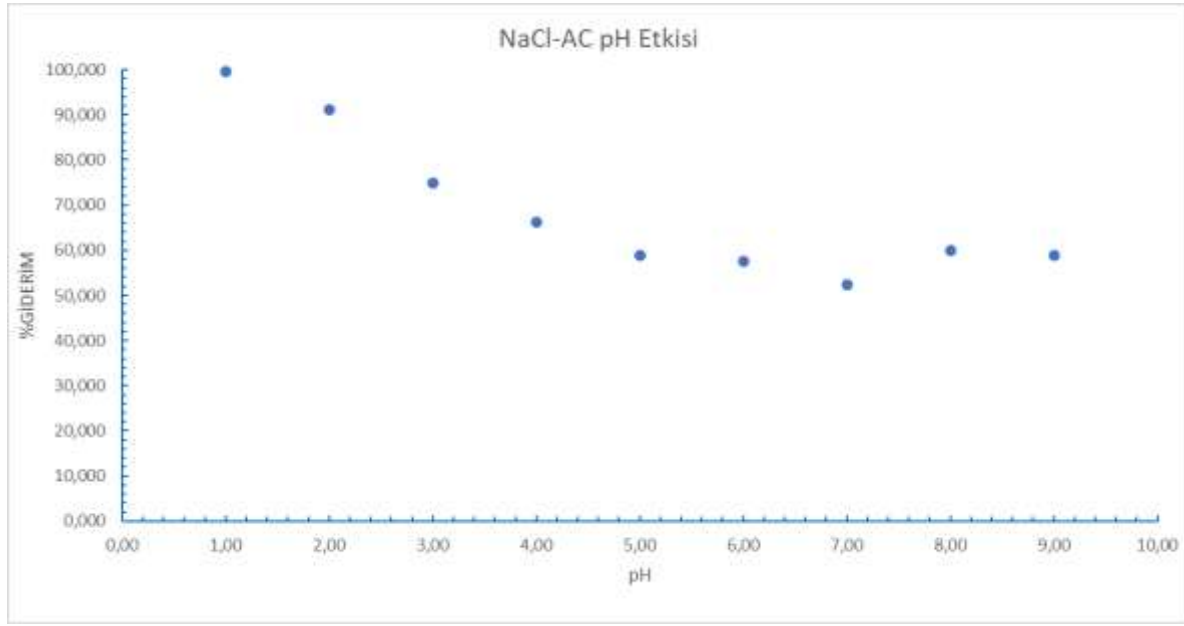
Grafik 5. 1. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimine pH etkisi (q_e(mg/g))



Grafik 5. 2. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimine pH etkisi (%giderim)



Grafik 5. 3. NaCl-AC ile RO16 giderimine pH etkisi (q_e(mg/g))



Grafik 5. 4. NaCl- AC ile RO16 giderimine pH etkisi (%giderim)

Yukarıdaki grafiklerde görüldüğü üzere başlangıç pH'ı, biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. $ZnCl_2$ ile aktivasyonlu aktif karbonun pH 1,00 de adsorpsiyon kapasitesi 41,19 mg/g, adsorpsiyon verimi ise %85,47 dir. pH'n arttığı durumlarda ise; pH 5,00 için adsorpsiyon kapasitesi 18,13 mg/g, adsorpsiyon verimi %44,57'e kadar düşmüş ve pH 5,00 ila 9,00 aralığında ise verilerin birbirine yakın bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir. NaCl numunesinin pH 1,00'deki adsorpsiyon kapasitesi 51,99 mg/g, adsorpsiyon verimi ise %99,57 dir. pH değeri arttığında ise pH 6,00 için adsorpsiyon kapasitesi 25,82 mg/g, adsorpsiyon verimi %57,47'e kadar düşmüş ve pH 6,00 ila 9,00 aralığında ise verilerin birbirine yakın bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir.

Her iki aktif karbon numunesi içinde reaktif orange 16 boyarmaddesinin çözeltilerden adsorplanması için elde edilen deneysel sonuçlar sonrasında artan pH değeri ile birlikte giderimin azaldığı gözlemlenmiştir.

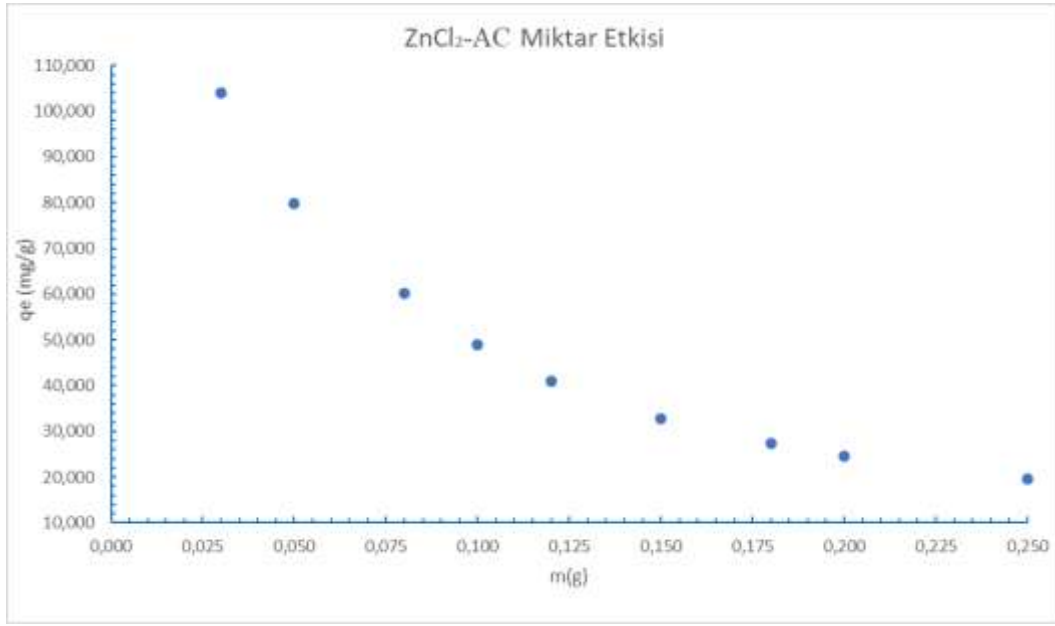


Şekil 5. 1. Boyarmadde çözeltisinde pH'n etkisi (ZnCl_2 -AC pH 1,00 ve 2,00 giderim sonrası süzöntü)

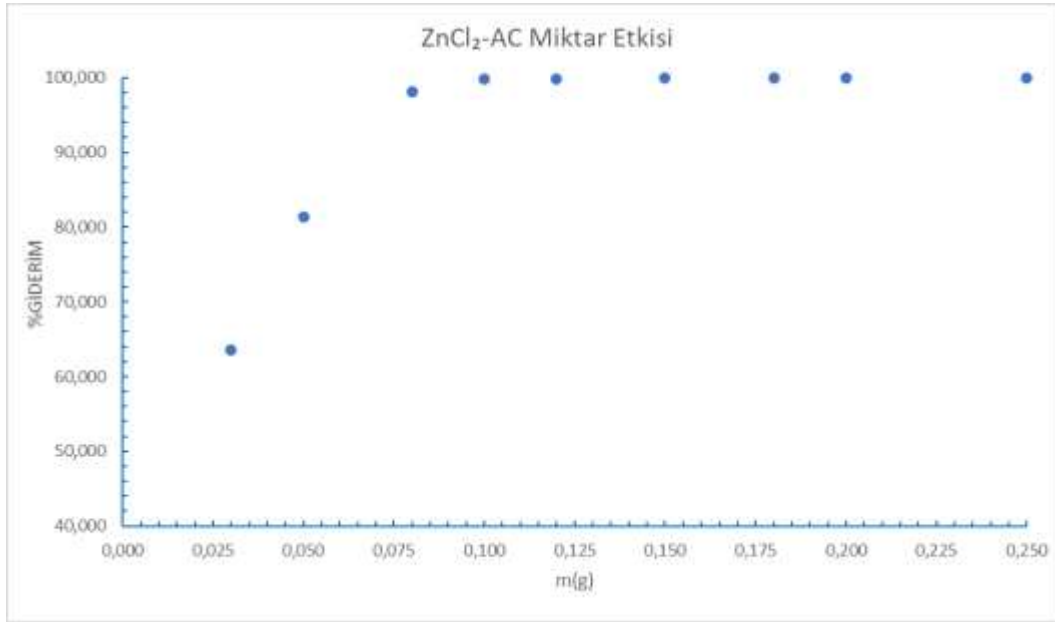
5.1.2. Biyokütle miktarının etkisi

Adsorban miktarı, adsorpsiyonun derecesini önemli ölçüde etkiler. Pek çok durumda, daha düşük adsorban miktarları daha düşük yüzde giderim verimleri sağlamaktadır. Biyokütle konsantrasyonundaki bir artış, genellikle adsorbe edilen çözünen madde miktarını artırır; bunun nedeni, adsorban yüzey alanının genişlemesiyle birlikte bağlanma bölgelerinin sayısının da artmasıdır. Buna karşılık, adsorban miktarı arttıkça birim adsorbent ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen madde miktarı azalır (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

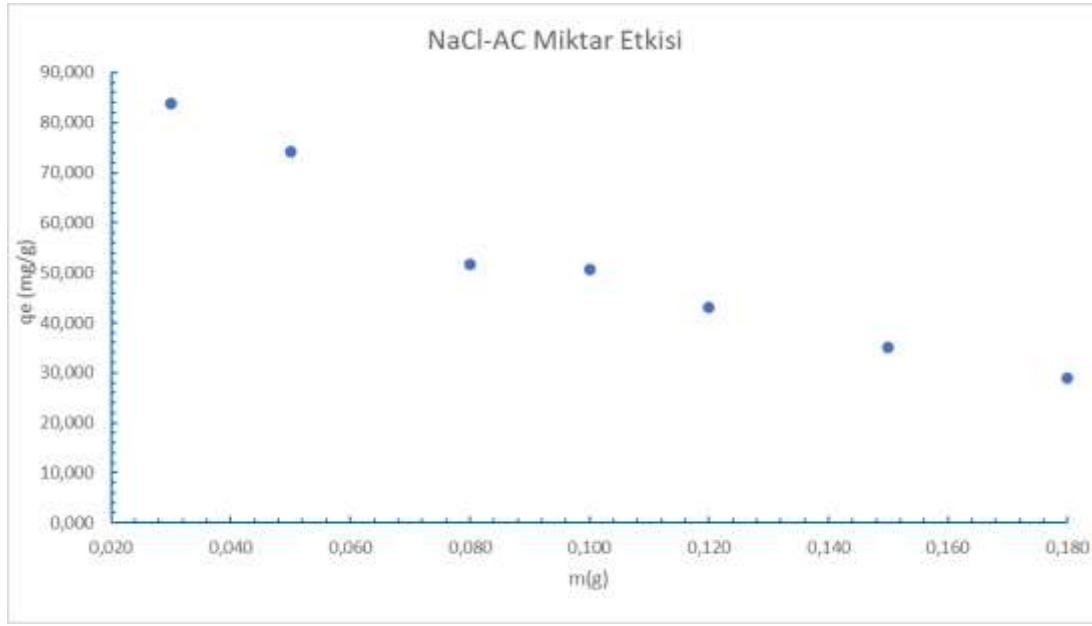
Hazırlanan aktif karbon örneklerinden ZnCl_2 -AC için 0,03-0,25g ve NaCl-AC için 0,03-0,18g aralığında numuneler alınarak adsorpsiyon verimliliğine bakılmıştır. NaCl için 0,12g numune için %97,79 giderim ve 43,03 q_e (mg/g) değerleri, ZnCl_2 için 0,08g numune için %98,11 giderim ve 60,22 q_e (mg/g) değerleri adsorpsiyon verimliliği için en iyi koşulları sağladığı gözlemlenmiştir. Veriler aşağıdaki gibidir;



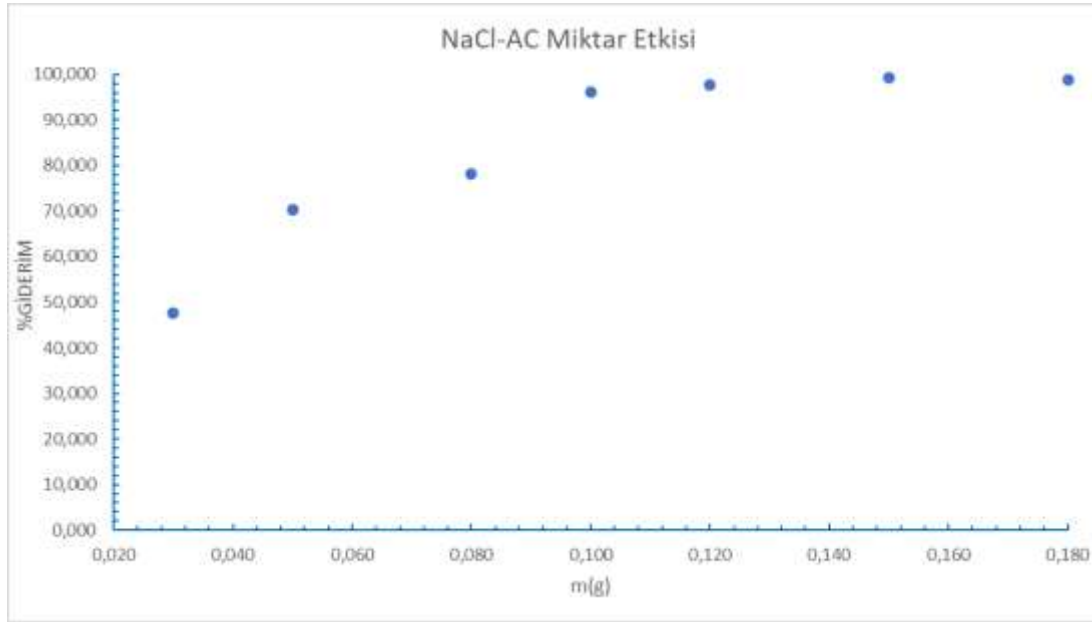
Grafik 5. 5. $\text{ZnCl}_2\text{-AC}$ ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (qe (mg/g))



Grafik 5. 6. $\text{ZnCl}_2\text{-AC}$ ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (%giderim)

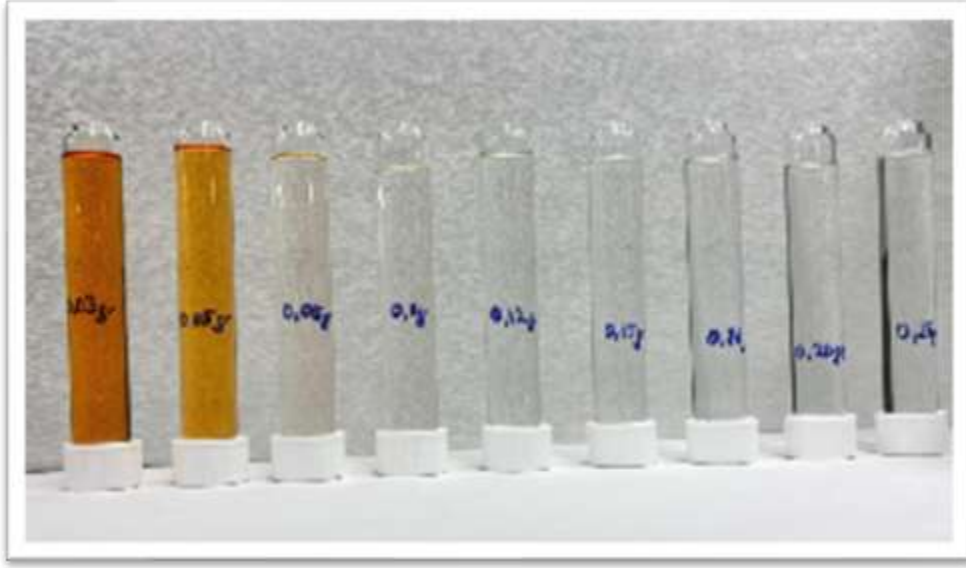


Grafik 5. 7. NaCl-AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (qe (mg/g))



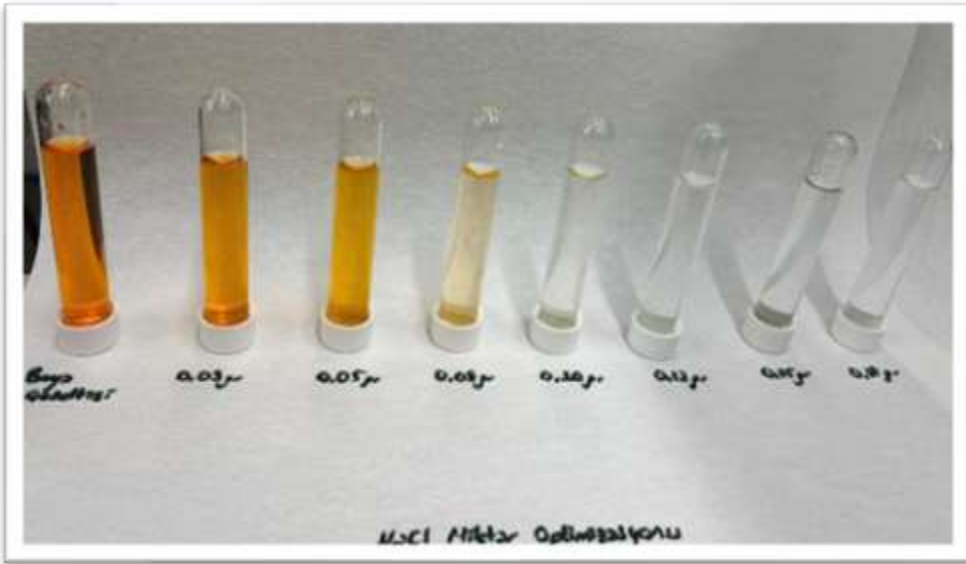
Grafik 5. 8. NaCl-AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi (%giderim)

Analizde elde edilen verilere bakıldığında biyokütle miktarındaki artışın boya giderimini de doğru orantılı bir şekilde arttırdığı ve bir noktadan sonra %giderimde maksimum giderime erişildikten sonra değerlerin sabitlendiği yorumu yapılabilir.



Şekil 5. 2. $ZnCl_2$ -AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi

$ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbon numunesinden 0,03-0,25 g aralığında 9 farklı biyokütle miktar denemesi yapılmıştır ve 100 ppm 50 mL lik reaktif orange 16 boya çözeltisinin belirli süre sonunda biyokütle tarafından adsorplanması sonrası süzöntüleri yukarıdaki gibidir.



Şekil 5. 3. $NaCl$ -AC ile RO16 giderimine adsorban miktarının etkisi

$NaCl$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbon numunesinden 0,03-0,18 g aralığında 7 farklı biyokütle miktar denemesi yapılmıştır. Belirli süre sonunda boyanın biyokütle tarafından tutunumu sonrası süzöntü görselleri yukarıdaki gibidir.

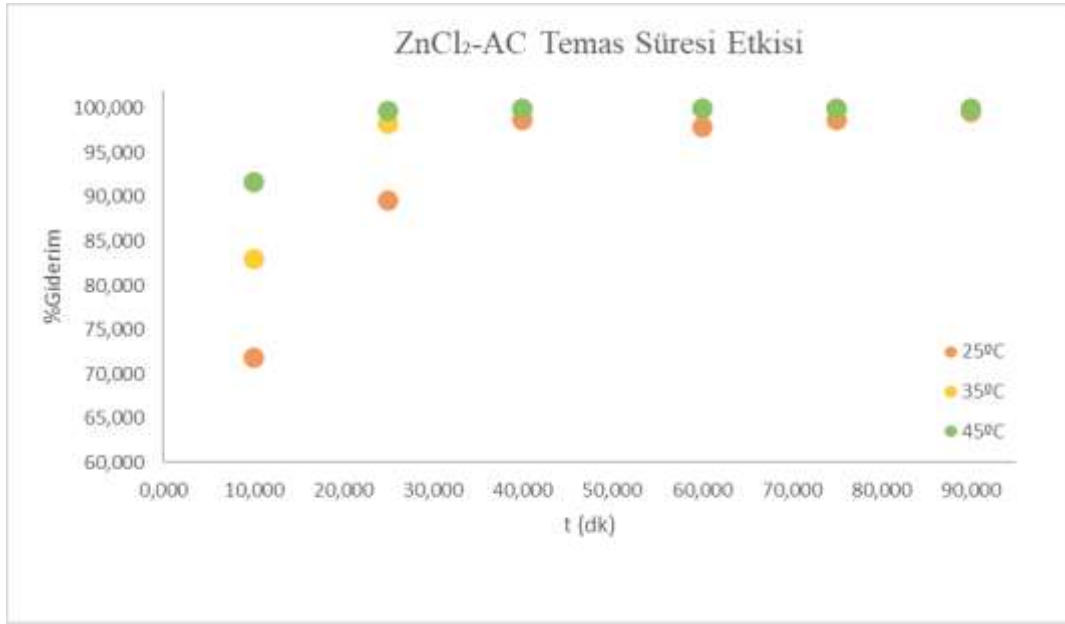
5.1.3. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon süreci çoğunlukla iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada giderim hızı oldukça yüksek olup, tutulan madde miktarı da daha fazladır; ikinci aşamada ise süreç belirgin şekilde yavaşlamakta ve eklenen miktar açısından önemli bir artış gözlenmemektedir. Başlangıçta biyokütle yüzeyinde çok sayıda boş ve aktif bağlanma bölgesi bulunduğu için adsorpsiyon hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşir. Zaman ilerledikçe bu bağlanma bölgelerinin dolmasıyla birlikte süreç yavaşlar ve adsorpsiyon verimi azalır. Bu süreci etkileyen en önemli faktör ise temas süresidir. (Kırmızı, 2019).

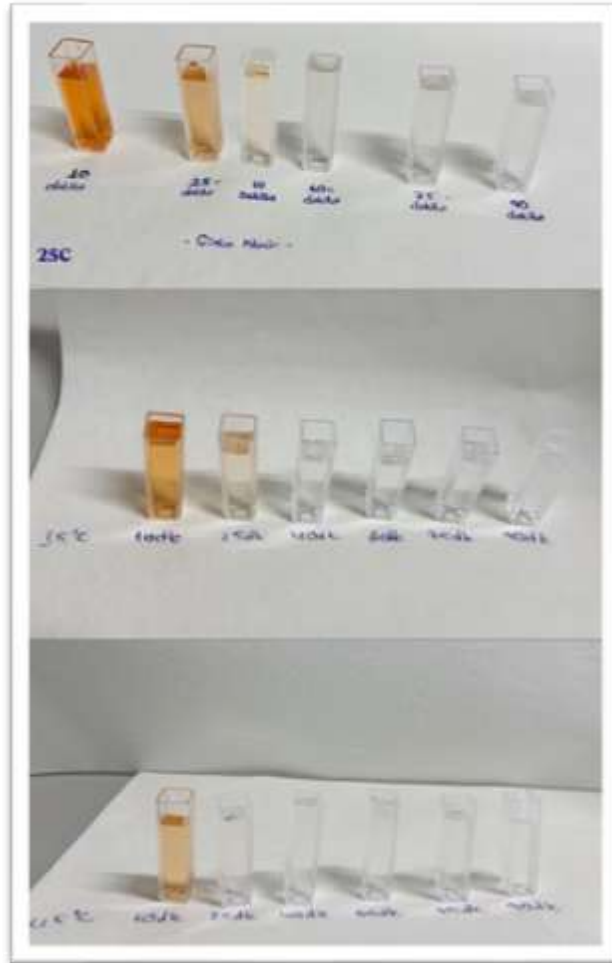
NaCl ve $ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbon numunelerinin temas sürelerine bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki (25-35-45 °C’lerde) reaktif orange 16 çözeltilerinin % giderim ve q_e (mg/g) verileri aşağıdaki gibidir.



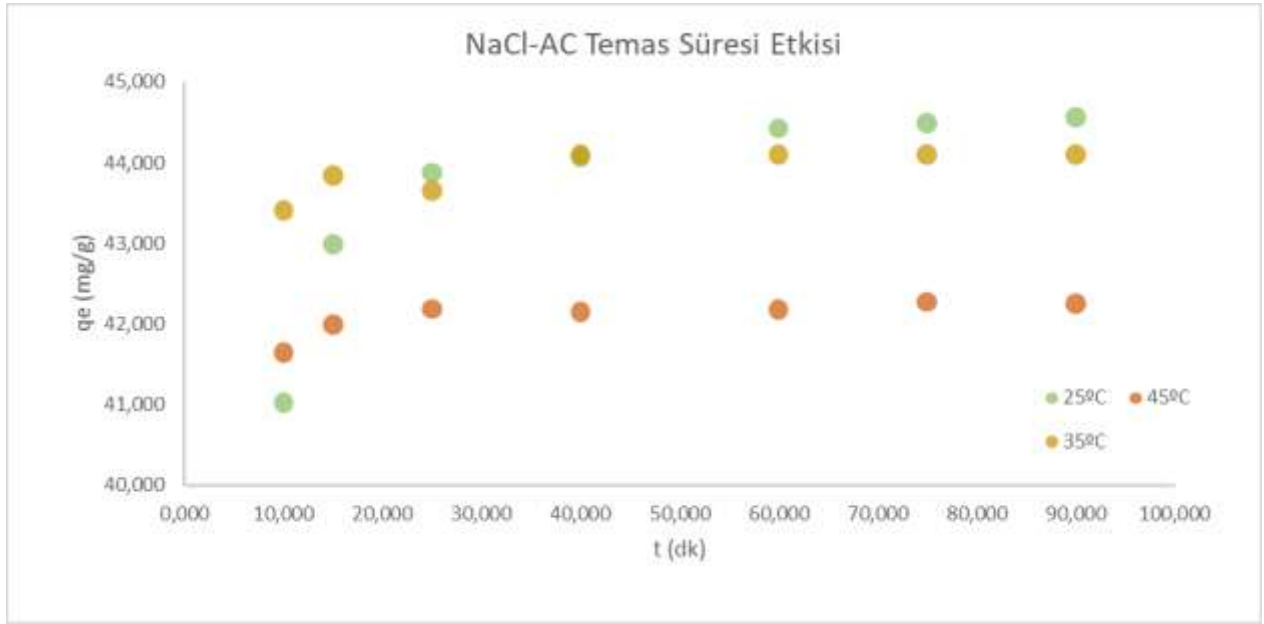
Grafik 5. 9. $ZnCl_2$ -AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (q_e (mg/g))



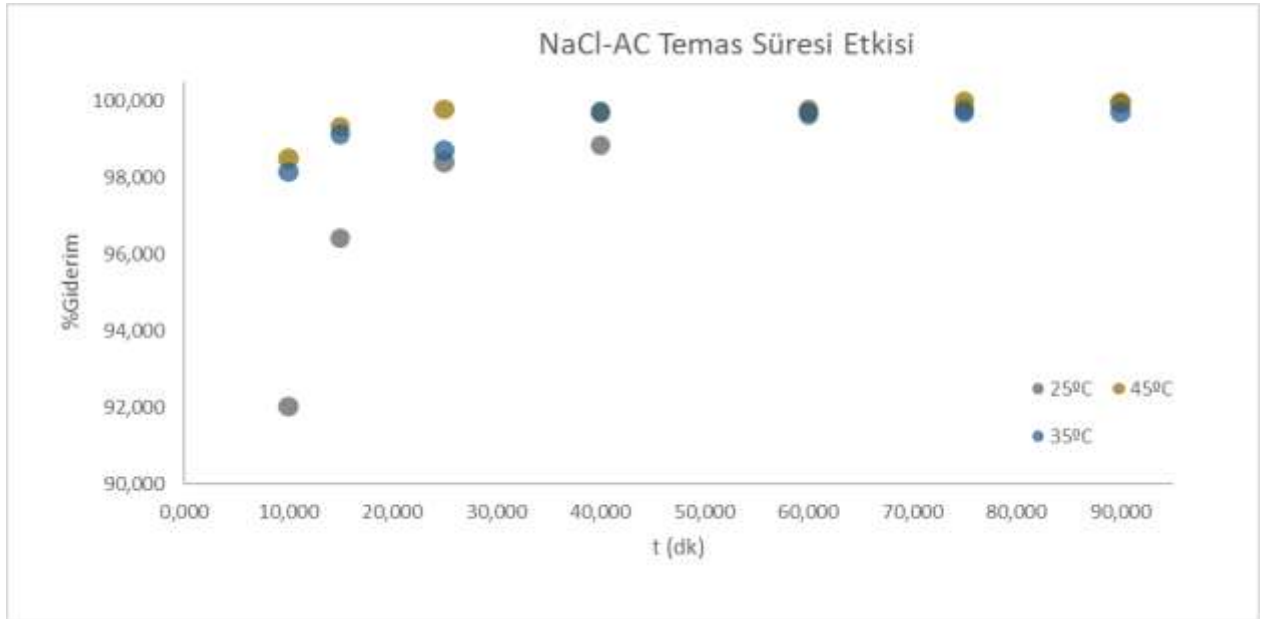
Grafik 5. 10. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (% giderim)



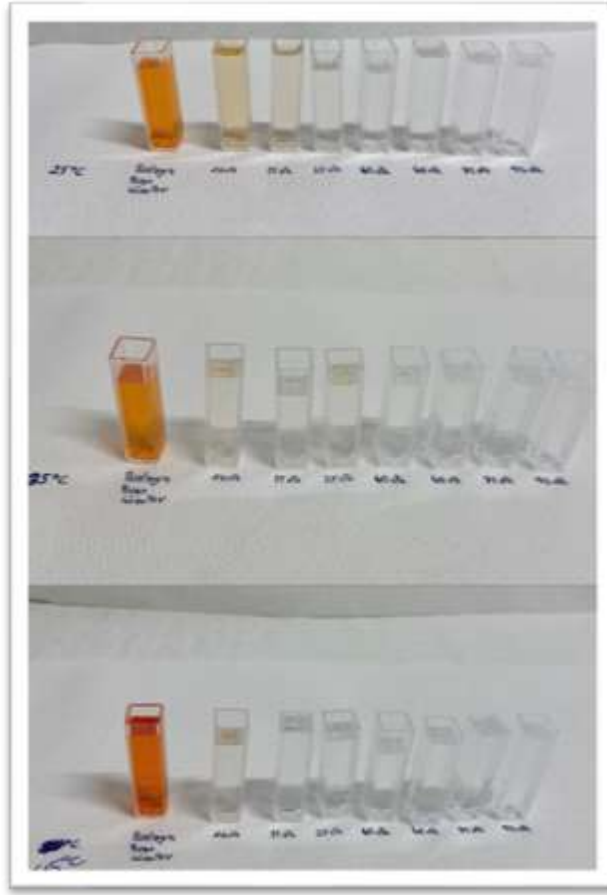
Şekil 5. 4. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (25-35-45 °C’lerde)



Grafik 5. 11. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (qe (mg/g))



Grafik 5. 12. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (% giderim)

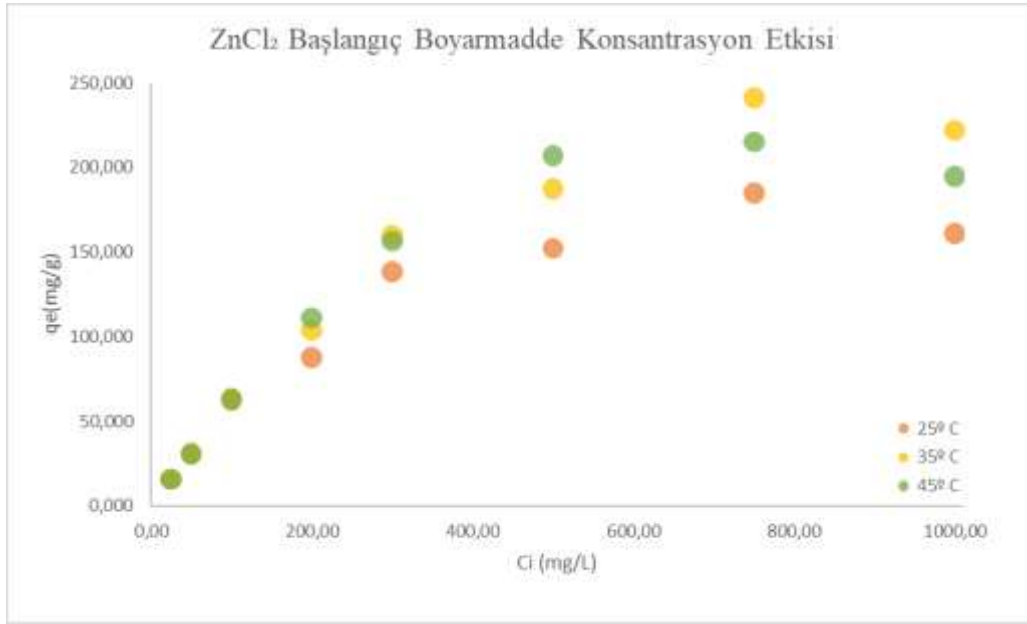


Şekil 5. 5. NaCl-AC ile RO16 giderimine temas süresinin etkisi (25-35-45 °C’lerde)

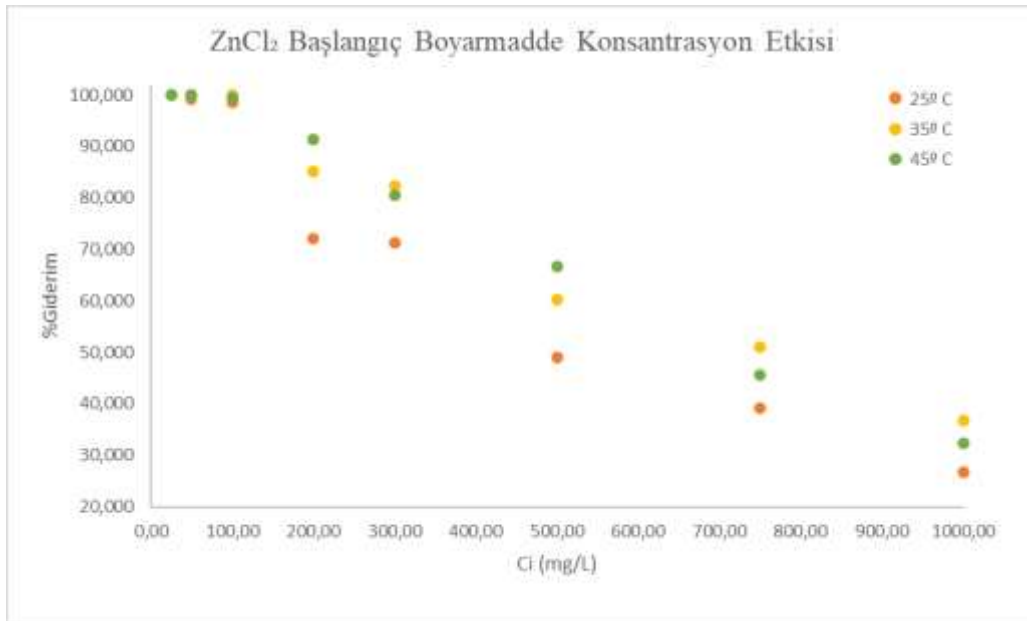
5.1.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi

Çözeltilerde (boyarmadde + adsorban) başlangıç boya derişimi, sulu faz ile katı faz arasındaki boya transferine karşı oluşan direnç üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Çelekli, Yavuzatmaca, & Bozkurt, 2009).

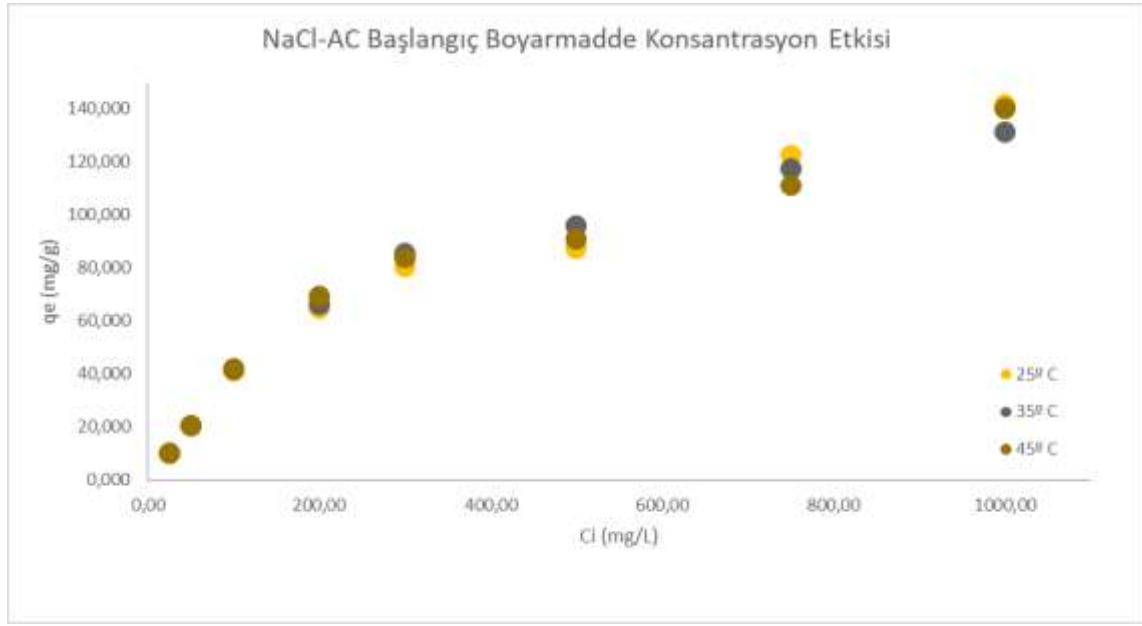
25 ppm-1000 ppm arasında 8 farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile NaCl ve $ZnCl_2$ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbon numunelerinin reaktif orange 16 boyarmaddesi ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda qe (mg/g) ve %giderim sonuçları aşağıdaki gibidir.



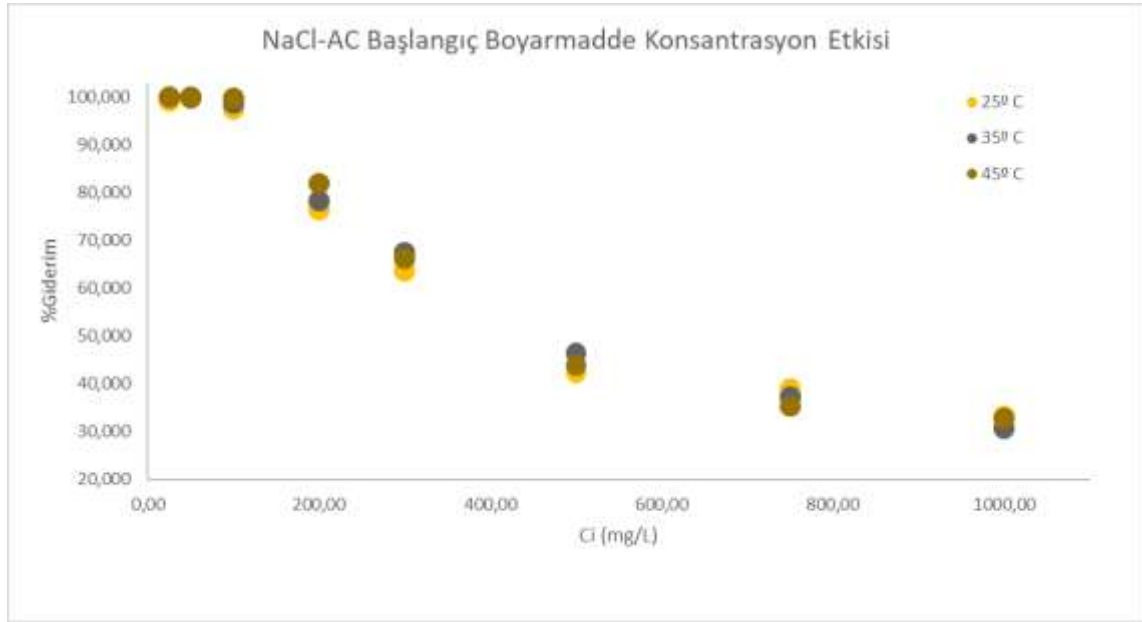
Grafik 5. 13. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (qe(mg/g))



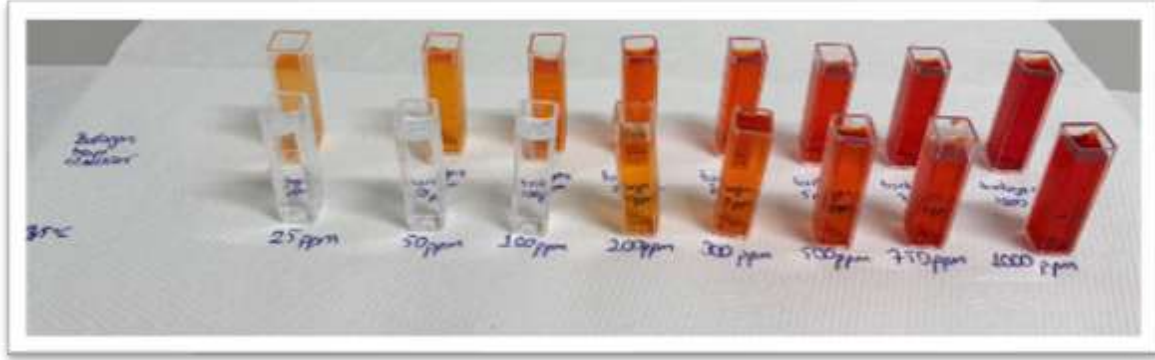
Grafik 5. 14. ZnCl₂-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (% Giderim)



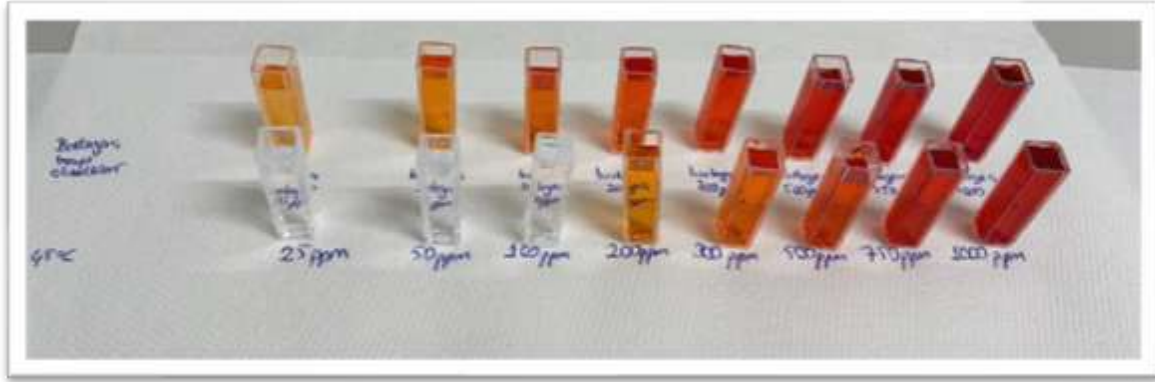
Grafik 5. 15. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (qe(mg/g))



Grafik 5. 16. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (%Giderim)



Şekil 5. 6. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (35°C)



Şekil 5. 7. NaCl-AC ile RO16 giderimin de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (45°C)

Yukarıdaki resimlerde görüldüğü üzere 25ppm ve 1000ppm arası 8 farklı konsantrasyon derişiminde reaktif orange 16 boyarmaddesinin aktif karbon numuneleri tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Resimlerde görüldüğü üzere başlangıç çözeltilerine karşılık giderim sonrası süzöntülerin karşılaştırılması yukarıdaki gibidir.

5.2. Sentetik Atık Su Çalışmaları

Sentetik kökenli boyar maddeler, organik kirleticiler arasında yer almakta olup özellikle tekstil, kâğıt ve baskı sektörlerinde yoğun biçimde kullanılmaktadır. Boyama proseslerinden kaynaklanan atık sular; yüksek kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının yanı sıra askıda katı maddeler ve toksik bileşenler içermeleri nedeniyle arıtımı güç sistemler arasında yer alır. Ayrıca bu atık sularda renk, insan gözü tarafından ilk fark edilen kirletici olması sebebiyle önemli bir göstergedir. Boyar maddeler, su ortamında ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentez süreçlerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Aksu, 2005). Tekstil atık suları içerikleri bakımından sadece boyarmadde içermezler. Boyama işlemi sırasında başta boya kalıcılığını arttırmak gibi pek çok farklı nedenden dolayı farklı kimyasal bileşenlerde

içerebilmektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında (Akar & Divriklioğlu, 2010) ve (Cho, Shim, & Moon, 2009) makalelerinden yararlanılarak içeriğinde reaktif orange 16 boyarmaddesi bulunan bir atık su örneği simüle edilmiş (tablo4.2) ve her iki aktif karbon numunesi ile bu atık sudan RO-16 boyarmaddesinin gideriminin nasıl etkilendiği de araştırılmıştır.

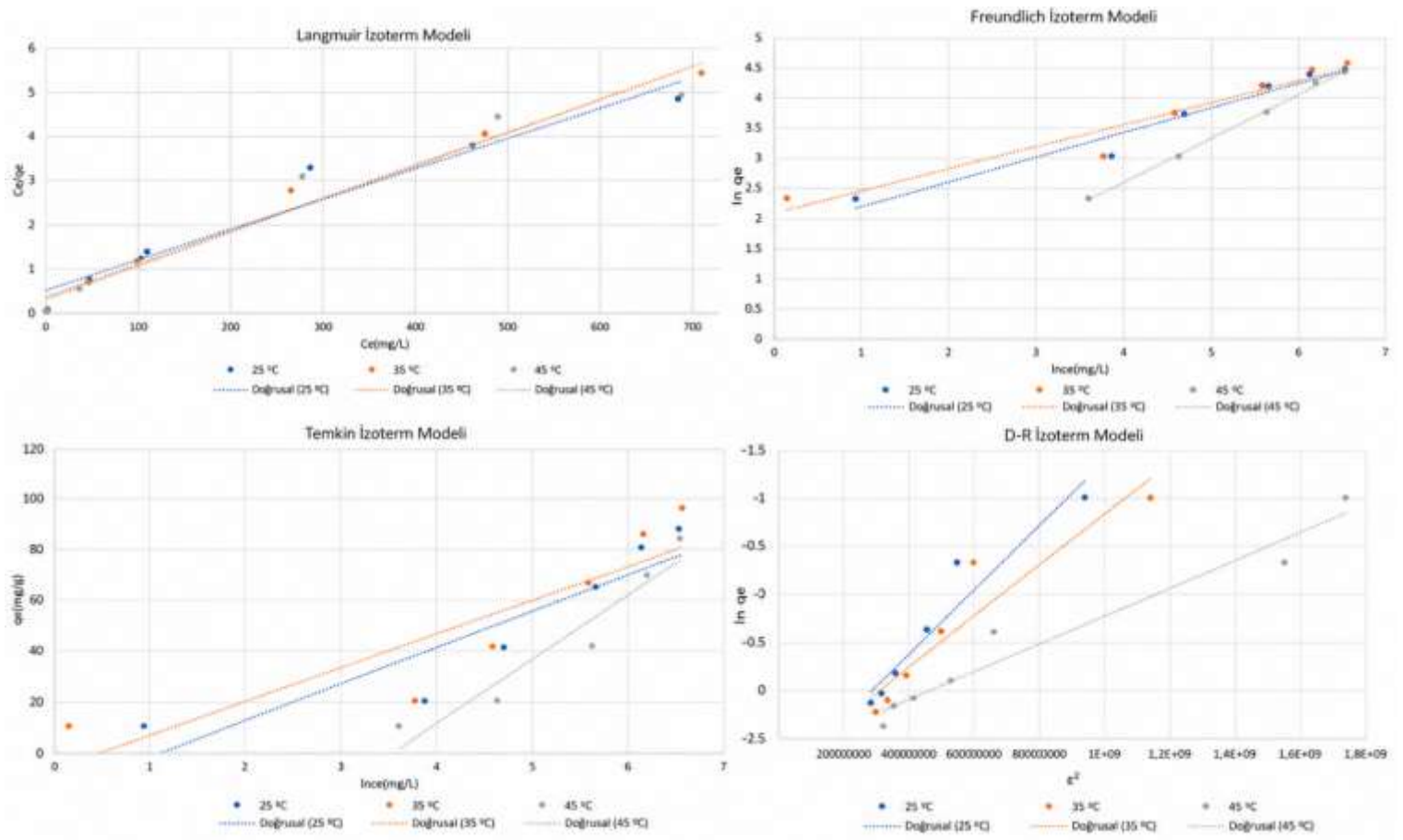
Hazırlanan simüle atık sudan reaktif orange 16 boyarmaddesinin giderim sonuçları Tablo 5.1 teki gibidir.

Tablo 5. 1. Simüle atık sudan reaktif orange 16 boyarmaddesinin qe ve %giderim sonuçları

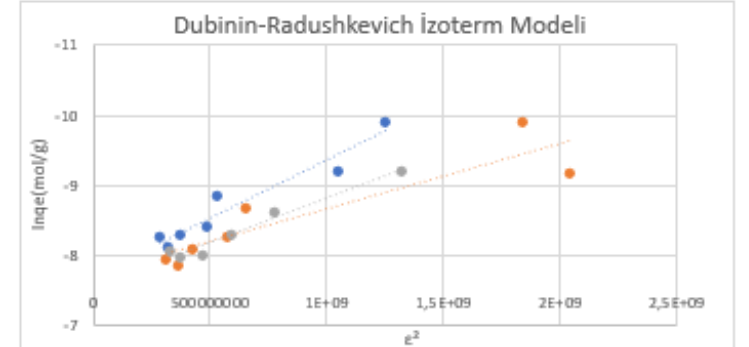
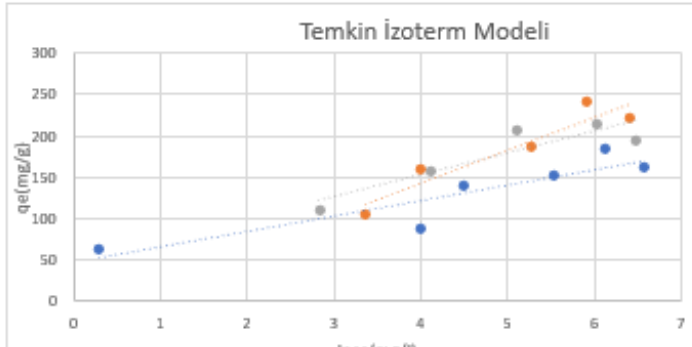
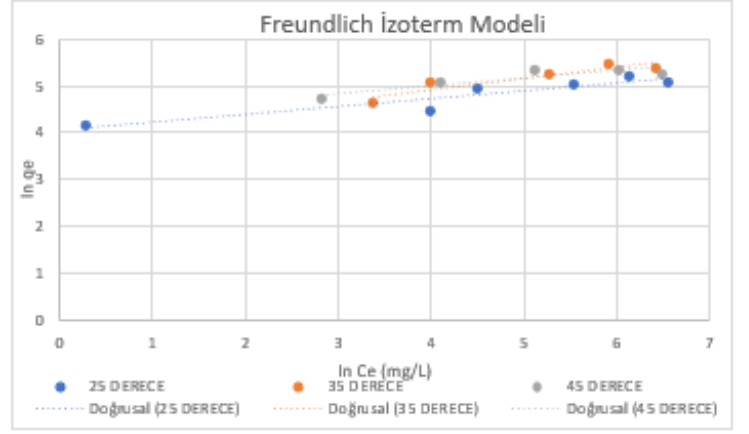
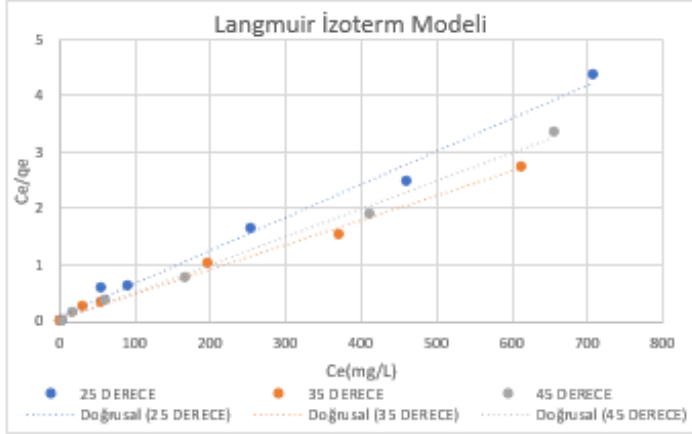
Aktif Karbon	qe(mg/g)	%Giderim
NaCl	41,51	98,20
ZnCl ₂	62,85	99,11

5.3.İzoterm Çalışmaları

NaCl ve ZnCl₂ ile aktive edilerek elde edilen aktif karbon numunelerinin reaktif orange 16 boyarmaddesi ile adsorpsiyonunu açıklamak amacı ile deneysel çalışmalarla elde edilen verilerin gerekli eşitlikler kullanılarak hesaplamaları yapılmış ve izoterm modelleriyle uyumlulukları incelenmiştir. İzoterm grafikleri aşağıdaki gibidir;



Grafik 5. 17. NaCl-AC ile RO-16 adsorpsiyonunda izoterm grafikleri



Grafik 5. 18. $\text{ZnCl}_2\text{-AC}$ ile RO-16 adsorpsiyonunda izoterm grafikleri

[ECE]

Tablo 5. 2. ZnCl₂ ile aktive edilmiş yenidoğruya biyokütlesinin izoterm hesaplamaları

ZnCl ₂ -AC İzoterm Hesaplamaları														
Sıcaklık °C	İzoterm Modelleri													
	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich				Temkin			
	Q ⁰ (mg/g)	b (K _L) (L/ mg)	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²	q _m (mol/g)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJmol ⁻¹)	R ²	B	A _T	b _t (j/mol)	R ²
25	169,492	0,0794	0,9891	33,345	3,7299	0,8217	0,00016	0,0004	35,355	0,0295	20,182	6,7053	122,823	0,9068
35	227,273	0,0771	0,9914	61,553	5,3792	0,6144	0,00019	0,0004	35,355	0,0781	18,042	139,3655	141,999	0,763
45	200	0,3497	0,9961	36,039	3,2658	0,7894	0,00010	0,0007	26,726	0,106	27,361	4,5993	96,674	0,9289

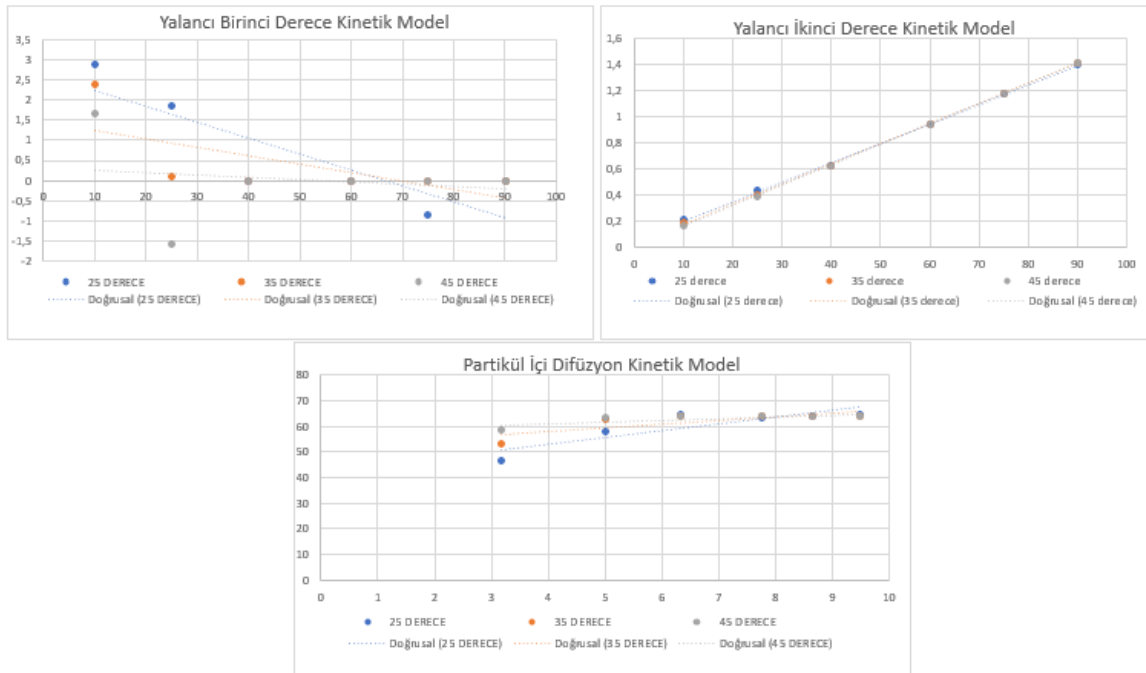
Tablo 5. 3. NaCl ile aktive edilmiş yenidoğruya biyokütlesinin izoterm hesaplamaları

NaCl-AC İzoterm Hesaplamaları														
Sıcaklık °C	İzoterm Modelleri													
	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich				Temkin			
	Q ⁰ (mg/g)	b (K _L) (L/ mg)	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²	q _m (mol/g)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJmol ⁻¹)	R ²	B	A _T	b _t (j/mol)	R ²
25	136,986	0,0243	0,9494	21,111	3,499	0,957	0,000162	0,001	22,36	0,3102	14,201	5,732	174,552	0,9027
35	128,205	0,0370	0,9824	20,625	3,473	0,8351	0,000062	-0,0009	23,57	0,1223	14,954	4,069	171,323	0,9391
45	129,870	0,0323	0,959	29,868	4,753	0,7115	0,000112	0,0003	40,83	0,0534	11,271	32,479	234,682	0,8302

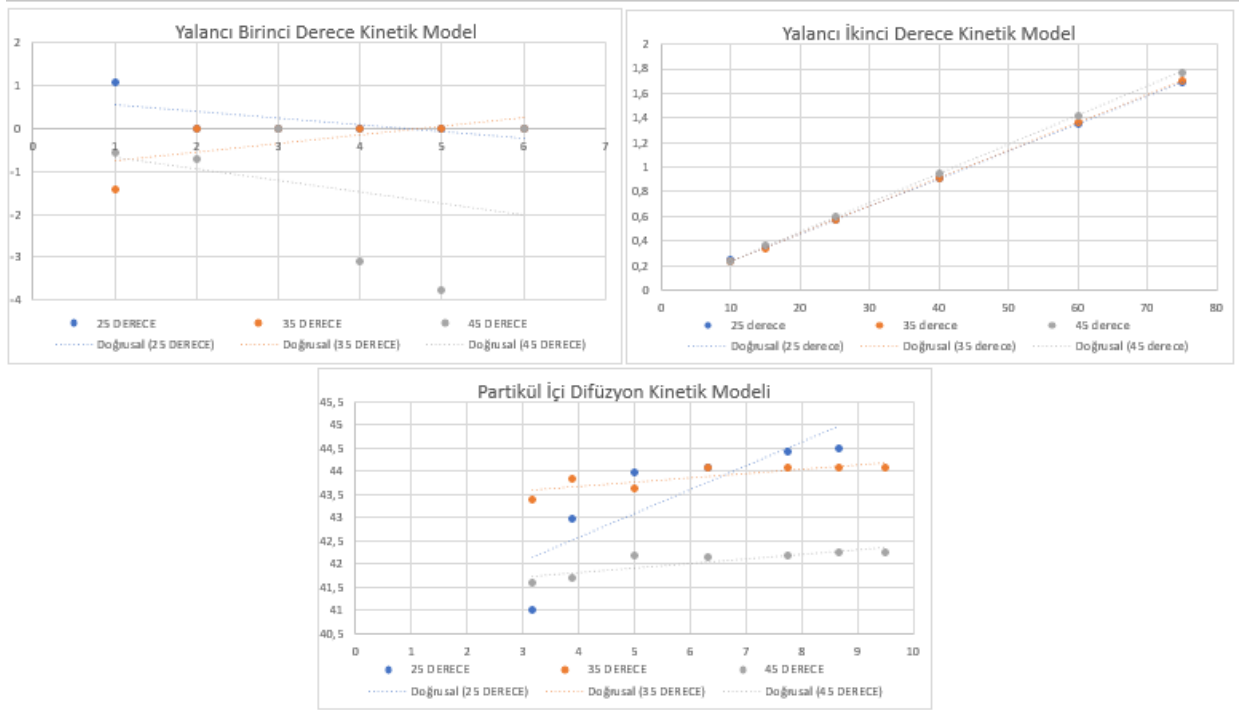
25, 35, 45 °C sıcaklıklarda NaCl ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon numunelerinin reaktif orange 16 ile adsorpsiyonu sonrası her iki biyokütlede de grafikler ve hesaplamalar incelenmiştir. R² değerlerine bakılarak her iki biyokütleninde Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu ve bu modele göre adsorpsiyon sürecinin homojen ve tek katmanlı şekilde gerçekleştiği yorumu yapılabilir.

5.3. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalarda temas süresinin etkisi sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır. Bunun için pH 1,00 e ayarlanmış 100 ppm, 50 mL reaktif orange 16 boyarmaddesi içeren çözeltilere NaCl ile aktive edilmiş aktif karbondan 0,12 g, ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbondan 0,08 g ilave edilerek, 90 dakika süreyle, 3 farklı sıcaklıkta (25, 35, 45°C) temas süresinin etkisi incelenmiştir. Deney sonrası elde edilen veriler kullanılarak verilerin kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Grafikler ve hesaplama sonrası elde edilen veriler aşağıdaki gibidir.



Grafik 5. 19. ZnCl₂-AC ile RO16 adsorpsiyonunda kinetik değerlendirme sonuçları



Grafik 5. 20. NaCl-AC ile RO16 adsorpsiyonunda kinetik değerlendirme sonuçları

Tablo 5. 4. ZnCl₂-AC kinetik hesaplamaları

ZnCl₂-AC Kinetik Hesaplamaları											
Sıcaklık °C	q_e (mg/g) (Deneysel)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece				Partikül İçi Difüzyon		
		q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k₁ (dk⁻¹)	R²	q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k₂ (g/mg.dk)	h (mg/g.dk)	R²	K_{in} (mg/g.dk^{1/2})	C (mg/g)	R²
25	64,517	13,628	0,0394	0,7224	67,568	0,004	18,262	0,9991	2,5902	42,831	0,752
35	63,778	4,355	0,0211	0,445	64,935	0,011	46,382	0,9997	1,438	52,107	0,6151
45	63,778	1,363	0,059	0,0304	64,516	0,026	108,220	0,9999	0,6859	58,239	0,5691

Tablo 5. 5. NaCl ile aktive edilmiş aktif karbonun kinetik hesaplamaları

NaCl -AC Kinetik Hesaplamaları											
Sıcaklık °C	q_e (mg/g) (Deneysel)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece				Partikül İçi Difüzyon		
		q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k₁ (dk⁻¹)	R²	q_e (mg/g) (Hesaplanan)	k₂ (g/mg.dk)	h (mg/g.dk)	R²	K_{in} (mg/g.dk^{1/2})	C (mg/g)	R²
25	43,974	1,845	0,1149	0,3669	45,045	0,0295	59,857	0,9999	0,4391	40,873	0,6948
35	43,652	0,448	-0,1505	0,375	44,248	0,1277	250,022	0,9999	0,0964	43,291	0,7029
45	42,200	0,348	0,0255	0,0012	43,373	0,1329	250,014	0,9999	0,0948	41,454	0,7158

Her iki biyokütle içinde grafikler ve tablo verileri incelendiğinde deneysel verilerde elde edilen q_e değerlerinin yalancı ikinci derece modelde hesaplanan q_e değerlerine yakın olduğu görülmektedir, ayrıca R^2 değerleri incelendiğinde her iki biyokütlenin de yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğu gerçekleştiği yorumu yapılabilir.

5.4. Termodinamik Çalışmalar

NaCl ve $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbonların kullanılarak reaktif orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyona ait termodinamik verilerde hesaplanmıştır. Bu amaçla $\ln K_c$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri kullanılarak çizilen grafik ve denklemleri değerlerinden yararlanarak ΔH° (adsorpsiyon entalpisi), ΔS° (adsorpsiyon entropisi) ve ΔG° (Gibbs Serbet Enerji) değerleri hesaplanmıştır. ΔG° değerleri adsorpsiyonun istemli veya istemsiz olup olmadığının yorumlanmasında kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında her iki aktif karbon içinde RO16 adsorpsiyonunda ΔG° değerlerinin negatif olduğu görülmektedir.

Tablo 5. 6. NaCl-ZnCl₂ ile aktivasyonu yapılmış aktif karbonların RO-16 adsorpsiyonunda termodinamik veriler

Adsorban	C ₀ (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (kJ/molK)	ΔH° (kJ/mol)
		25 °C	35 °C	45 °C		
NaCl-AC	200	-2,921	-3,289	-3,995	0,0533	13,031
ZnCl ₂ -AC	200	-2,343	-4,474	-6,219	0,1941	55,46

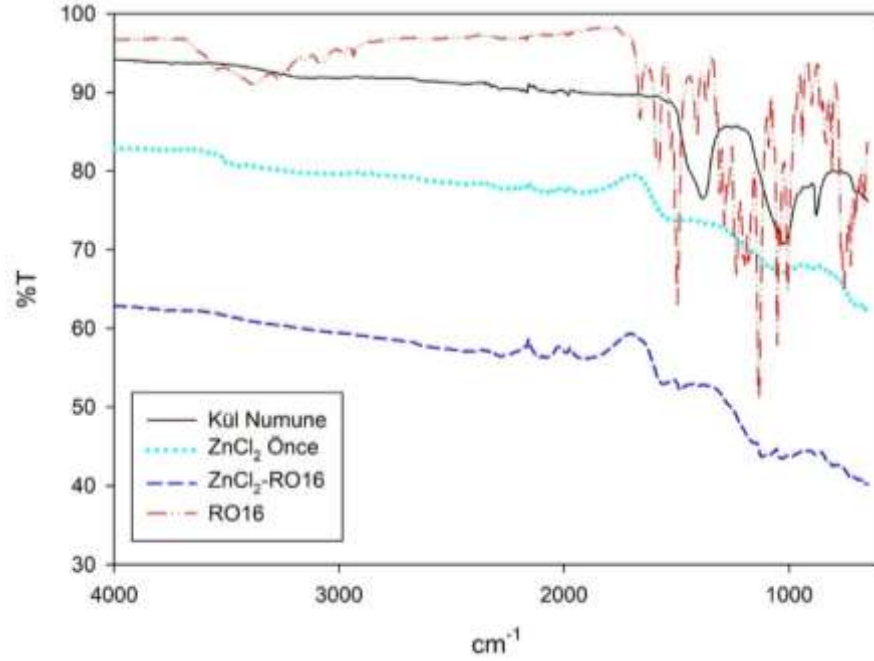
ΔG° negatif değerleri adsorpsiyon aşamalarında prosesin dışarıdan enerji gerektirmediğini ve adsorpsiyonun belli sıcaklıkta spontan bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu, negatif sonuçlar ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° nin pozitif çıkması düzensizliğin artmasını, negatif değer çıkması ise düzensizliğin azaldığını ifade etmektedir (Kırmızı, 2019).

Reaktif orange 16 adsorpsiyonu için 25, 35, 45 °C de ΔG° değerleri hesaplanmış ve hesaplama sonrası negatif değerler elde edilmiştir. Bunun sonucunda adsorpsiyonun her üç sıcaklıkta da kendiliğinden enerji gerektirmeden gerçekleştiğini, her iki biyokütlede de ΔH° değerlerinin pozitif çıkmasından kaynaklı adsorpsiyonun endotermik olduğu ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı yorumu yapılabilir. Ayrıca ΔS° değerlerine bakılarak pozitif değer elde edilmesinden kaynaklı adsorbent ve boyarmadde ara yüzeyinde rastgeleliğin arttığını ve adsorpsiyonun termodinamik olarak desteklendiği söylenebilir.

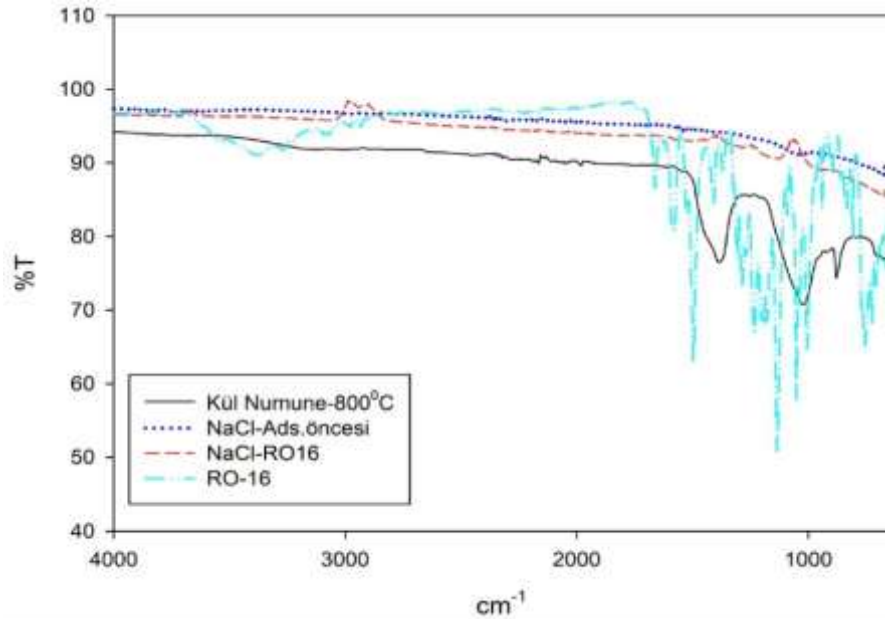
5.5. Karakterizasyon Çalışmaları

5.5.1. FT-IR spektrum analizi

Kül edilmiş biyokütle (800 °C’de), aktivasyonu yapılmış aktif karbonlar, RO-16 adsorpsiyonu sonrası aktif karbonlara ait numunelerin FT-IR spektrumları 4000-650 cm^{-1} aralığında çekilerek görüntüleri kaydedilmiştir. Elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir.



Grafik 5. 21. Kül numune, RO-16 ve ZnCl_2 -AC’un adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Grafik 5. 22. Kül numune, RO-16 ve NaCl-AC’un adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

FT-IR spektrumundan elde edilen sonuçlara göre, Reactive Orange 16 boyar maddesinin FT-IR spektrumundaki karakteristik titreşim frekansları; 2995 cm^{-1} 'de OH gerilmesini ve 1570 cm^{-1} 'de N=N gerilmesini göstermektedir. Ayrıca 998 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 848 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} değerlerinde SO ve SOC gerilmeleri de gözlemlenebilmektedir. (Kaplan, Kara, & Aksel Eren, 2021)

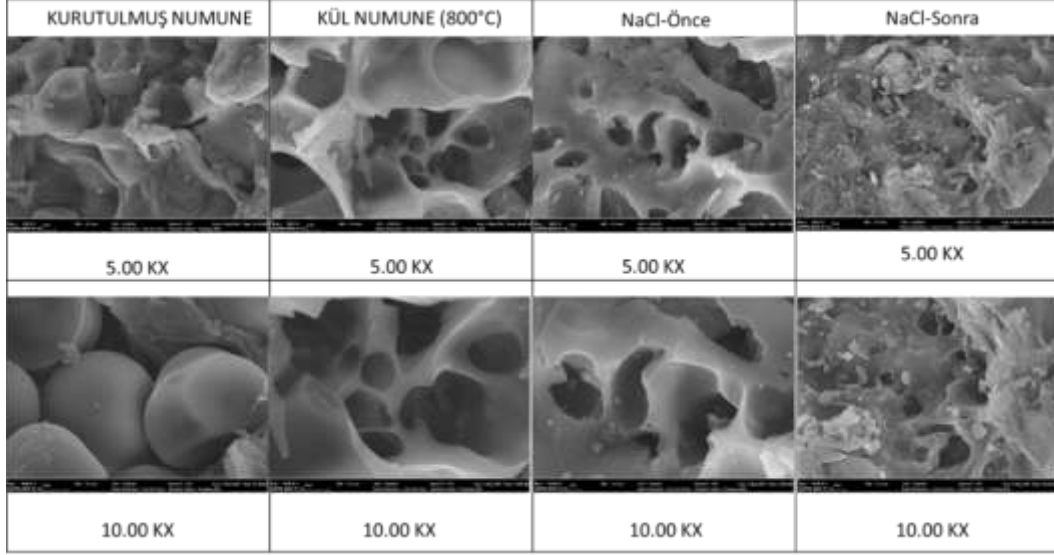
Reaktif orange 16 (RO16) boyarmaddesi spektrumu da 2924,29 cm^{-1} 'de bir alkil grubunun (metil, CH_3) karakteristik piklerini; 1485 ile 1415 cm^{-1} arasında metil C-H bağlarının asimetrik veya simetrik gerilme ve eğilme hareketlerini gösteren pikleri; 1525–1485 cm^{-1} ve 840–790 cm^{-1} aralıklarında yalnızca C=C-C aromatik halka gerilmesi ve C-H 1,4-disübstitüsyonu (para konumu) belirgindir. Spektrum ayrıca 3450–3225 cm^{-1} aralığında polimerik OH gerilmesini ve NH eğilmesini (aminler) göstermektedir. 1285 ile 1215 cm^{-1} arasındaki aralıkta aromatik eterlere (aril-O gerilmesi) ve halkalı eterlere dair işaretler bulunmakta olup, 1140 ile 1075 cm^{-1} bölgelerinde sp^3 C-O gerilmesine ait geniş halka yapıları sergilenmektedir. Özellikle, aromatik yapılara özgü kritik azo bağı ($-\text{N}=\text{N}-$), 1493,86 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Buna ek olarak, sırasıyla 1640–1560 cm^{-1} , 1365–1265 cm^{-1} ve 1175–1105 cm^{-1} bölgelerinde $-\text{NH}$ eğilmesi, C-N gerilmesi ve ikincil alkol gibi diğer karakteristik pikler de gözlemlenmiştir. RO16'nın sülfoksit yapısının yanı sıra $-\text{S}=\text{O}-$ ve sülfonat titreşimsel gerilmeleri de sırasıyla 1125,04, 1340,24/1042,81 ve 993,95–618,87 cm^{-1} değerlerinde tespit edilmiştir. (Fadzl, Puasa, Him, Hamid, & Amri, 2024)

Adsorpsiyon sonrasındaki NaCl-AC 'u analizinde 2940,34 cm^{-1} de pik vermiştir, bu pik adsorpsiyon öncesi yapıda gözlenmezken adsorpsiyon sonrasında gözlemlenmesi RO-16 boyarmaddesinin metil grubuna ait karakteristik bir pik olduğunu düşündürmektedir ayrıca 1284,89 cm^{-1} de adsorpsiyon sonrası oluşan pikin ise RO-16'nın aromatik ve/veya halkalı eterlerine ait bir pik olabileceğine, 1132,96 cm^{-1} de adsorpsiyon sonrası oluşan pikin RO-16'nın sp^3 C-O gerilmesine ait geniş halka yapılarına ait bir pik ve 672,58 cm^{-1} de adsorpsiyon sonrası oluşan pikin ise RO-16'nın sülfonat titreşimsel gerilmesine ait bir pik olabileceğine işaret etmektedir. RO-16'nın analizi sonrası 1577,64 cm^{-1} de N=N gerilmesi ve 808,54 cm^{-1} deki SO/SOC gerilmeleri olduğu düşünülen piklerin adsorpsiyon sonrası yapıda gözlenmemesi ise RO-16'nın aktif karbonun yapısına bu bölgeden bağlanmış olabileceğini düşündürmektedir.

ZnCl_2 -AC 'unun adsorpsiyon sonrasındaki yapısında RO-16 ya ait olduğu düşünülen 1562,58/1484,67/805,22/726,2 cm^{-1} pikler gözlemlenmiştir ayrıca RO-16 ya ait olan 2935,43/3381,05/1286,71 cm^{-1} pikleride adsorpsiyon sonrası yapıda gözlenmemiştir. Bu sebeple boyarmaddenin aktif karbona bu bölgelerden bağlanmış olabileceğini düşündürmektedir.

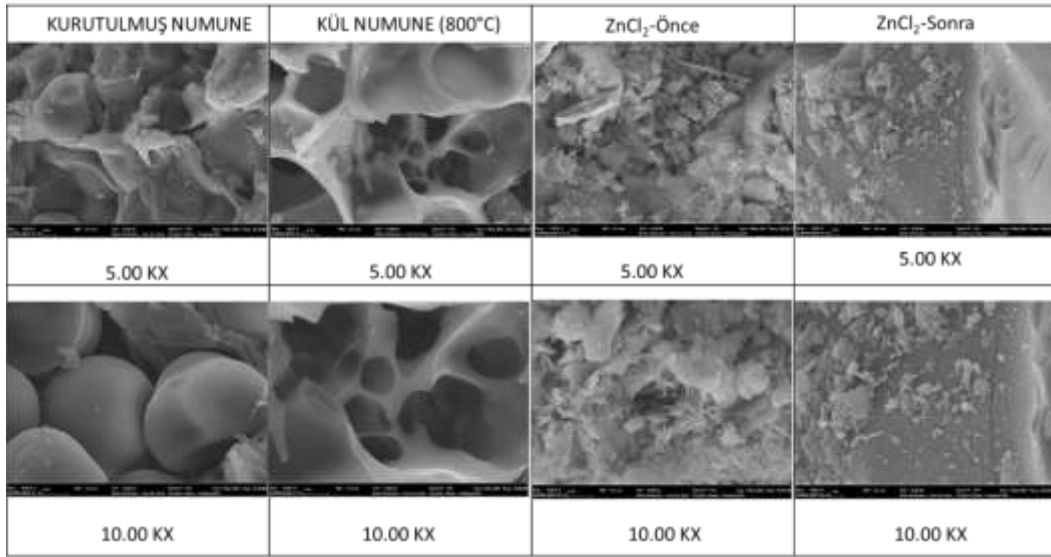
5.5.2. SEM-EDX analizleri

Hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon süreci öncesi ve sonrasındaki yüzey değişimlerini gözlemleyebilmek için kullanılan biyokütlenin kurutulmuş hali, kül hali, aktive edilmiş halleri ve adsorpsiyon sonrası halleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



Şekil 5. 8. Kurutulmuş biyokütle, kül numune, NaCl-AC un adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

Kurutulmuş yenedünya biyokütlesi ile kül edilmiş yenedünya biyokütlesi karşılaştırıldığında kül numunenin yüzeyinde por yapılarının belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Oluşan por yapıları yüzey alanını arttırarak boyarmaddenin yüzeyde daha fazla adsorplanmasını sağlamaktadır. Ardından kül numune NaCl ile aktive edilmiştir ve NaCl ile aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi görseline bakıldığında ise aktivasyon sonrası NaCl moleküllerinin açıkça yüzeye tutunduğu ve aktivasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası malzemenin por yapıları incelendiğinde reaktif orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyonu sonrasında RO-16'nın adsorban yüzeyine tutunduğu, por yapılarının küçüldüğü ve yüzey katmanındaki yoğunlaşmanın arttığı görülmektedir. Buna göre adsorpsiyon sürecinin başarılı olduğu söylenebilmektedir.



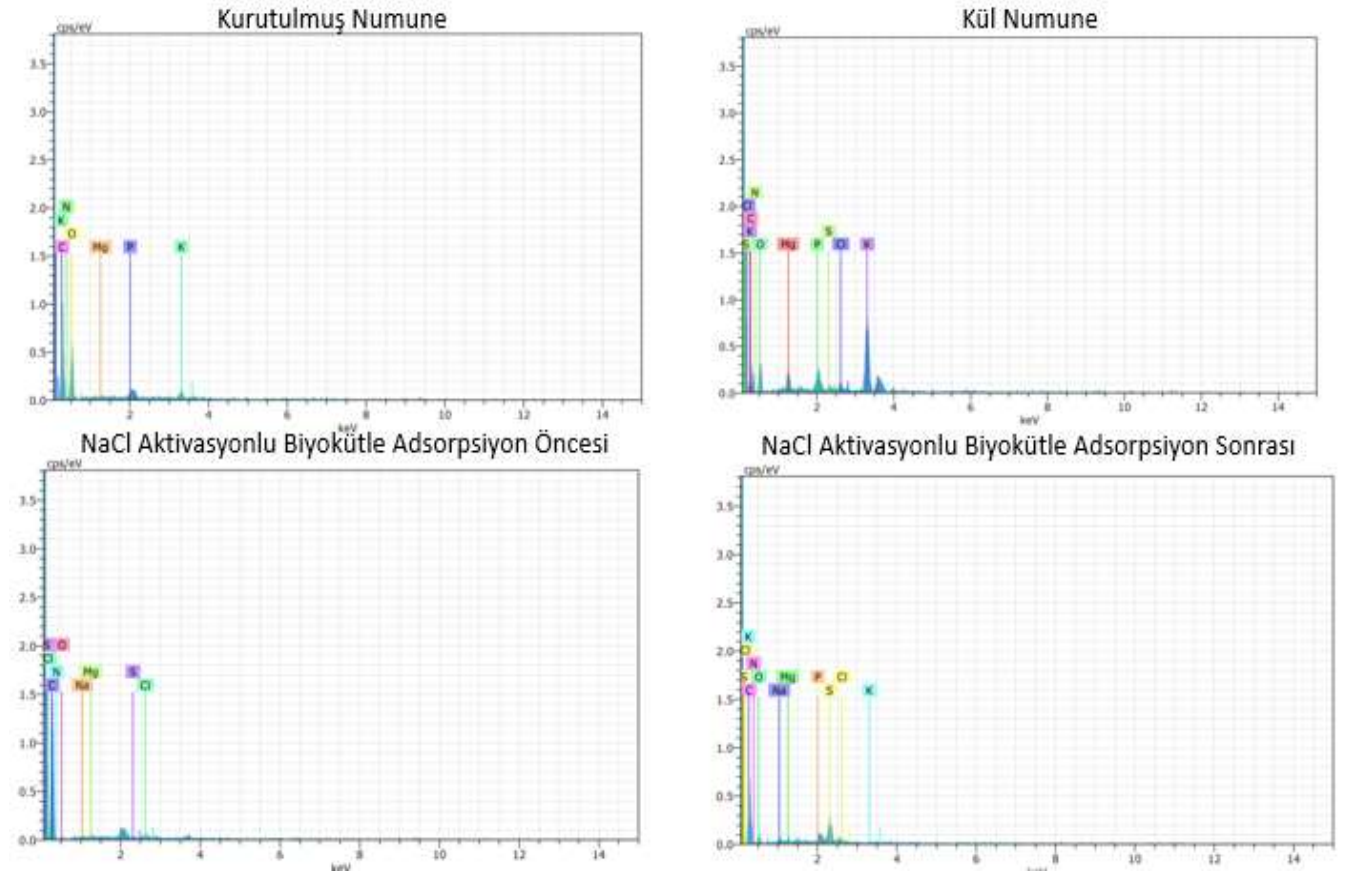
Şekil 5. 9. Kurutulmuş biyokütle, kül numune, ZnCl₂-AC un adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

ZnCl₂ ile aktive edilmiş biyokütle adsorpsiyon öncesi görüntüleri incelendiğinde ZnCl₂ molekülünün kül numunede oluşan porlara tutunduğu, adsorpsiyon sonrasında ise RO-16'nın adsorban yüzeyine tutunduğu, por yapılarının belirgin bir şekilde küçüldüğü ve yüzey katmanındaki yoğunlaşmanın arttığı görülmektedir. Buna göre adsorpsiyon sürecinin başarılı olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca deneysel sonuçları desteklemek amacı ile kurutulmuş numune, kül edilmiş numune, aktive numunelerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDX analizleri de yapılmıştır. Analiz sonrası elde edilen tablo 5.7 ve 5.8 deki gibidir.

Tablo 5. 7. NaCl-AC EDX sonuçları.

EDX Norm. C [wt.%] Sonuçları				
Element	Kurutulmuş Numune	Kül Numune (800 °C)	NaCl-AC adsorpsiyon öncesi	NaCl-AC adsorpsiyon sonrası
Karbon	46,98	19,01	89,06	69,89
Oksijen	47,26	34,17	0,51	9,74
Potasyum	3,21	33,21		0,08
Magnezyum	0,33	3,62	0,25	0,31
Azot	0,59	3,39	8,79	8,86
Fosfor	1,64	4,24		1,72
Klor		1,72	0,89	1,14
Kükürt		0,64	0,33	8,22
Sodyum			0,16	0,05

Analiz sonucunda kül numunede sodyum elementi gözlenmezken, NaCl ile aktivasyon sonrası yapıda %0,16 sodyum elementi görülmesi ile aktivasyonun başarılı gerçekleştiği yorumu yapılabilir. Adsorpsiyon sonrasında ise kükürtün %8,22 ye ve azotun %8,86 ya yükselmesi reaktif orange 16 boyarmaddesinin yapısındaki azo ve sülfonat gruplarından kaynaklı olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon sonrası yapıdaki sodyum miktarının %0,05 e düşmesi de boyarmaddenin yapıya tutunmasından kaynaklı olabilirliğini akla getirmektedir.



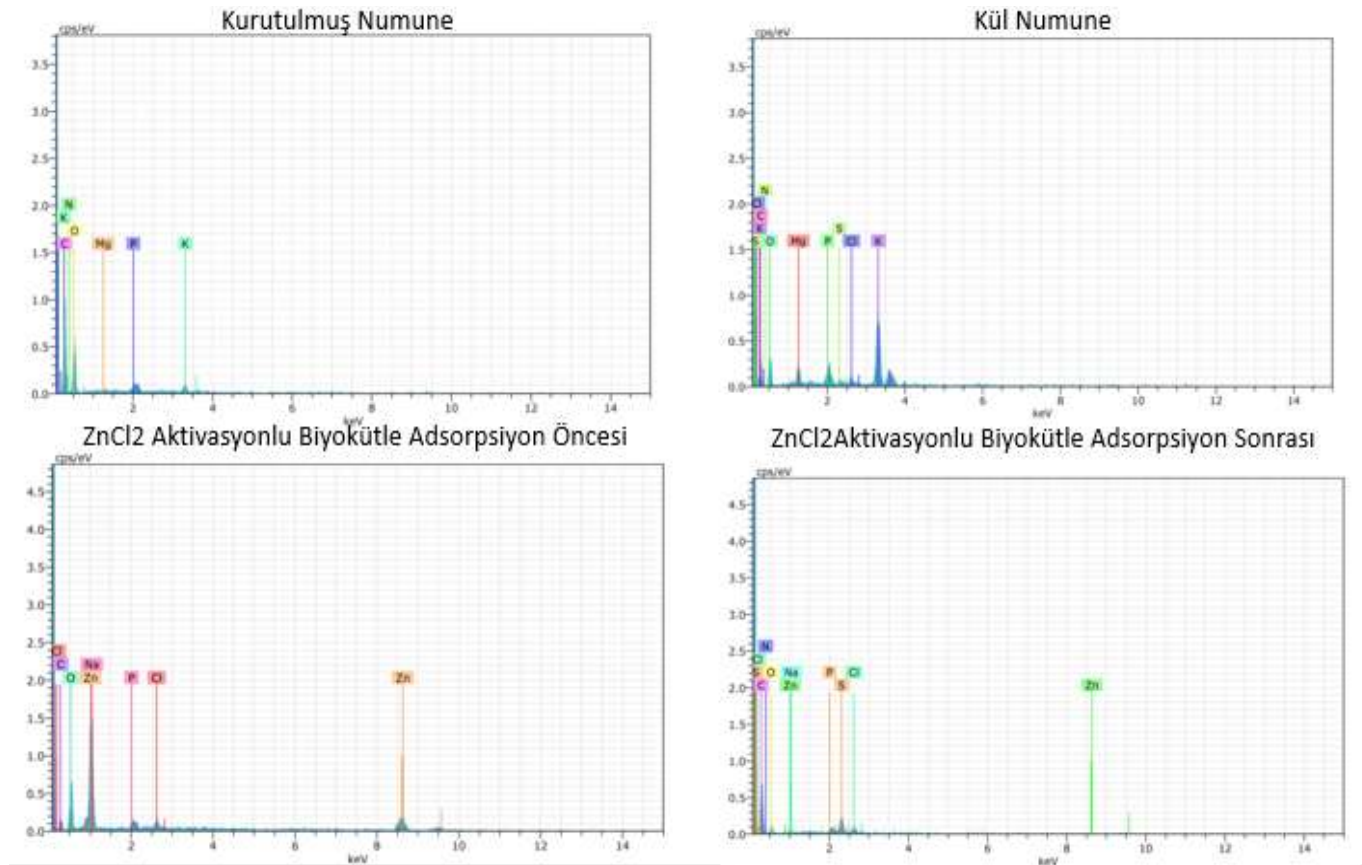
Grafik 5. 23. EDX grafikleri

Tablo 5. 8. ZnCl₂-AC EDX sonuçları

EDX Norm. C [wt.%] Sonuçları				
Element	Kurutulmuş Numune	Kül Numune (800 °C)	ZnCl ₂ -AC adsorpsiyon öncesi	ZnCl ₂ -AC adsorpsiyon sonrası
Karbon	46,98	19,01	9,53	67,65
Oksijen	47,26	34,17	17,26	12,7
Potasyum	3,21	33,21		
Magnezyum	0,33	3,62		

Azot	0,59	3,39		8,57
Fosfor	1,64	4,24	0,86	1,24
Klor		1,72	1,31	2,8
Kükürt		0,64		6,34
Sodyum			11,69	0,36
Çinko			59,35	0,32

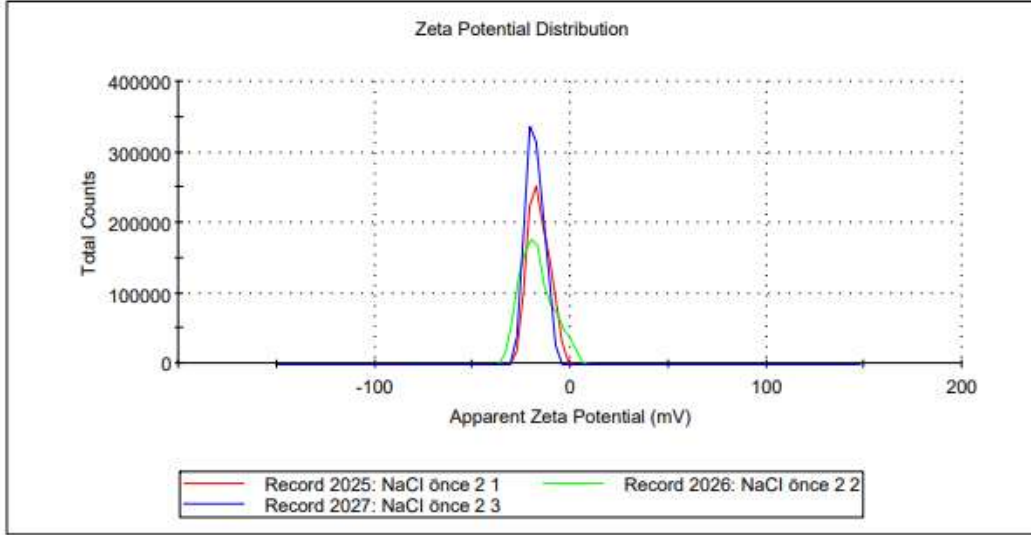
ZnCl₂ aktivasyonu sonrası aktif karbonun yapısında %59,35 oranında çinko gözlenmesi aktivasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değerin adsorpsiyon sonrası %0,32'ye düşmesi ise yapıya boyarmaddenin çinko üzerinden bağlandığını doğrulamaktadır. Ayrıca boyarmadde yapısında bulunan azo ve sülfonat gruplarından kaynaklı adsorpsiyon sonrası yapıda %8,57 azot elementi ve %6,34 kükürt elementlerinin görülmesi ise boyanın yüzeye adsorbe olduğunu açıkça göstermektedir.



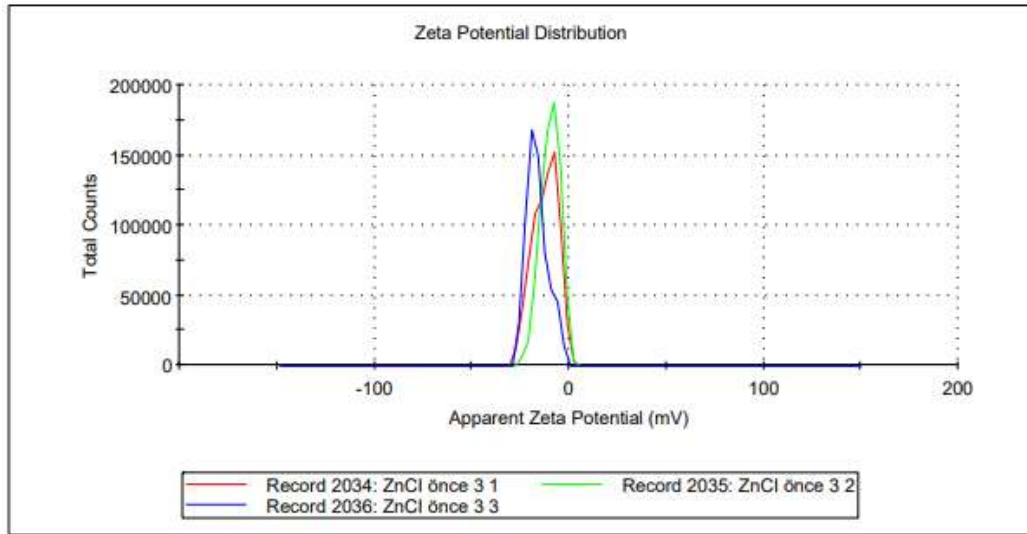
Grafik 5. 24. EDX grafikleri

5.5.3. Zeta potansiyel analizi

NaCl ve ZnCl_2 ile aktive edilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir. Analizler saf su ortamı içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Grafik 5. 25. NaCl aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel grafiği



Grafik 5. 26. ZnCl_2 aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel grafiği

Analiz sonucunda NaCl ile aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli -18,2 mV çıkarken, ZnCl_2 ile aktive edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon öncesi zeta potansiyel sonucu ise -16,2 mV çıkmıştır. Analiz sonuçlarına bakılarak her iki biyokütlenin de yüzeyinin negatif yüklü olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca zeta potansiyel sonuçları aktif karbonların neden pH 1,00 de en yüksek %giderime sahip olmasının sebebini de açıklamaktadır.

5.5.4. BET analizi

NaCl ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi hallerinin BET analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda yüzey alanlarının sırasıyla 633,47 ve 649,13 m²/g olarak bulunmuştur.

Ticari olarak üretilen aktif karbonların yüzey alanları tipik olarak 500 ve 2000 m²/g aralığında değişmektedir (Tay, Ucar, & Karagöz, 2009). Analiz sonuçlarımıza bakıldığında her iki aktif karbonunda yüzey alanlarının oldukça yüksek olduğu sonucuna varılabilir.

Tablo 5. 9. BET sonuçları

BET ÖLÇÜM SONUÇLARI		
Yüzey Alanları	NaCl-AC Sonuçlar(m²/g)	ZnCl₂-AC Sonuçlar(m²/g)
BET Yüzey Alanı	633,4754	649,1367
Langmuir Yüzey Alanı	888,2801	909,1079
Mikrogözenek Alanı	439,6231	73,7888
Dış Yüzey Alanı	193,8523	575,3478

6. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında tekstil atık sularında yaygınlıkla bulunan reaktif orange 16 boyarmaddesinin NaCl ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbonlar tarafından adsorpsiyonu üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yenedünya biyokütlesinin hem çekirdek hem de meyve kısmı bütünüyle kullanılmış ve aktif karbon haline getirildikten 9 farklı şekilde aktivasyon yapılmıştır ancak NaCl ve ZnCl₂ ile aktive edilen kül numune adsorpsiyonda en yüksek verimi sağladığından iki ayrı aktif karbon ile adsorpsiyon süreçleri yürütülmüştür. Ardından her iki aktif karbon içinde başlangıç madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık, biyokütle miktarı, temas süresi gibi parametreler incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen veriler ile adsorpsiyonun daha iyi açıklanabilmesi adına bazı izoterm ve kinetik modellere uyumlulukları araştırılmış ve ayrıca termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalara göre her iki biyokütle içinde adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyumlu olmasından kaynaklıda tek tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Aynı zamanda elde edilen termodinamik verilerinden ΔG° in negatif çıkması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir.

Ayrıca her iki aktif karbonunda yüzeydeki değişimlerinin detaylı yorumlanabilmesi için biyokütlenin kurutulmuş hali, kül hali, aktive edilmiş halleri ve adsorpsiyon sonrası hallerinin incelenebilmesi için SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarında aktivasyon işlemlerinin ve adsorpsiyon sürecinin başarılı şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu analizlere istinaden zeta potansiyel, BET ve FTIR analizleri yapılarak süreç aydınlatılmıştır.

Hazırlanan adsorbanların sentetik atık sulardaki performanslarının incelenebilmesi adına literatürdeki makalelerden yararlanılarak simüle atık su örneği hazırlanmıştır. Optimum şartlar altında simüle atık sudan RO16 boyarmaddesini hazırlanan NaCl-AC ile %98,20 oranında, ZnCl₂-AC ile %99,11 oranında başarılı bir şekilde giderildiği gözlenmiştir.

Bu sonuçlara bakıldığında elde edilen her iki adsorbanın da atık sularda uygulanabilir olduğunu ve reaktif orange 16 boyarmaddesinin giderimin de etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Abewaa, M., Mengistu, A., Takele, T., Fito, J., & Nkambule, T. (2023). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution using rumex abyssinicus derived activated carbon. *scientific reports*, 13:14701.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., & Brown, R. (2019). Application of advanced oxidation processes for textile dye removal: a review. *Chemical Engineering Journal*, 370, 1365-1386.
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on tio₂ based photocatalysts: a comparative overview. *Royal Society of Chemistry*, 37003-37026.
- Akar, T., & Divriklioğlu, M. (2010). Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Bioresource Tech.*, 101(19); 7271-7277.
- Aksakal, Ö., Uzun, H., & Kaya, Y. (2009). Application of eriobotrya japonica (thunb.) lindley (loquat) seed biomass as a new biosorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 59(8): 1631–1639.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40;997-1026.
- Alam, M. A., Subhan, N., Hüseyin, H., Hüseyin, M., Rıza, H. M., Rahman, M. M., & Ullah, M. U. (2016). Hydroxycinnamic acid derivatives: a potential class of natural compounds for the management of lipid metabolism and obesity. *Nutrition & Metabolism*, Volume3:27.
- Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2146-0132, 11 (1): 63-69.
- Atınç, M., & Kalkan, İ. (2018). Flavonoidler ve sağlık üzerine etkileri. *Dergipark*, 31-38.
- Baljinder, S., Seema, G., Dharmendra, K., Vikas, G., & Parveen, B. (2010). Pharmacological potential of eriobotrya japonica-an overview. *Int. Res. J. Pharm*, 95-99.
- Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye tartazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, 1629-1638.
- Başar, M. (2018). Bazı reaktif boyaların kinetik ve izoterm modellerinin araştırılması.
- Benkhaya, S., Harfi, S. E., & Harfi, A. E. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 311-320.

- Cho, S. H., Shim, J., & Moon, S. H. (2009). Detoxification of simulated textile wastewater using a membraneless electrochemical reactor with immobilized peroxidase. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1014-1018.
- Christie, R. M. (2001). *Colour Chemistry*.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., & Bozkurt, H. (2009). Reaktif sarı 81 boyasının sulu ortamdan *spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellemesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 2, 2;59-69.
- Darwish, A. A., Rashad, M., & Hatem, A. (2019). Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and Pigments*, 563-571.
- Dollimore, D., Spooner, P., & Turner, A. (1976). The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. *Surface Technology*, 4;121 - 160.
- Eren, Z., Acar, F. N., & İnce, N. H. (2010). Fenton and fenton-like oxidation of c1 basic yellow 51: a comparative study. *Coloration Technology*.
- Fadzl, J., Puasa, S. W., Him, N. R., Hamid, K. H., & Amri, N. (2024). Electrocoagulation: removing colour and cod from simulated and actual. *Elsevier*, 1944-3986.
- Ghosal, P., & Gupta, A. (2017). Determination of thermodynamic parameters from langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 137-146.
- Harborne, J. B. (1998). *Phytochemical methods: a guide to modern techniques of plant analysis*. Springer.
- Jian, S., Qin, G., & Li, B. (2011). 17 - Loquat (*eriobotrya japonica* l.). In *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*, Woodhead Publishing, 424-444.
- Kanwal, F., Rehman, R., & Warraich, H. A. (2019). Synthesis of novel polyaniline composites with *eriobotrya japonica* leaves for removal of methyl red dye from wastewater. *Bulgarian Chemical Communications*, 4;586-591.
- Kaplan, B. E., Kara, A., & Aksel Eren, H. (2021). ph effects on reactive orange 16 adsorption of m-poly(divinyl benzene–n-vinyl imidazol) microbeads. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 39(1);1-12.
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87,50-57.

- Kim, M. H., Yeon, S. W., Ryu, S. H., Lee, H. H., Turk, A., Jeong, S. Y., . . . Lee, M. K. (2025). Structural diversity and anti-diabetic potential of flavonoids and phenolic compounds in eriobotrya japonica leaves. *Molekules*, 30(3): 736.
- Kırmızı, B. (2019). Modifiye edilmiş biyosorbent ile atık sulardan boyarmadde giderimi.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 45-55.
- Mahony, T. O., Guibal, E., & Tobin, J. M. (2002). Reactive dye biosorption by rhizopus arrhizus biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 31;456-463.
- Memon, J., Memon, S., Bhanger, M., Memon, G., El-Turki, A., & Allen, G. (2008). Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and ft-ır spectroscopy and its use for cadmium removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66;260–265.
- Mergen, C. (2018). Aktif karbon, amberlyst ve doğal biyokütle kullanılarak bromocresol purple boyasının atık sulardan giderim koşullarının incelenmesi. *Graduate School of Sciences Department of Chemistry*.
- Mhemeed, A. H. (2018). A general overview on the adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, 9:51.
- Moral, E., Göde, F., & Bayram, O. (2023). Removal of methyl blue from aqueous solution using magnetic loquat (eriobotrya japonica) seed. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, 43-53.
- Moral, E., Göde, F., & Bayramı, O. (2024). Fe-modified eriobotrya japonica seed biochar for removal of methylene blue: Isotherms, thermodynamic, kinetic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1366-1374.
- Naz, M., & Poyraz, İ. (2022). Pcr-tabanlı analiz yöntemleriyle tekstil sanayinde kullanılan reactive orange 16 boyasının genotoksik etkilerinin incelenmesi.
- Nobakht, A., Jafari, D., & Esfandyari, M. (2023). New insights on the adsorption of phenol red dyes from synthetic wastewater using activated carbon/Fe₂(MoO₄)₃. *Springer Nature Link*, 195:574.
- Onat, K. A., Sezer, M., & Çöl, B. (2021). Fenolik bileşiklerden sinnamik asit, kafeik asit ve p-kumarik asit'in bazı biyolojik aktiviteleri. *Bilim ve Teknoloji Enstitüsü Dergisi*, 11(4):2587-2598.
- Önal, E. S., Yatkin, T., Ergüt, M., & Özer, A. (2017). Green synthesis of iron nanoparticles by aqueous extract of eriobotrya japonica leaves as a heterogeneous of eriobotrya japonica leaves

- as a heterogeneous. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8.5;678.
- Pal, C. A., Lingamdinne, L. P., Chang, Y. Y., & Koduru, J. R. (2023). Carbon dots as adsorbents for removal of toxic chemicals. S. K. Kailasa, & C. M. Hussai içinde, *Carbon Dots in Analytical Chemistry* (s. 161-180). Elsevier.
- Patra, C., Gupta, R., Bedadeep, D., & Narayanasamy, S. (2020). Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight. *Elsevier*, 266:115102.
- Proctor, A., & Toro, J. (1996). The freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1627-1633.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. j., Zhang , W. m., & Zhang , Q. x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Springer Nature Link, Volume 10*; 716-724.
- Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar , P. S., & Alwi, R. S. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, Volume 276,130176.
- Rudi, N. N., Muhamad, M. S., Chuan, L. T., Alipal, J., & Omar, S. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*, 6(9):e05049.
- Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P., & Feng, X. (2014). Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. *Wseas Transactions On Environment And Development*, 2224-3496 .
- Santa Cruz Biotechnology. (Chem cruz reactive orange 16) https://www.scbt.com/p/reactive-orange-16-12225-83-1?srsId=AfmBOooHruLoVGkNq5Lg0-5snz_XLDsjlAsMFMgoFfKhuLrRbbzZIHSN adresinden alındı
- Senorgalab Kimya. (2-Hidroksibenzoik Asit) <https://www.senorgalab.com/product/2-hidroksibenzoik-asit/> adresinden alındı
- Shahidi, F., & Naczki, M. (2004). Phenolics in food and nutraceuticals. *Crc Press*.
- Sharma, Y. C., & Sillanpää, M. (2018). Advances in textile dyes and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3562-3575.
- Sohn, S., & Kim, D. (2005). Modification of langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, 115-123.
- Szwajgier, D., Borowiec, K., & Pustkowiak, H. (2017). Hydroxybenzoic acids: structure, occurrence and biological activity. *European Food Research and Technology*, 243(7), 1125–1135.

- ŞENEL , Ü., & SUR, H. İ. (2006). Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyarmaddelerin mutajenik etkilerinin umu-testi ile araştırılması. *İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü*.
- Şimşek, V., Pat, Z., & Murtezaoglu, K. (2019). Reactive red 120 boyarmaddesinin silika esaslı gözenekli malzeme üzerine absorpsiyon koşullarının incelenmesi. *BŞEÜ Fen BilimleriDergisi*, 6: 237-246.
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 25-48.
- Tan, Y. L., Islam, M. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2014). Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed. *Elsevier*, 77:926-931.
- Tarapitakcheevin, P., Weerayutsil, P., & Khuanmar, K. (2013). Adsorption of acid dye on activated carbon prepared from water hyacinth by sodium chloride activation. *Gmsarn International Journal*, 7:83-90.
- Tay, T., Ucar, S., & Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Material*, 165; 481–485.
- Ucun, H. (2011). Equilibrium, thermodynamic and kinetics of reactive black 5 biosorption on loquat (eriobotrya japonica) seed. *Scientific Research and Essays*, 6(19);4113-4124.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology Advances*, 26;266-291.
- Wang, H., & Zhou, Q. (2020). Decolorization and degradation mechanisms of reactive dyes in wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 54(12), 7654-7662.
- Wang, J., & Gua, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Environmental Science and Technology* , 1837-1865.
- Wang, J., & Gua, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: an overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 1837-1865.
- Wang, Y. (2021). A draft genome, resequencing, and metabolomes reveal the genetic background and molecular basis of the nutritional and medicinal properties of loquat (eriobotrya japonica (thunb.) lindl). *Horticulture Research*, Volume8:231.

- Zhang, W., Zhao, X., Sun, C., Li, X., & Chen, K. (2015). Phenolic composition from different loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) cultivars grown in China and their antioxidant properties. *Molecules*, 20(1):542-555.
- Zhang, Y., Zhou, Q., Rather, L. J., & Li, Q. (2021). Agricultural waste of *Eriobotrya japonica* L. (loquat) seeds and flower leaves as source of natural dye and bio-mordant for coloration and bio-functional finishing of wool textile. *Industrial Crops and Products*, 169.