



BOYAR MADDELERİN DOĞAL ADSORBENTLER İLE GİDERİMİ

Meryem GÖREN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Meryem GÖREN

27/06/2022

BOYAR MADDELERİN DOĞAL ADSORBENTLER İLE GİDERİMİ
(Doktora Tezi)

Meryem GÖREN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2022

ÖZET

Bu çalışmada tarımsal bir atık olan çam kozalakları kullanılarak Rodamin B boyasının sulu çözeltiden giderimi araştırılmıştır. Deneysel çalışmada işlem görmemiş çam kozalağı ayrı ayrı HNO_3 , KOH ve NaOH kullanılarak kimyasal yolla ve ısıl olarak aktifleştirilmiştir. Ayrıca ısıl işlemle aktifleştirilen çam kozalağı ayrı ayrı ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve KOH ile muamele edilerek kimyasal olarak ta tekrar aktifleştirildi. Rodamin B boyasının HNO_3 ile kimyasal olarak aktifleştirilen çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunun, ısıl olarak aktifleştirilenden daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca aktifleştirmede kullanılan kimyasal ajanlar arasında, asidik olanların bazik olanlara göre daha etkili olduğu görülmektedir. Asidik aktifleştirme adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Çam kozalağının ısıl aktivasyon sırasında yüksek sıcaklık sebebiyle organik yapısının bozulduğu düşünülmekte olup bu nedenle boya gideriminin azaldığı kanaatine varılmıştır. Deneysel olarak elde edilen tüm verilerin izoterm denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen grafiklere dayalı olarak HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve ısıl olarak aktifleştirilen çam kozalağı ile adsorpsiyon işleminin en iyi Langmuir izoterm modeli ile uyum gösterdiği bulunmuştur. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyonu en iyi açıklayan kinetik model olarak R^2 korelasyon katsayısı değerlerine göre, yalancı ikinci derece kinetik model belirlenmiştir. Termodinamik parametreler; HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatiftir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon işleminin normal şartlar altında kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermiştir. Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Çam kozalağı aktif karbonu için pozitif ΔH° ve ΔS° değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik ve rastgele olduğunu göstermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjisinde bir artışa yol açtığını ve kendiliğinden olmadığını göstermektedir. Sonuçlar HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağının sulu çözeltiye Rodamin B boyasının giderimi için kullanılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91202

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, çam kozalağı, aktivasyon, aktif karbon, Rodamin B

Sayfa Adedi : 121

Danışman : Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

İkinci Danışman : Doç. Dr. Nihan KAYA

REMOVAL OF DYESTUFFS WITH NATURAL ADSORBENTS

(Ph. D. Thesis)

Meryem GÖREN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2022

ABSTRACT

In this study, the removal of Rhodamine B dye from aqueous solution was investigated by using pine cones, which is an agricultural waste. The untreated pine cones were activated chemically and thermally using HNO_3 , KOH and NaOH . In addition, heat-activated pine cones were chemically reactivated by treating them with ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 and KOH . The study demonstrated that adsorption of Rhodamine B dye on chemically activated pinecone with HNO_3 was found to be more effective than thermally activated. Furthermore, among these chemical activating agents, acidic ones seem to be more effective than basic ones because acidic activation increased the adsorption capacity of the adsorbent. The organic structure of the pine cone deteriorated due to the high temperature during the thermal activation, and therefore, the removal of the dye has been reduced. Based on the graphs obtained by applying all the experimental data to the isotherm equations, it was observed that the adsorption process with HNO_3 activated pine cone and thermally activated pine cone were in good agreement with the Langmuir isotherm model. The pseudo-second order kinetic model was determined according to the R^2 correlation coefficient values as the kinetic model that gives the best fit for the adsorption of the pine cone activated with HNO_3 . Thermodynamic parameters Gibbs free energy change (ΔG°), standard enthalpy change (ΔH°) and standard entropy change (ΔS°) for HNO_3 activated pinecone revealed that the adsorption process is endothermic. The negative Gibbs free energy change and positive ΔH° values indicated that the adsorption process occurs spontaneously under normal conditions. The positive ΔH° and ΔS° values for pine cone activated carbon demonstrated that the adsorption process is endothermic and spontaneous, while the positive ΔG° values proved that the adsorption process leads to an increase in Gibbs free energy and is not spontaneous. Consequently, the results showed that HNO_3 activated pinecone can be used for the removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions.

Science Code : 91202

Key Words : Adsorption, pine cone, activation, activated carbon, Rhodamine B

Page Number : 121

Supervisor : Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nihan KAYA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarımdan merhum Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'ı rahmetle anarken, Prof. Dr. Ayşe MURATHAN ile Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN ve Doç. Dr. Nihan KAYA' ya, bana zaman ayırarak, bilgi ve önerilerini paylaşan TİK üyeleri Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI ve Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a, Bölüm personeline özellikle Öğr. Gör. Dr. Hatice Begüm MURATHAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca hayatım boyunca beni destekleyen, her zaman yanımda olan canım aileme ve sevgili eşim Ali GÖREN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Boyalar.....	5
2.1.1. Doğal boyalar	6
2.1.2. Sentetik boyalar.....	7
2.1.3. Rodamin B boyası	13
2.2. Adsorpsiyon	15
2.2.1. Adsorpsiyonun tanımı	15
2.2.2. Adsorban	18
2.2.3. Adsorpsiyon türleri	19
2.2.4. Adsorpsiyon izotermi.....	20
2.2.5. Adsorpsiyon kinetiği	23
2.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği.....	26
2.3. Çam Kozalağı	27
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	29

	Sayfa
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
4.1. Çalışmanın Amacı	37
4.2. Malzemeler	37
4.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Yöntem	38
4.3.1. Adsorbanların hazırlanması	38
4.3.2. Çözeltilerin hazırlanması	39
4.3.3. Adsorpsiyon deneyleri	40
5. TARTIŞMA.....	41
5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	41
5.1.1. pH'ın etkisi.....	41
5.1.2. Başlangıç boya derişiminin etkisi	44
5.1.3. Temas süresinin etkisi	47
5.1.4. Adsorban miktarının etkisi	50
5.1.5. Sıcaklığın etkisi.....	51
5.1.6. Farklı aktivasyon işlemlerinin etkisi	53
5.2. Adsorpsiyon İzotermi	56
5.2.1. Langmuir izotermi.....	56
5.2.2. Freundlich izotermi	57
5.3. Adsorpsiyon Kinetiği	58
5.3.1. Yalancı-birinci derece kinetik model	58
5.3.2. Yalancı-ikinci derece kinetik model	60
5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	65
5.4.1. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin Badsorpsiyonu için termodinamik çalışmalar	65

Sayfa

5.4.2. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için termodinamik çalışmalar.....	69
5.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	73
5.5.1. SEM analizi sonuçları	73
5.5.2. IR analizi sonuçları	76
5.5.3. BET analizi sonuçları.....	83
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	89
EKLER.....	101
EK-1. Rodamin B boyası için kalibrasyon grafiği	102
EK-2. Adsorpsiyon verileri	103
EK-3. Adsorpsiyon izotermi örneği hesaplama	107
EK-4. Adsorpsiyon kinetiği için örnek hesaplama	109
EK 5. Adsorpsiyon termodinamiği için örnek hesaplama	111
EK-6. BET yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Rodamin B boyasının molekül yapısı ve fizikokimyasal özellikleri.....	14
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	20
Çizelge 4.1. Rodamin B boyasının özellikleri	38
Çizelge 5.1. Literatürde yer alan farklı adsorbanların Rodamin B boya giderim yüzdelерinin karşılaştırılması	55
Çizelge 5.2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı)	58
Çizelge 5.3. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (Çam kozalağı aktif karbonu)..	58
Çizelge 5.4. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=25°C)	63
Çizelge 5.5. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=35°C)	63
Çizelge 5.6. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=45°C)	64
Çizelge 5.7. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=55°C)	64
Çizelge 5.8. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler...	68
Çizelge 5.9. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler	72
Çizelge 5.10. BET analizi sonuçları	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çevrede atık boya varlığından sorumlu endüstriler.....	8
Şekil 2.2. Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi	16
Şekil 2.3. Adsorpsiyon aşamaları.....	17
Şekil 2.4. Adsorbanın özellikleri	19
Şekil 4.1. Rodamin B boyasının kimyasal yapısı	37
Şekil 5.1. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	42
Şekil 5.2. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	42
Şekil 5.3. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	43
Şekil 5.4. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^{\circ}\text{C}$, 100 mL boya çözeltisi).....	44
Şekil 5.5. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^{\circ}\text{C}$, 100 mL boya çözeltisi)	45
Şekil 5.6. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^{\circ}\text{C}$, 100 mL boya çözeltisi).....	45
Şekil 5.7. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)	47
Şekil 5.8. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	48

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	48
Şekil 5.10. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	50
Şekil 5.11. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	51
Şekil 5.12. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	52
Şekil 5.13. Farklı aktivasyon işlemlerinin Rodamin B giderimine etkilerinin karşılaştırılması (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)	53
Şekil 5.14. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna yüzey modifikasyonunun etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=35°C, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi).....	54
Şekil 5.15. Langmuir adsorpsiyon izotermi (HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı)	56
Şekil 5.16. Langmuir adsorpsiyon izotermi (Çam kozalağı aktif karbonu)	56
Şekil 5.17. Freundlich adsorpsiyon izotermi (HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı).....	57
Şekil 5.18. Freundlich adsorpsiyon izotermi (Çam kozalağı aktif karbonu).....	57
Şekil 5.19. T=25°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği.....	59
Şekil 5.20. T=35°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği.....	59
Şekil 5.21. T=45°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği.....	60
Şekil 5.22. T=55°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği.....	60
Şekil 5.23. T=25°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği	61

Şekil	Sayfa
Şekil 5.24. T=35°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği	61
Şekil 5.25. T=45°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği	62
Şekil 5.26. T=55°C’de HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği	62
Şekil 5.27. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =1x10 ⁻⁴ M).....	65
Şekil 5.28. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =8x10 ⁻⁵ M).....	66
Şekil 5.29. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =6x10 ⁻⁵ M).....	66
Şekil 5.30. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =4x10 ⁻⁵ M).....	67
Şekil 5.31. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =2x10 ⁻⁵ M).....	67
Şekil 5.32. HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =1x10 ⁻⁵ M).....	68
Şekil 5.33. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)	70
Şekil 5.34. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =8x10 ⁻⁵ M)	70
Şekil 5.35. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =6x10 ⁻⁵ M)	71
Şekil 5.36. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =4x10 ⁻⁵ M)	71
Şekil 5.37. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C ₀ =2x10 ⁻⁵ M)	72
Şekil 5.38. Rodamin B boyasının IR spektrumu	77
Şekil 5.39. Ham çam kozalağının Rodamin B boyası ile adsorpsiyona ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra).....	78

Şekil	Sayfa
Şekil 5.40. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağının Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumu (adsorpsiyondan önce ve sonra).....	80
Şekil 5.41. Çam kozalağı aktif karbonunun Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra).....	81
Şekil 5.42. KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonunun Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra).....	82
Şekil 5.43. Farklı piroliz sıcaklıklarında çam kozalağından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerleri	83

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Hazırlanan Rodamin B boya çözeltileri.....	39
Resim 4.2. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü çalkalamalı su banyosu	40
Resim 5.1. HNO ₃ ile aktiveştirilen çam kozalağının SEM görüntüsü	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Abs	Absorbans değeri
C_a	Dengede adsorplanan boya derişimi (mg/L)
C_e	Dengede adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya derişimi (mg/L)
C₀	Başlangıç boya derişimi (mg/L)
K_L	Langmuir sabiti (L/mg)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesini belirten sabit (L/g)
k₁	Yalancı birinci derece hız sabiti (dakika ⁻¹)
k₂	Yalancı ikinci derece hız sabiti, (g/mg.dakika)
n	Adsorpsiyon yoğunluğunun ölçüsü
q₀	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
q_e	Dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g)
q_t	t anında adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_L	Ayırma faktörü
t	Temas süresi
V_t	t anındaki çözelti hacmi (L)
W	Adsorban miktarı (g)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değışimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart Entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart Entropi değışimi (J/mol.K)

Kısaltmalar**Açıklamalar****BET**

Brunauer-Emmett-Teller

IR

Infrared Spektrofotometre

RhB

Rodamin B

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Su, bilinen tüm yaşam formları için çok büyük öneme sahiptir. Ancak sanayinin gelişmesiyle birlikte boya gibi birçok kirleticinin doğrudan veya dolaylı olarak suya bırakılması suda ciddi kirliliklere neden olmaktadır. Su kirliliği hem insanlara, hem de diğer türlere, popülasyonlara ve doğal biyolojik topluluklara zarar verir. Bu nedenle su kirliliği sorununu çözmek veya kontrol altına almak için bazı teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir (Ding ve diğerleri, 2014).

İnsanlar, hayvanlar, bitkiler ve suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksik etkilerinden dolayı boyaların sudaki yayılması yıllardır kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Tekstil, kağıt, deri, gıda maddeleri, kozmetik, kauçuk ve plastik gibi endüstrilerin çoğu, ürünlerine renk vermek için çok miktarda sentetik boya kullanmaktadır. Tekstil ve boya endüstrisi, su kaynaklarının sürekli kirlenmesine büyük ölçüde etki etmektedir (Vijayakumar ve diğerleri, 2012).

Boya üretim ve uygulama endüstrilerinin atık suları, düşük boya derişiminde bile rengin görülebilmesi nedeniyle çevre sorunu oluşturmaktadır (Mahmoodi ve diğerleri, 2011). Sentetik boyalar giyim, gıda ve deri aksesuarlar gibi çok çeşitli ürünlerde kullanılır. Kullanılan boyaların % 10 ile % 15'i atık su olarak çıkmaktadır (Jinendra ve diğerleri, 2021). Boyaların birçoğu toksik olduğundan ve hatta bazıları insan sağlığı için tehlikeli olduğundan alıcı ortama boşaltılmaları çevre kirliliğinin yanında insan ve çevre sağlığı açısından da risk taşır (Liu ve diğerleri, 2015). Sentetik kimyasal boyaların kağıt ve kağıt hamuru imalatı, plastikler, kumaş boyama, deri işleme ve baskı gibi çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanımı son birkaç yılda önemli ölçüde artmış ve endüstriyel atıklar içeren boyaların arıtılmadan toprağa ve sucul ekosisteme salınması sonucunda bu boyaların çoğu toksik olduğundan, genellikle mikrobiyal bozulmaya karşı çok dirençli oldukları için çevresel olarak ta tehlikelidir. Bazı durumlarda, boya çözeltisi anaerobik bozunma sonucunda gıda zincirinde son bulabilecek kanserojen bileşikler oluşturur. Ayrıca, renk kirliliği çeşitli su canlılarının hayatta kalması için gerekli olan oksijen ve güneş ışığını engelleyebilir (Bhardwaj ve Devangan, 2017).

Günümüzde, sulardaki boya yalnızca büyük bir çevresel sorun olmakla kalmayıp aynı zamanda giderilmesi de bir zorunluluk haline gelmiştir. Temiz su kaynakları, güvenilir bir çözüm bulunmazsa kısa sürede hızla tükenmeye başlayabileceğinden, boya içeren atık suların geri kazanılması ve yeniden kullanılması son zamanlarda önem kazanmıştır (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Bazık boyalar, tekstil endüstrileri tarafından kullanılan en önemli çözünür boya sınıfıdır (Gupta ve diğerleri, 2010). Rodamin B (RhB); kozmetik, gıda, kağıt, jüt, deri ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan katyonik boyalardandır. Üretim sürecinde kullanılan toplam boyanın % 20'sinin atık suda kaldığı tahmin edilmektedir (Ghibate ve diğerleri, 2021). Suda kolay çözünen Rodamin B (RhB), tekstil ve gıda endüstrilerinde renklendirici olarak tercih edilen organik boyalardandır. Kanserojen şüphesi nedeniyle, RhB'nin gıda endüstrisinde kullanımı yıllar önce yasaklanmıştır (Liu ve diğerleri, 2015).

Atık sulardan boyaların giderilmesi için çok sayıda yöntem mevcuttur. Boya içeren atık sular iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran prosesleri dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle arıtılabilir. Bunlar arasında, çeşitli doğal, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen düşük maliyetli adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon tekniği, atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, zaman zaman yüksek işletme maliyeti ve düşük arıtma verimi gibi sorunlarla karşılaşan diğer yöntemlere göre nispeten etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Haddad, 2012; Khan, 2011; Vanamudan, 2014). Aktif karbon en yaygın olarak kullanılan adsorbandır (Khan, 2011). Karboksilik, karbonilik, laktonik, fenolik, aldehydik ve diğer organik fonksiyonel gruplar, altıgen karbon tabaka düzlemlerinin kenarlarında bulunur ve aktif karbonun yüzey reaktivitesini artırır (Momčilović ve diğerleri, 2011). Aktif karbonlar, inorganik/organik kökenli kirleticileri sulu çözeltilerden gidermek için yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı genellikle adsorban olarak kullanılır. Bununla birlikte, aktif karbonun maliyeti nispeten yüksektir ve bu da kullanımını sınırlar. Bu nedenle uygun maliyetli alternatif teknolojilere veya adsorbanlara ihtiyaç vardır. Yerel olarak büyük miktarlarda bulunan doğal tarım malzemelerinin veya belirli endüstriyel katı atık ürünlerinin, ucuz ve etkili adsorban potansiyeli vardır (Yagub ve diğerleri, 2014a).

Tarımsal atıkların karbonlu ve lignoselülozik özelliği, onları hem düşük maliyetli adsorban hem de aktif karbon hazırlama için bir öncü olarak nitelendirir. İlginç bir şekilde, bunların

karbon içeriği karbonizasyon yoluyla zenginleştirilebilir ve daha sonra aktivasyon işlemi uygulanması, adsorpsiyon verimliliğini artıran iyi gelişmiş gözenekler oluşturabilir. Sıcaklık, karbonizasyon süresi ve hızı, nclerdeki kimyasal içerik ve öncül türleri aktif karbon gözenekliliğini etkiler. Kimyasal aktivasyon tekniği enerji tasarrufu sağlar, dolayısıyla fiziksel aktivasyona kıyasla daha ucuz aktif karbon üretir. Kimyasal olarak aktifleştirilmiş aktif karbon ayrıca daha iyi verim, gelişmiş yüzey alanı ve çok çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar sağlar (Adekola ve diğerleri, 2019a).

Oksijen yokluğuunda biyokütleyi orijinal biyokütleden daha yüksek derecelerde karbon içeriğine sahip ürünlere dönüştürmek için çeşitli termokimyasal veya biyolojik işlemler kullanılabilir. Geleneksel piroliz işlemleri, oksijenin yokluğuunda biyokütleyi orijinal biyokütleden daha yüksek oranda karbon içeriğine sahip ürünlere dönüştürmek için büyük ölçüde kullanılmıştır (Boutaieb ve diğerleri, 2020).

Bu alışmada, Rodamin B boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için tarımsal bir atık olan am kozalağı doğal bir adsorban olarak kullanılmıştır. am kozalağının adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla kimyasal ajanlarla kimyasal aktivasyon yapılmış ayrıca piroliz işlemi ile am kozalağı aktif karbonu hazırlanmış, elde edilen aktif karbona da kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak Rodamin B boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Boya giderim verimine adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca am kozalağı ile Rodamin B boyasının gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyalar

Boyalar; kumaşlar, kağıtlar veya herhangi bir renklendirilebilir malzemelere renk tonu vermek için tasarlanmış renkli maddelerdir. Bu, boyaların kendilerini uygun olan herhangi bir malzemeye tutturabilmeleri ile mümkündür. Boyalar, çeşitli uygulamalar için bin yılı aşkın bir süredir insanlar tarafından kullanılmaktadır. O günlerde boyalar genellikle böcekler veya bitkiler gibi doğal olarak bulunan malzemelerden küçük ölçekte üretilmiştir ve doğal boyalar olarak bilinir. Bununla birlikte, doğal boyaların dezavantajı, sınırlı çeşitliliğinin yanı sıra güneş ışığına ve yıkamaya maruz kaldığında solan tonlarıdır (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Günümüzde sentetik boyalar, tekstil, kozmetik, plastik ve baskıya renk vermek için yaygın olarak kullanılan önemli bir bileşen haline gelmiştir. Sentetik boya molekülleri, içerdiği oksokromlar (suda çözünür bağlayıcı bileşik) ve kromoforların (renk veren bileşik) varlığından dolayı karmaşık ve stabil yapılardır. Boyaların bu kalitesi, basit yöntemlerle bozunma sürecini karmaşıklştırmaktadır. Boyaların bu şekilde olmasının nedeni, boyanan malzemenin renginin kolay solmaması içindir (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Boya molekülleri rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve sadece kromoforu desteklemekle kalmayıp aynı zamanda molekülü suda çözünür hale getiren ve liflere karşı gelişmiş afinite (bağlanma) sağlayan oksokromlar olmak üzere iki temel bileşenden oluşur (Gupta ve Suhas, 2009).

Boyalar; malzemelerin kaynağına, kromoforların doğasına, yapılara ve endüstriyel sınıflandırmaya göre sınıflandırılır. Malzemenin kökenine göre boyalar şu şekilde sınıflandırılır:

- a) Doğal boyalar
- b) Sentetik boyalar

Doğal boyalar hematoksisen, karmin ve orsein dahil olmak üzere bitkiler ve hayvanlar gibi doğal kaynaklardan elde edilir. Ancak sentetik boyalar organik ve inorganik bileşiklerden elde edilir ve yapılarına, renklerine, partikül yüklerine ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Sentetik boyalar kimyasal yapılarına göre azo, antrakinon, indigoid, nitrozo, nitro ve triarilmetan boyalar olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca partikül yüklerine göre bu boyalar iyonik ve iyonik olmayan boyalar olarak sınıflandırılabilir (Bushra ve diğerleri, 2021).

2.1.1. Doğal boyalar

Doğal boyalar, çeşitli ürünleri renklendirmek için kullanılan organik bileşiklerdir. Tüm dünyada antik çağlardan beri kullanılmaktadır. 1856 yılından önce doğal boyalar bitkiler, hayvanlar, böcekler ve mineral kaynaklarından elde edilmektedir. Sentetik boyalar keşfedilmeden önce, mevcut ve kullanılan tek boyalardır. Nüfusun artması ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle doğal boyalar endüstriyel talebi karşılayamamakta ve özellikle gıda sanayinde uygulamaları sınırlı kalmaktadır (Dawood ve Sen, 2014; Hooda ve Rangi, 2015). Doğal organik boyalar antrakinon, indigoid, naftokinon, karotenoid, flavon, dihidropiransantosiyanidin ve flavonol gibi çok çeşitli kimyasal sınıfları kapsar (Mansour, 2018).

Antrakinon boyalar

En önemli birkaç kırmızı boya, antrakinon yapısına dayanır ve hem bitkilerden hem de hayvanlardan veya böceklerden elde edilir. Bunlar, ışığa karşı iyi haslıkları ile karakterize edilir ve metal tuzu komplekslerinin oluşumunda da iyi bir yıkama haslığı geliştirir. Antrakinon boyalara örnek olarak kök boya (kökten elde edilen ve alizarin olarak bilinir), lak boya (hayvan boyası), kermes (böcek boyası ve renklendirici madde kermesik asittir), kırmızı (böcekten elde edilir ve ana renklendirici bileşen karminik asittir) verilebilir (Mansour, 2018).

İndigoid boyalar

Indigo ve Indigoidler, hem selüloz hem de protein liflerine uygulanabilen vat boyalardır (Prabhu ve Bhute, 2012). Hindistan'da yetişen indigo tropik bitkisinden elde edilen mavi

renkli bir boyarmaddedir (Deveoğlu ve Karadağ, 2011). İndigo boyarmaddenin yapısı iki indoksil molekülünün birleşmesinden türetilmiş olan bir aromatik bileşiktir. İndigo, belki de insanlar tarafından kullanılan en eski doğal boyadır. Boya muhtemelen ortaya çıktığı Hindistan'da tarih öncesi dönemde kullanılmıştır. Hindistan'da yaklaşık 4000 yıldan beri a-naftokinon boyaları olarak bilinir (Mansour, 2018).

Karotenoid boyalar

Karotenoidler, yüksek derecede konjuge elektron sisteminin moleküle sarı, turuncu ve kırmızı gibi farklı renkler verdiği parlak renkli pigmentlerdir (Prabhu ve Bhute, 2012). Karoten adı, havuçta bulunan turuncu pigmentten türetilmiştir. Bunlarda renk, uzun konjuge çift bağın varlığından kaynaklanmaktadır. Karotenoid yapıları boyaların bazı yaygın örnekleri annatto, safran vb.dir (Mansour, 2018).

Flavonoid boyalar

Flavonoidler bitkilerde bulunan heterosiklik yapıdaki doğal renk maddeleridir (Deveoğlu ve Karadağ, 2011). Bu boyalar çiçeklere sarı renk vermektedir (Deveoğlu ve Karadağ, 2019).

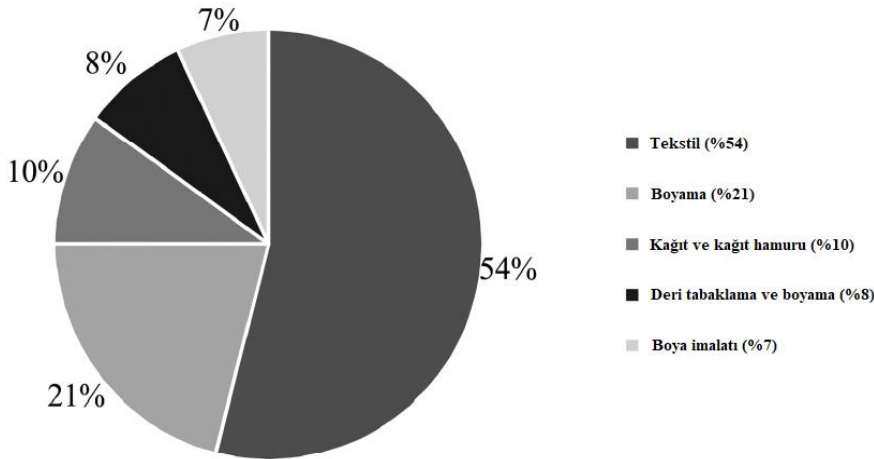
Dihidropiran boyalar

Dihidropiranlar yapısal olarak flavonlarla ilişkilidir. İpek, yün ve pamuğa koyu tonlar vermek için yaygın olarak kullanılan bakkam ağacının ana bileşenlerini oluştururlar (Ding, 2013).

2.1.2. Sentetik boyalar

Sentetik boyalar, özellikle kumaş ve tekstil endüstrisinde doğal boyaların neredeyse tamamının yerini almıştır. Çok sayıda endüstride çeşitli boya türleri kullanılmaktadır ve bunlar arasında bazık, asit, reaktif, direkt, vat ve dispers boyalar bulunmaktadır (Ngulube ve diğerleri, 2017).

Sentetik boyalar, renk verme özellikleri nedeniyle deri, kağıt ve tekstil endüstrileri gibi çeşitli önemli endüstrilerde bir zorunluluktur. Her yıl yaklaşık 100 000 ticari olarak erişilebilir boyadan 700 000 ton çeşitli renklendiricinin üretildiği tahmin edilmektedir. Çoğu zaman, boyalar amaçlarına hizmet ettikten sonra, çoğu çevresel su kütlelerine atılır. Şekil 2.1’de gösterilen beş ana endüstrinin, çevredeki boya atıklarının varlığından sorumlu olduğu bilinmektedir. Tekstil endüstrisi (% 54) en yüksek miktarda boya atığı salmaktadır, dünya çapında çevrede görülen mevcut boya atıklarının yarısından fazlasına katkıda bulunur. Boyama endüstrisi (% 21), kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi (% 10), tabakhane (% 8) ve boya imalat endüstrisinin (% 7) de çeşitli ilgili işlemler neticesinde yüksek miktarlarda boya içeren atık su ürettiği bilinmektedir. Her endüstri tarafından çevreye bırakılan boya atıklarının kesin miktarı bilinmemekle birlikte, bu rakamın önemli bir çevre sorunu olarak sonuçlanacak kadar çok olduğu söylenebilir (Katheresan ve diğerleri, 2018).



Şekil 2.1. Çevrede atık boya varlığından sorumlu endüstriler (Katheresan ve diğerleri, 2018)

Direkt boyalar

İlk direkt boya, 1884’te keşfedilen Kongo kırmızısıdır. Esas olarak kağıt ürünlerini renklendirmek için kullanılırlar. Direkt boyaların kromoforik grubu, azo, stiben, oksazin ve ftalosiyanın ile bazı tiyazol ve bakır kompleks azo boyaları içerir (Benkhaya ve diğerleri, 2020).

Direkt boyalar kromofor grupları, haslık özellikleri veya uygulama özellikleri gibi birçok parametreye göre sınıflandırılmaktadır. Başlıca kromoforik türleri: azo, stilben,

ftalosiyenin, dioksazin ve formazan, antrakinon, kinolon ve tiyazol gibi diğer daha küçük kimyasal sınıflardan oluşmaktadır. Bu boyaların uygulanması kolay olmalarına ve geniş bir renk çeşidine sahip olmalarına rağmen, yıkama haslığı performansları düşüktür; bu durum, selülozik substratlar üzerinde çok daha yüksek ıslaklık ve yıkama haslığı özelliklerine sahip olan reaktif boyalarla yer değiştirmelerine yol açmıştır (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Asit boyalar

Asit yapıları, poliamidler gibi liflerin temel işlevlerine olan ilgilerini açıklar. Bu boyalar, özellikle sülfonik asit boyaları için, parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle tekstil, ilaç, baskı, deri, boya, kağıt ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Benkhaya ve diğerleri, 2020).

Bu boyalar pH=3,0-7,0 aralığında naylon, yün veya ipeğe uygulanabilmektedir. Boyalar genellikle asidik koşullar altında (formik veya asetik asit kullanılarak) tek tek boya özelliklerine bağlı olarak asitlik derecesi ile uygulanır. Asit boyalar, yıkamaya karşı değişken bir haslık ile genellikle parlaktır. Yapısal olarak boya molekülleri büyük ölçüde değişir ve bazı metal kompleksleri içerir. Grubun tanımlayıcı özelliği, sülfonatlı grupların varlığıdır, bunlar suda çözünürlük sağlar. Yüne bağlanma, kısmen bu sülfonat grupları ile yün lifi üzerindeki amonyum grupları arasındaki etkileşimden dolayı meydana gelir. Van der Waals kuvvetleri tarafından ek bağlanma etkileşimi sağlanır. Etkileşim derecesi ve dolayısıyla renk haslığı derecesi, doğrudan boya molekülünün boyutuna göre değişir. Asit boyalar azo kromoforik sistemler (en önemli grup), antrakinon, trifenilmetan veya bakır ftalosiyenin olup suda bir ila dört sülfonat grubunun katılmasıyla çözünür (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Vat boyalar

İlk sentetik Vat boyası 1879'da üretilen bir Indigoydu. En önemli doğal vat boyası, indigo bitkisi indigoferanın çeşitli türlerinde glikoziti, indikanı olarak bulunan indigo veya indigotindir (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Azo boyalar

Azo boyalar en çok kullanılan boyalardır. Tekstil endüstrisinin boyama işleminde kullanılan ana bileşenleridir. Tekstil üretimi ile ilgili tüm boyaların % 60-70'ini oluşturdıkları bildirilmiştir. Bu boyalar, iki simetrik ve/veya asimetrik özdeş veya azo olmayan alkil veya aril radikalini birleştiren fonksiyonel grup ($-N=N-$) ile karakterize edilir. Dünyanın yıllık sentetik boya üretiminin % 70'ini içeren en büyük sınıfı oluştururlar. Heterosiklik halkalar içeren azo boyalar, parlak ve koyu gölgeye yol açar. Azo boyaların temel dezavantajı, mavi-mor renk aralığında mat tonlar vermesidir (Benkhaya ve diğerleri, 2020).

Azo boyaların sentezlenen tüm boyaların yaklaşık yarısını oluşturduğu ve ağırlıklı olarak tekstil, gıda, kağıt, baskı, deri ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan sentetik boyalar olduğu doğrulanmıştır. Azo boyalar yapı olarak çeşitlilik gösterirler ancak en önemli yapısal özelliği $N=N$ azo bağının varlığıdır. Bu bağ birden fazla kez mevcut olabilir ve bu nedenle mono azo boyalar bir azo bağına sahipken, diazo boyalar iki ve triazo boyalar üç azo bağına sahiptir. Azo gruplarının her iki tarafta benzen ve naftalin kısmı gibi aromatiklerle bağlı olduğu bildirilmiştir. Bazen azo gruplarıyla bağlı aromatik heterosiklik birimler de mevcuttur. Aynı boyanın çeşitli renk yoğunluklarına sahip farklı tonları bu aromatik yan gruplardan kaynaklanmaktadır (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Azo boyalar ışıktaki stabildir ve mikrobiyal bozulmaya veya yıkama nedeniyle solmaya karşı dirençlidir. Bu nedenle, azo boyalar, geleneksel atık su arıtma yöntemleri ile atık sudan kolaylıkla uzaklaştırılmaz. Tekstil ürünlerini boyama işleminde kullanılan boyaların yaklaşık % 10'unun liflere bağlanmadığı ve bu nedenle çevreye salındığı tahmin edilmektedir (Chung, 2016).

Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, yüksek yaş haslıkları, parlaklıkları ve renk çeşitliliği nedeniyle çok popüler hale gelmiştir. Reaktif boyalar, reaktif gruplarının liflere bağlanma yetenekleri, stabiliteleri ve işleme koşulları vb. nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyalar, tekstil liflerindeki proteinlerin amin veya sülfidril gruplarıyla kovalent bir bağ oluşturabilirler. Reaktif boyalar, selülozik liflerin yanı sıra az miktarda ipek ve yün

liflerinin boyanması için kullanılır. Bu boyalar, geniş bir yelpazede iyi ışık haslığı ve pamukta mükemmel yıkama haslığı, daha iyi boyama işleme koşulları ve parlak renkler sunar (Benkhaya ve diğerleri, 2020). Yüksek bir ıslak mukavemet elde etmeyi mümkün kılarlar, ancak iyi bir uyum sağlamanın zorluğundan dolayı kullanımları her zaman mümkün değildir. Reaktif boyalar, uygulama prosesi sırasında substrat ile kovalent bağ oluşturmak üzere tasarlanmış tek tekstil renklendiricileridir (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Reaktif boyalar, istenilen parlak renk, su haslığı ve sorunsuz uygulama teknikleriyle selülozik liflerin renklendirilmesinde tekstil endüstrisinde geniş uygulama alanına sahiptir. Reaktif boyalar, azo veya antrakınon bazlı kromoforlardan ve çeşitli reaktif gruplardan oluşur. Reaktif grup, klorotriazin, trikloropirimidin veya diflorokloropirimidin gibi bir heterosiklik olabilir veya vinil sülfon gibi aktifleştirilmiş bir çift bağ olabilir. Reaktif boyalar başlangıçta adsorbe edilir ve daha sonra reaktif gruplar tarafından pamuk gibi tekstil lifleri ile kovalent bağ geliştirir. Kimyasal olarak kararlı ve biyolojik olarak parçalanabilirliği az olan reaktif boyaların, geleneksel arıtma tesislerinden arıtılmadan geçmesi muhtemeldir, bu nedenle bu boyaların giderimi büyük önem taşımaktadır (Asgher, 2012).

Dispers boyalar

Dispers boyaların çoğu azo yapıya sahiptir; ancak menekşe ve mavi renkler genellikle antrakınon türevlerinden elde edilir. Bu boyalar genellikle suda çözünmezler veya suda az çözünürler, karakter olarak iyonik değildirler ve sulu bir dispersiyondan hidrofobik liflere uygulanırlar. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar ancak naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflarda da uygulama bulmuşlardır, ancak bu substratlar üzerindeki boyaların bazı ıslak haslık özellikleri zayıftır. Genellikle azo, antrakınon, stiril, nitro ve benzodifuranon grupları içerirler (Gupta, 2009; Benkhaya, 2020). Dispers boyalar hidrofobik substratlar için sentetik renklendiricilerdir ve tekstil renklendirmesinde yaygın olarak ticari karışımlar olarak uygulanmaktadır (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Dispers boyaların çeşitli boyama koşullarına, pH'a ve sıcaklığa dayanabilmesi esastır, bu da gölge ve haslıkta ihmal edilebilir değişikliklere neden olur. Dispers boyalar genellikle ikameli azo, antrakınon veya difenilamin bileşikleridir, bunlar iyonik değildir ve suda çözündürücü gruplar içermez. Boya partikülleri böylece yüzey aktif ajan tarafından

dispersiyon halinde tutulur ve bu nedenle boyaların kendilerine dispers boyalar denir. Bunlar kolayca dağılabilen bir toz ya da konsantre bir sulu dispersiyon şeklinde pazarlanmaktadır ve belirli sentetik lifler için ana boya sınıfıdır (Hauser, 2011).

Kükürt boyalar

Kükürt boyaları ilk olarak 1873 yılında ahşap, talaş, pamuk atığı, atık kağıt vb. organik selüloz içeren malzemelerin alkali sülfür ve polisülfid ile ısıtılmasıyla üretilmiştir. Daha önce, kükürt boyaları, çeşitli organik maddelerin ya kükürt ya da sodyum polisülfid ile tasyonasyonu ile hazırlanmış ve daha sonra sodyum sülfür çözeltisinden pamuğa uygulanmıştır (Teli ve diğerleri, 2001). Kükürt boyaları esas olarak tekstil selülozik malzemelerinin veya selülozik liflerin sentetik liflerle karışımlarının boyanması için kullanılır, ancak aynı zamanda ipek ve kağıdın sınırlı miktarlarda boyanmasında ve belirli deri türlerinde kullanımda özel uygulamalar bulurlar. Sentetik boyalar arasında kükürt boyaları, tüm boyarmadde sınıfları arasında en mat renk aralığına sahiptir, ucuzdur ve mükemmel yıkama ve iyi ışık haslığı sergiler (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

Kükürt boyaları, basit aminlerin veya fenolik bileşiklerin kükürt varlığında ısıtılmasıyla sentezlenir. Suda çözünmediklerinden dolayı, bu boyalar indirgenir ve sodyum sülfür ile ilgili sodyum tuzlarına çözülür, böylece selüloz için afiniteye sahiptir. Kükürt boyalarının kullanımıyla ilgili avantajlar, ucuz olmaları ve kloro karşı olan hariç mükemmel renk haslıklarıdır. İndirgeme ve çözündürme için uygulanan sodyum sülfür doğada oldukça toksiktir, hidrojen sülfür üretir ve atık sudaki kükürt içeriğini artırır (Chakraborty ve Jaruhar, 2014).

Bazik boyalar

Katyonik boyalar, molekül yapısında pozitif iyonların varlığından dolayı bazik boyalar olarak da adlandırılır. Bazik boyalar suda çözünürler ve çok düşük derişimlerde bile suda oldukça görünürler. Bazik boyalar monoazoik, diazoik ve azin bileşiklerinden oluşur. Katyonik boyalar yün, ipek, naylon, modakrilik ve polyester malzemeleri renklendirmek için kullanılır. Katyonik işlevsellik, katyonik azo boyalar, metan boyalar, antrakinin, di- ve tri-arilkarbenyum, ftalosiyenin boyalar, polikarbosiklik ve solvent boyalar gibi çeşitli boya türlerinde bulunur. Bazik boyalar toksiktir ve alerjik dermatite, cilt tahrişine,

mutasyonlara ve hatta kansere neden olabilir. Ayrıca katyonik boyalar insanlarda kalp hızında artış, şok, kusma, siyanoz, sarılık, kuadripleji, heinz cisimciği oluşumu ve doku nekrozuna neden olabilir (Dawood ve Sen, 2014).

Bazik boyalar yaygın olarak jüt, akrilik, yün elyafı vb. boyamalarda kullanılmaktadır. Yıkama ve sürtme haslıklarında mükemmel özellik göstermektedir (Rahman ve Foisal, 2016). Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylonlar, modifiye polyesterler, katyonla boyanabilir polietilen tereftalat ve bir dereceye kadar tıpta da kullanılır. Başlangıçta ipek, yün ve tanenle mordanlanmış pamuk için kullanılıyorlardı. Bazik boyalar suda çözünürdür ve çözeltide renkli katyonlar üretir, bu nedenle katyonik boyalar olarak adlandırılır. Başlıca kimyasal sınıflar diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, okzazin ve akrindindir (Gupta ve Suhas, 2009).

Bazik boyalar, kaynama sırasında zayıf migrasyon özelliklerinden dolayı genellikle geciktiricilerle uygulanır. Bazik veya katyonik boyalar, ya bir amonyum grubu üzerinde lokalize pozitif yüke sahip olabilir ya da birçok triarilmetan, ksanten ve akridin boyalarında olduğu gibi boya katyonu üzerinde delokalize bir yük olarak dağıtılabilir (Benkhaya ve diğerleri, 2017).

2.1.3. Rodamin B boyası

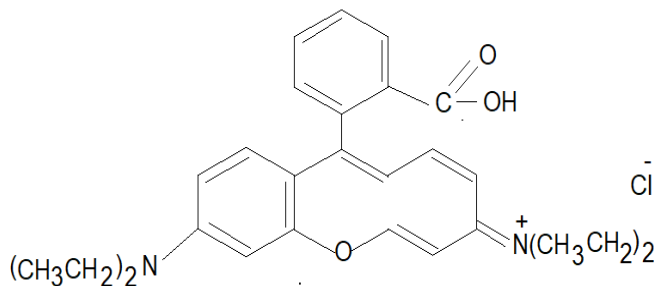
Rodamin B (RhB) boyası ($C_{28}H_{31}Cl N_2O_3$), moleküler kütlesi 479,02 g/mol (λ_{max} 544 nm) IUPAC adı N-[9-(orto-karboksifenil)-6-(dietilamino)-3H-ksanten-3-iliden] dietil amonyum klorür olan ksanten sınıfının suda yüksek oranda çözünür, bazik kırmızı boyasıdır (Çizelge 2.1). Kırmızımsı menekşe rengi toz tanecik olarak bulunur ve ticari adı D&C Red No. 19 dur (Jain ve diğerleri, 2007).

Rodamin B (RhB) boyası, kimyasal olarak kararlı ve biyolojik olarak parçalanamayan, ksanten sınıfına ait, suda çözünürlüğü yüksek bazik organik bir boyadır (Imam ve Babamale, 2020). Uçucu olmayan ve suda, metanol ve etanolde yüksek oranda çözünür olan RhB; tekstil, kağıt, sabun, deri, jüt, gıda ve ilaçların boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Mancuso ve diğerleri, 2016).

Rodamin B boyası, kanserojen bir boyadır. Potansiyel sağlık riski, üreme ve gelişimsel toksisite, kronik toksisite, nörotoksisite, görme bozukluğu ve cilt ve solunum yollarında tahrişi içerir. Bu nedenle, gelecek nesiller için çevresel sürdürülebilirliği sağlamayı amaçlayan boya ile kirlenmiş atık suların arıtılması için ciddi önlemler alınmıştır (Bushra ve diğerleri, 2021).

Tekstil renklendiricisi olarak, biyokimyasal araştırmalarda ve yasa dışı bir gıda katkı maddesi olarak kullanılan Rodamin B boyası ayrıca boyaların hazırlanmasında, karbon kağıtlarında, tükenmez kalemelerde, damga ped mürekkeplerinde ve deri endüstrisinde kullanılır. Bütün bunlar atık sularda RhB boyasının tespitine katkıda bulunmuştur. RhB boyası kanserojen olmasının yanı sıra, nörotoksiktir ve hem insanlarda hem de hayvanlarda gelişimsel ve üreme toksisitesi ile cilt, gözler, solunum yolu ve gastrointestinal sistem tahrişine neden olur (Imam ve Babamale, 2020).

Çizelge 2.1. Rodamin B boyasının molekül yapısı ve fizikokimyasal özellikleri (AL-Jobouri, 2013; Imam, 2020)

Özellik	
Kimyasal formül	$C_{28}H_{31}O_3N_3Cl$
IUPAC ismi	[9-(2-karboksifenil)-6-dietilamin-3-ksanteniliden]-dietilamonyum klorat)
Sınıfı	Rodamin
C.I. ismi	Basic violet 10
Önerilen isim	Rodamin B
C.I. numarası	45170
CAS numarası	81-88-9
λ_{max} (nm)	554
Çözünürlük	50 g/L
İyonlaşma	Bazik
Kimyasal yapı	
Molekül ağırlığı (g/mol)	479,029

Rodamin B boyasının, gözlerde tahriş, kızarıklık ve ağrı ve solunum problemleri gibi sağlıkla ilgili birçok soruna neden olduğu bilinmektedir. Yutulması halinde mide-bağırsak yolunda tahriş ve solunması halinde öksürüğe, boğaz ağrısına ve göğüs ağrısına neden olabilir. Bu nedenle boya herhangi bir su kaynağına boşaltılmadan önce uygun şekilde işleminden geçirilmelidir (Thakur ve Kaur, 2016). Ayrıca, suda RhB'nin varlığı, ışık penetrasyonunun azalmasına neden olan ve sonuç olarak solunum için mevcut sınırlı oksijen nedeniyle sudaki yaşamların azalmasına veya ölümüne neden olan foto bozulmanın etkisi nedeniyle fotosentetik büyümeyi engelleyecektir. Bu nedenle, su ortamına ve ekosisteme deşarj edilmeden önce RhB'nin atık sudan renginin giderilmesi, araştırma aşamasında hala çok zordur (Oyekanmi ve diğerleri, 2019).

Bazı bir boya olarak RhB, hassas organizmalar için asit boyalardan daha toksik olarak kabul edilir (Fisher, 1999). Rodamin B boyasının ilaç, kozmetik ve tekstil endüstrisi gibi birçok alanda renklendirici olarak kullanılmasına ilaveten su kirliliğini izleyici bir araç olarak kullanımı da mevcuttur. Boyanın endüstriyel alanlarda kullanımı, suda yaşayan organizmalar için zararlıdır (Özkantar ve diğerleri, 2017).

2.2. Adsorpsiyon

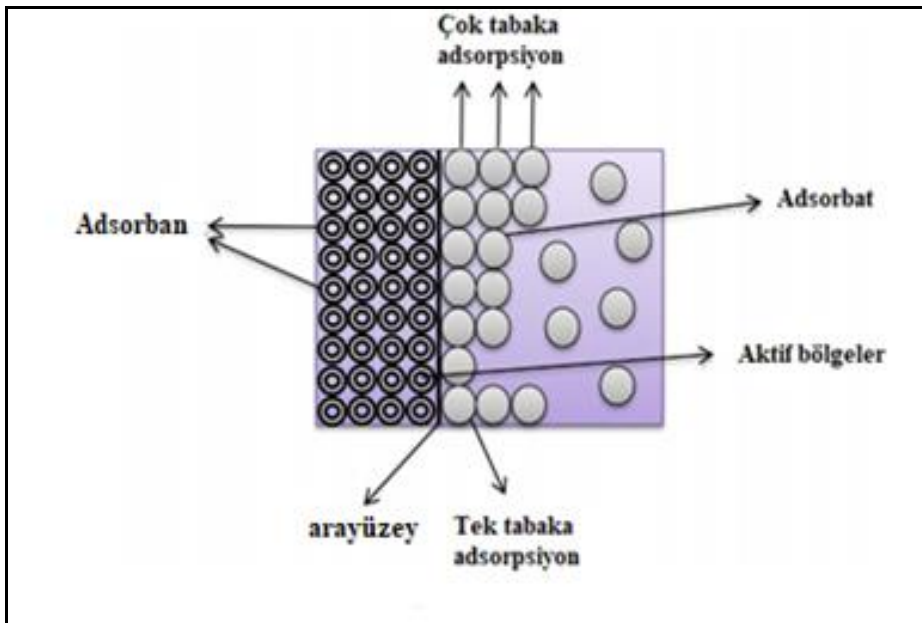
2.2.1. Adsorpsiyonun tanımı

Adsorpsiyon, moleküllerin yüzeye bağlanmasını ifade eden bir birim işlemdir. Bazı katıların tercihen diğer çözünenleri çözeltiden kendi yüzeylerine adsorplaması prensibine dayanır (Samal, 2014). Adsorpsiyon, alıcı ortamlardan kirlleticilerin uzaklaştırılması için en çok kullanılan tekniklerden biridir. Aktif karbon, moleküler elekler, polimerik adsorbanlar ve diğer bazı düşük maliyetli malzemeler yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır (Qiu ve diğerleri, 2009; Lakherwal, 2014; Kharal, 2017).

Adsorpsiyon işlemi; gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi iki benzer veya farklı fazların ara yüzeyinde moleküllerin toplandığı bir kütle aktarım işlemidir. Aynı zamanda su arıtma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan verimli bir denge ayırma işlemidir. Adsorpsiyon, katı bir yüzeyin başlangıçta gaz veya sıvı bir ortamda bulunan bir madde ile yoğunlaştırıldığı reaktif olmayan bir işlemdir. Bu işlem, bir atık sudaki çözünmüş

moleküllerin derişimini düşürür. Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir (Katheresan ve diğerleri, 2018).

Adsorpsiyon işleminde, adsorbanın aktif yüzeyine tutunan gaz, sıvı veya katıların çözülmüş iyonları veya molekülleri adsorbanın yüzeyinde bir adsorbat filmi oluşturur. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, adsorban yüzeyinde yığına göre daha yüksek derişimde adsorbatın sıvı veya gaz ortamdan uzaklaştırılmasına adsorpsiyon denir. Adsorbanın aktif bölgesine yapışan bir gaz, sıvı veya çözülmüş katıdan oluşan atom, iyon veya moleküllerin, adsorbanın yüzeyinde bir adsorbat filmi oluşturduğu yüzey işlemidir (Soliman ve Moustafa, 2020).



Şekil 2.2. Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi (Soliman ve Moustafa, 2020).

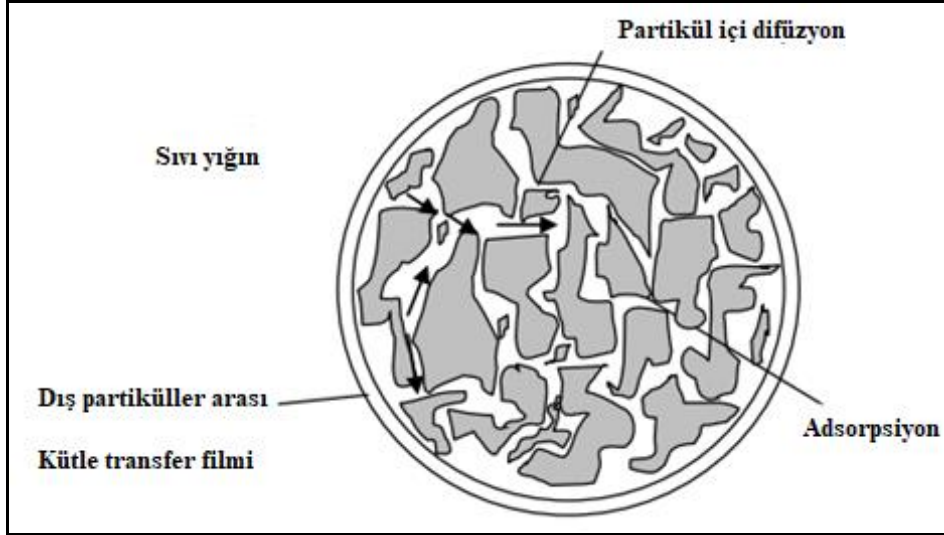
Adsorpsiyon işleminin prensipleri

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı ortamındaki adsorbatın adsorban üzerinde tutunması işlemidir. Adsorpsiyon, gözenekli adsorbanlarla dolu bir kolonda kesikli veya sürekli işlem olarak gerçekleştirilir. İşlem boyunca kütle transferi kuralları geçerlidir.

Şekil 2.3’te görüldüğü gibi üç aşamadan oluşur:

Birinci aşama: Adsorbatın yığından adsorbanın dış yüzeyine taşınması olan film difüzyonu, İkinci aşama: Adsorbatın gözenek içi taşınması olan gözenek difüzyonu,

Üçüncü aşama: Adsorbatın adsorbanın iç yüzeyine tutunmasını içerir (Tan ve Hameed, 2017).



Şekil 2.3. Adsorpsiyon aşamaları (El-Naas ve Alhaija, 2011)

Tarımsal yan ürünler de dahil olmak üzere birçok adsorban kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi, bazı kemisorpsiyon prosesleri dışında genellikle fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edilir. Adsorpsiyonu kontrol eden temel fiziksel kuvvetler; Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol ve Π - Π etkileşimi vb.'dir. Bu işlem, özellikle adsorbanın ucuz olması ve uygulamadan önce ek ön arıtma işlemi gerektirmemesi durumunda, kirli suların arıtılması için avantaj sağlar. Adsorpsiyon tekniği, çevresel iyileştirme amacıyla, özellikle geleneksel biyolojik atık su arıtma işlemlerinden pratik olarak etkilenmeyen belirli sınıftaki bazı kimyasal kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Yagub ve diğerleri, 2014b).

Adsorpsiyonla ayırma yöntemi, boyanın atık sudan giderilmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon tekniğinin tasarımın esnekliği ve basitliği, başlangıç maliyeti, toksik kirleticilere karşı duyarsızlığı, organik kirleticilerin giderilmesinde biyolojik sistemlerde gerekli olanın yarısı veya çeyreği kadar daha az alan gerektirmesi ve çalışma kolaylığı açısından diğer tekniklerden üstün olduğu ileri sürülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işlemi zararlı maddeler üretmemektedir (Kılıç ve Janabi, 2017; Yagub ve diğerleri, 2014b). Adsorbanın özellikleri, adsorbatın özellikleri, adsorbatın başlangıç derişimi, çözeltinin

özellikleri ve temas süresi adsorpsiyon verimini etkileyen ana faktörlerdir (Kılıç ve Janabi, 2017).

2.2.2. Adsorban

Adsorban-akışkan ara yüzeyindeki adsorpsiyon, bilimin birçok alanında önemli bir rol oynar ve teknolojik proseslerin temelini oluşturur. Adsorban malzeme, sıvıdan uzaklaştırılan bileşenlerin erişebileceği yüksek bir iç hacme sahip olmalıdır. Böyle yüksek gözenekli bir katı, doğada karbonlu veya inorganik, sentetik veya doğal olarak meydana gelebilir ve belirli durumlarda gerçek moleküler eleme özelliklerine sahip olabilir. Adsorban ayrıca mukavemet ve aşınmaya karşı direnç gibi iyi mekanik özelliklere ve adsorplanacak moleküllerin adsorpsiyon bölgelerine hızlıca aktarabilmesini sağlayan iyi kimyasal özelliklere sahip olmalıdır (Neto ve diğerleri, 2013). Çoğu adsorban malzeme amorf ve birbirine bağlı mikro gözenekler ($D < 2\text{nm}$), mezo gözenekler ($2\text{nm} < D < 50\text{nm}$) ve makro gözenekler ($D > 50\text{nm}$) içeren karmaşık bağlantılar içerir. İç yüzeyde adsorbe edilecek sıvı molekülleri, önce adsorban partikülün dışındaki sıvı filminden geçerek ardından makro gözenekli yapıdan moleküllerin adsorbe edildiği mikro gözeneklere geçmelidir (El-Naas ve Alhaija, 2011).

Adsorpsiyon işleminin teorik açıdan çalışılması için, modelin doğru bir şekilde formülasyonu gerekmektedir. Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbanın özellikleri yanında birçok parametreye bağlıdır. Bu nedenle model sistemin temel elemanlarının seçimi son derece önemlidir. Çoğu uygulamada, adsorban kullanımdan sonra yeniden oluşturulmalıdır ve bu nedenle rejenerasyonun, mekanik ve adsorpsiyon özelliklerine zarar vermeden verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi arzu edilir. Adsorbanların hazırlanmasına yönelik hammaddelerin ve yöntemlerin, ekonomik açıdan diğer alternatif ayırma prosesleri ile başarılı bir şekilde rekabet edebilmesi için, adsorpsiyon işleminin ucuz olması gerekmektedir (Neto ve diğerleri, 2013).

Adsorbanın özelliklerini gösteren şema Şekil 2.4'de yer almaktadır (Yong ve diğerleri, 2002).



Şekil 2.4. Adsorbanın özellikleri (Yong ve diğerleri, 2002)

2.2.3. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetine göre iki ana gruba ayrılır. Adsorbat partikülleri, zayıf Van der Waals çekim kuvveti ile adsorbanın yüzeyine bağlanırsa fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) olur. Eğer adsorbat partikülleri, kovalent veya iyonik kimyasal bağlar nedeniyle güçlü bir çekim kuvveti ile adsorbana bağlanırsa kimyasal adsorpsiyon olur (Soliman ve Moustafa, 2020).

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Le-Chatelier prensibine göre fizisorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir ve sıcaklık arttıkça azalır (Soliman ve Moustafa, 2020). Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasındaki zayıf van der Waals partikül içi bağları ile gösterilir ve bu yüzden genellikle tersine çevrilebilir (Yagub ve diğerleri, 2014b). Bu adsorpsiyon türü, düşük adsorpsiyon ısı ile, herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez ve tersinir özellikte çok moleküllü bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon, esas olarak adsorbanların yüzey alanına bağlıdır, bu nedenle adsorban yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon hızı artar. Fiziksel adsorpsiyon işleminde zayıf çekim kuvveti nedeniyle, adsorpsiyon entalpisi (20–40 kJ/mol) oldukça düşüktür (Soliman ve Moustafa, 2020).

Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Kimyasal adsorpsiyon, adsorban yüzeyi üzerine adsorplanan moleküller veya iyonlar arasında, elektron alışverişinden kaynaklanan güçlü kimyasal etkileşimlerle oluşur ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. (Yagub ve diğerleri, 2014b). Kimyasal adsorpsiyon işlemi, yalnızca adsorban ve adsorbat

arasında kimyasal bir bağ oluşturma yeteneğinin olması durumunda gözlenir. Yüksek özgülüğe sahip monomoleküler tabakalı adsorpsiyonu oluşturan ve yüksek sıcaklıkta meydana gelen kemisorpsiyon işlemi, ayrıca aktivasyon enerjisi ve yüksek adsorpsiyon ısı da gerektirir. Kemisorpsiyon işlemi, yeni bir bileşiğin oluşumunu sağlar, bu nedenle geri dönüşü olmayan bir yapıya ve yüksek entalpi değerine (80-240 kJ/mol) sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon işlemi, adsorpsiyon yüzey alanına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır. Adsorpsiyon sıcaklığının ve adsorban yüzey alanının artmasıyla artmaktadır (Soliman ve Moustafa, 2020). Çizelge 2.2 fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon prosesi arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir.

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Soliman ve Moustafa, 2020)

Parametreler	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Çekim kuvveti	Zayıf kuvvet, Van der Waals kuvvetleri	Spesifik kuvvetler, iyonik veya kovalent kimyasal bağ
Özgüllük	Belirsiz	Belirli
Adsorbe edilmiş tabakalar	Çok molekülli tabakalar oluşturur	Mono-moleküler tabaka oluşturur
Doğası	Tersinir	Tersinmez
Sıcaklık	Yüksek sıcaklıkta elverişsizdir ve sıcaklığın azalmasıyla artar	Yüksek sıcaklıkta elverişlidir ve sıcaklığın artmasıyla artar
Entalpi	Düşük entalpi değeri (20–40 kJ/mol)	Yüksek entalpi değeri (80–240 kJ/mol)
Yüzey alanı	Artan yüzey alanı ile artış	Artan yüzey alanı ile artış
Basınç	Artan basınçla artış	Artan basınçla artış
Aktivasyon enerjisi	Gerekli değildir	Yüksek aktivasyon enerjisi gereklidir

2.2.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbatla nasıl etkileşeceğini açıklanması ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bir fikir vermesi açısından önemlidir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli bir rol oynar. Yüzeyde tutunma tek katmanlı veya çok katmanlı olarak düşünülebilir (Yagub ve diğerleri, 2014b).

İzoterm, adsorbatın adsorban ile davranışının anlaşılmasına ve analiz edilmesine yardımcı olur ve böylece adsorpsiyon mekanizmasını bilerek adsorbanın yüzey özelliklerinin, rejeneratif kapasitenin ve adsorpsiyon kapasitesinin optimizasyonuna yardımcı olur. Adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında yardımcı olan çeşitli teoriler vardır: Freundlich izotermi, Langmuir izotermi, Dubinin-Radushkevich izotermi, Temkin izotermi vb. Bu

izotermeler arasında, Freundlich ve Langmuir izotermeleri adsorpsiyon deneysel verilerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermelerdir (Thakur ve diğerleri, 2020).

Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, adsorpsiyonun adsorban içindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleştiğini varsaymıştır ve tek tabakalı adsorpsiyon modeli birçok adsorpsiyon işlemi için başarıyla kullanılmıştır (Yagub ve diğerleri, 2014b).

Bu adsorpsiyon izoterm modeli, başlangıçta aktif karbon gibi adsorban üzerinde gaz adsorpsiyonunun tanımı için geliştirilmiştir. Langmuir teorisine göre, katı bir yüzey üzerine adsorpsiyon işlemi, yüzeyde sıfır birikme oranı ile karşılık gelen moleküllerin yüzeyden desorpsiyonu ile yüzey üzerine moleküllerin sürekli tutunma sürecinin olduğu bir ilkeye dayanır. Başka bir deyişle, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları dengeli olmalıdır (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

Langmuir adsorpsiyon izotermi Eşitlik 2.1'de gösterildiği şekilde ifade edilir.

$$q = \frac{q_o K_L C}{1 + K_L C} \quad (2.1)$$

Burada; q_o : adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi ve K_L : Langmuir sabitini (L/mg) göstermektedir.

Yukarıdaki formül (Aksu ve diğerleri, 2011) doğrusallaştırıldığında Eşitlik 2.2 elde edilir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_o} + \left(\frac{1}{K_L q_o}\right)\left(\frac{1}{C}\right) \quad (2.2)$$

1/C'ye karşı 1/q grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikten q_o ve K_L bulunur. K_L ve q_o 'ın değeri sırasıyla düz çizginin eğiminden ve kesişme noktasından hesaplanabilir (Sharma ve Saini, 2016).

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü R_L adı verilen boyutsuz bir sabitle Eşitlik 2.3'teki gibi ifade edilebilir (Ayawei ve diğerleri, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

burada K_L Langmuir sabiti (L/mg) ve C_0 başlangıç adsorbat derişimini (mg/L) göstermektedir.

R_L değerleri, adsorpsiyonun $R_L > 1$ olduğunda elverişsiz, $R_L = 1$ olduğunda doğrusal, $0 < R_L < 1$ olduğunda uygun ve $R_L = 0$ olduğunda tersinmez olduğunu gösterir (Ayawei ve diğerleri, 2017; Sharma ve Saini, 2016).

Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon sürecini tanımlar. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak Freundlich modeli, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayıp, çok tabakalı adsorpsiyon işlemine uygulanması mümkündür. Bu izoterm modelinde, adsorpsiyon ısısı ve afinitelerinin heterojen yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılmasına gerek yoktur. Freundlich izoterm modeli ifadesi, aktif bölgelerin ve aktif bölgelerin enerjilerinin üstel dağılımının yanı sıra yüzeyin heterojenliğini de tanımlar (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

Freundlich izoterm denklemi yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle Langmuir izoterm denkleminde sapma gösterir ve Eşitlik 2.4 gibi gösterilebilir (Bozkan, 2012).

$$q_e = K_f \times C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (2.4)$$

Burada; C_e : dengede adsorpsiyon sonrası çözelti ortamında kalan boya derişimini (mg/L), q_e : dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarını (mg/g), K_f : Freundlich

izotermde adsorpsiyon kapasitesini belirten sabiti (L/g), n: Adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde Eşitlik 2.5 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.5)$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğinin çizilmesiyle, K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_f$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir.

İzoterm çeşidi, n değeri ile gösterilir. K_f ve n parametreleri sıcaklığa bağlıdır. $1/n$ değeri adsorpsiyon yoğunluğunu veya yüzey heterojenliğini gösteren bir faktördür. $1/n$ sıfırdan büyük olduğunda ($0 < 1/n < 1$) adsorpsiyon uygundur, $1/n$ değeri 1'den büyük olduğunda, adsorpsiyon işlemi elverişsizdir ve $1/n=1$ olduğunda geri döndürülemezdir. İzotermin tersinmezliği, adsorbat moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonundan önce basıncın veya derişimin aşırı derecede düşük değere düşmesi gerektiği gerçeğine bağlanabilir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). 0 ile 1 arasındaki eğim aralığı, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştıkça daha heterojen hale gelir (Foo ve Hameed, 2010a).

2.2.5. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik, hızı etkileyen faktörleri anlamak için kimyasal süreçlerin hızlarının incelenmesidir. Kimyasal kinetik çalışması, kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen ve dolayısıyla makul bir süre içinde dengeye ulaşmaya yardımcı olan deneysel koşulların dikkatli bir şekilde izlenmesini içerir. Bu tür çalışmalar, olası adsorpsiyon mekanizması ve adsorbat-adsorban kompleksinin oluşumuna giden yolda farklı geçiş durumları hakkında bilgi verir ve etkileşimleri tanımlamak için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olur. Reaksiyon hızları ve bağımlı faktörler açık bir şekilde bilindiğinde, endüstriyel uygulamalar için adsorban materyalleri geliştirmek için kullanılabilir ve

adsorpsiyon işleminin karmaşık süreçlerini anlamada faydalı olur (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Adsorpsiyon işlemlerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan kinetik modeller, yalancı birinci dereceden (Lagergren's) model, yalancı ikinci dereceden model, Elovich veya Roginsky-Zeldovich modeli, gözenek içi difüzyon modeli ve Weber-Morris modelini içerir. Burada, adsorpsiyon işleminin birkaç aşamadan oluştuğuna dikkat edilmelidir: adsorbatın sıvı kütlesinden adsorban yüzeyine taşınması (dış kütle transferi genellikle film teorisi tarafından varsayılır), adsorbatın gözenekli adsorban içinde taşınması (iç difüzyon) ve adsorbatın adsorban yüzeyine fiziksel veya kimyasal bir işlemle tutunmasıdır. Bu nedenle, ilk üç model uygulanarak, adsorpsiyonun tutunma hızı tarafından kontrol edildiği, son iki model uygulandığında, adsorpsiyonu kütle aktarım hızının kontrol ettiği kabul edilir (Obradovic, 2020).

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirtmek için kullanılmaktadır. Bu nedenle ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modellerden en yaygın olanları; yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model olmak üzere iki şekilde incelenebilir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için kullanılan yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi Lagergren tarafından ortaya konulmuştur (Gürses ve diğerleri, 2006).

Yalancı birinci dereceden kinetik model Eşitlik 2.6'daki denklemle açıklanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (2.6)$$

Burada, q_e dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g), k_1 yalancı birinci

derece hız sabiti (dakika⁻¹), t temas süresidir. Denklemin t=0'da q_t=0 ve t=t'de q_t=q_t sınırında integrasyonu, Eşitlik 2.7'yi verir (Samarghandi ve diğerleri, 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.7)$$

log (q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden k₁ hız sabiti hesaplanır, grafiğin kesişim noktasından ise q_e değeri hesaplanır.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğinin analizi için kullanılan bir diğer model, yalancı ikinci dereceden modeldir. Ho ve McKay tarafından önerilen bu model, adsorpsiyonun ikinci dereceden kemisorpsiyondan sonra geldiği varsayımına dayanmaktadır. Yalancı ikinci dereceden model şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'in sınır koşulları (t=0'da q_t=0 ve t=t'de q_t=q_t) için integrasyonu Eşitlik 2.9'daki doğrusal ifadeyi verir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.9)$$

Burada q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarı (mg/g), k₂ yalancı ikinci derece hız sabitidir (g/mg.dakika). Hız sabiti k₂ ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ($\frac{1}{k_2 q_e^2}$) ve eğiminden ($\frac{1}{q_e}$) hesaplanır (Neto ve diğerleri, 2013).

2.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Standart serbest enerji, standart entalpi ve standart entropideki değişiklikler adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için kullanılır (Ding ve diğerleri, 2014).

Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 2.10-Eşitlik 2.12) kullanılarak hesaplanır:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_C \quad (2.10)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (2.11)$$

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.12)$$

Burada, K_C : denge sabitini, C_a : dengede adsorplanan boya derişimini (mg/L); C_e : dengede çözültide kalan boya derişimini (mg/L) göstermektedir. $\ln K_C$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir.

Adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak mümkün veya mümkün olmaması, standart serbest enerji değişiminin (ΔG°) işaretinden tahmin edilebilir, eğer $\Delta G^{\circ} < 0$ ise adsorpsiyon işlemi her zaman mümkün ve kendiliğinden, $\Delta G^{\circ} > 0$ ise adsorpsiyon işlemi uygulanabilir ve kendiliğinden değildir. Standart serbest enerji değişiminin (ΔG°) işareti ve büyüklüğü, standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelere bağlıdır (Doke ve Khan, 2013).

ΔH° 'ın negatif değeri, adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu, pozitif değeri ise adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. Katı-sıvı sistemdeki adsorpsiyon işlemi, iki işlemin bir kombinasyonudur: (a) daha önce adsorbe edilen çözücü (su)

moleküllerinin desorpsiyonu ve (b) adsorbat türlerinin adsorpsiyonu. Endotermik bir işlemde, adsorbat türlerinin adsorpsiyonları için birden fazla su molekülünün yerini alması gerekir ve bu, adsorpsiyon işleminin endotermikliği ile sonuçlanır. Bu nedenle ΔH° pozitif olacaktır. Ekzotermik bir işlemde, bağ kırılmasında emilen toplam enerji, adsorbat ve adsorban arasında bağ yapımında salınan toplam enerjiden daha azdır, bu da ısı şeklinde fazladan enerjinin salınmasına neden olur. Bu nedenle ΔH° negatif olacaktır. ΔH° 'ın büyüklüğü de adsorpsiyon tipi hakkında fikir verebilir (Saha ve Chowdhury, 2011).

ΔS° 'ın pozitif değeri, adsorbanın adsorbat türlerine olan afinitesini yansıtır. Ek olarak, ΔS° 'ın pozitif değeri, adsorbat ve adsorbanda bazı yapısal değişikliklerle birlikte katı/çözelti arayüzünde artan rastgelelik olduğunu gösterir. Adsorbat türleri tarafından yer değiştiren adsorplanan solvent molekülleri, adsorbat iyonları/molekülleri tarafından kaybedildiğinden daha fazla öteleme entropisi kazanır, böylece sistemde rastgeleliğin yaygınlığına izin verir. Pozitif ΔS° değeri ayrıca adsorbe edilen türlerin serbestlik derecesindeki bir artışa karşılık gelir. Negatif bir ΔS° değeri, adsorpsiyon işleminin entalpi odaklı olduğunu gösterir. Negatif bir entropi değişimi değeri (ΔS°) ayrıca adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı arayüzünde, adsorbat iyonlarının/moleküllerinin katı fazdan sıvı faza kaçmasına neden olan azalmış bir düzensizlik anlamına gelir. Bu nedenle adsorbe edilebilecek adsorbat miktarı azalacaktır (Saha ve Chowdhury, 2011).

2.3. Çam Kozalağı

Çam ağaçları kerestecilikte, kağıt üretiminde, bazı parfümlerin yapımında, reçine eldesinde ve daha birçok alanda kullanılmakta olup, çam kozalakları ve dış kabuklarından da yakıt olarak faydalanılmaktadır. İğne yapraklı ağaçların tohumlarını içeren kozalaklar genel olarak odunsu, lifli ve sert bir malzemedir oluşur (Oturak, 2011; Öztürk ve diğerleri, 2017).

Bu nedenle, öğütülmüş çam kozalağı, kullanılmayan bir doğal atık kaynağı olarak bol miktarda bulunabilir ve bu atıktan düşük maliyetli bir adsorban geliştirmek faydalı olacaktır (Dawood ve diğerleri, 2014; Samarghandi ve diğerleri, 2014).

Tarımsal yan ürün olarak dünyada her yıl büyük miktarda çam kozalağı üretilmektedir. Yumurtlama konisi, Pinus ve diğer kozalaklı ağaçların iyi bilinen konisidir. Her koni, üzerinde çok sayıda odunsu pulun spiral bir şekilde taşındığı bir eksenenden oluşur. Olgun koninin pulları, hücre duvarlarında selüloz, hemiselüloz, lignin, reçine ve tanen içeren epidermal ve sklerenkima hücrelerinden oluşur (Sen ve diğerleri, 2011).

Tarımsal atık ürünleri lignoselülozik malzemelerden oluşur, yani esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir. Tarımsal atıklar doğada lignoselüloziktir. Bitki materyallerindeki lignin; hücre duvarlarını güçlendirmek ve hücre duvarının mikrofibrillerini kimyasal, fiziksel ve biyolojik saldırılardan korumak gibi iki ana amaca hizmet eder. Bu nedenle ligninin bu özellikleri, yüksek lignin derişimlerine sahip tarımsal atıkların gösterdiği düşük toplam negatif yükü ve düşük karboksil grubu içeriğini açıklamaya yardımcı olabilir (Ofomaja ve diğerleri, 2009).

Ormanlık alanlardan büyük miktarda elde edilebilen çam kozalakları önemli ölçüde selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda ksiloz, arabinoz ve bazı ekstrakte edilebilir bileşikler içermektedirler. Çam kozalağının önemli bir endüstriyel kullanımı bulunmamakla beraber odunsu bir yapıda olması nedeniyle yakıt olarak kullanılmaktadır. Bir çam kozalağının yapısında yaklaşık % 46,5 hemiselüloz, % 37,4 lignin, % 18,8 selüloz ve % 15,4 ekstraktif maddeler bulunmaktadır. Gözenekli bir yapıya sahip olan ve içeriğinde selüloz, hemiselüloz ve lignin yer alan çam kozalağı adsorpsiyon için uygun bir adsorbandır. Çam kozalağı tekstil boyasının ve fosfat iyonunun uzaklaştırılmasında da etkili bir adsorban olarak kullanılabilmektedir. (Aldemir ve diğerleri, 2019; Altundoğan ve diğerleri, 2016; Dawood ve Sen, 2012; Konuklu, 2020; Mohammadi, 2013; Tanyıldızı ve Altundoğan, 2017).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metilen Mavisi ve Kristal Viyolenin Nevşehir ve Kayseri yöresine ait iki farklı ponzadan hazırlanan ponza tozu üzerine adsorpsiyonu çalışılmış, adsorpsiyona adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Boya giderim yüzdesi boya derişiminin artmasıyla azalmış, adsorban miktarındaki ve temas süresindeki artışla artmıştır. Adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak modellenmiştir. Metilen Mavisi ve Kristal Viyolenin adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece reaksiyon modeliyle belirlenmiştir (Akbal, 2005).

Ponza üzerine reaktif azo boyanın adsorpsiyonuna karıştırma hızı, başlangıç boya derişimi ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin değeri 0,024 mg/g olarak hesaplanmıştır. Atık sulardan boya gideriminde ponzanın uygun bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır (Veliev ve diğerleri, 2006).

Rodamin B'nin adsorban olarak sodyum montmorillonit kili üzerine adsorpsiyonuna pH, adsorban miktarı ve başlangıç boya derişimi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 42,19 mg/g bulunmuştur. Kinetik veri yalancı ikinci dereceden kinetiğe uymuştur. Maksimum renk giderimi pH=7,0'de gözlemlenmiştir. ΔG° değeri negatif olarak bulunmuştur, bu yüzden adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilir. Sonuçlardan sodyum montmorillonit kilinin sulu çözeltilerden bazik boyaların giderimi için adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Selvam ve diğerleri, 2008).

Adsorban olarak yağ fabrikaları atığı olan hardal küspesi kullanılarak atık sudan Rodamin B boyasının giderimi çalışılmıştır. Hardal küspesi önce ezilmiş, daha sonra distile suyla yıkanmış ve fırında kurutulmuştur. Kurutulan malzeme hidrojen peroksit çözeltisiyle muamele edilmiş ve bağlı organik kirlilikleri oksitlemek için 24 saat bırakılmıştır. Daha sonra çözelti 110°C'de 1 saat vakumlu fırında kurutulmuştur. Kurutulan adsorbanlar öğütülmüş ve elenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları aktif karbon ve hardal küspesi için kesikli sistemle gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın optimum miktarı (106-125) μm partikül boyutunda her erlene katılmış ve aktif karbon ve hardal küspesi için sırasıyla 60 dakika ve 6 saat uygun temas süresinde karıştırılmıştır. Dengeye ulaşmak için optimum temas süresi hardal küspesi için 6 saat olarak bulunmuştur. Maksimum renk giderimi pH 2,30'da olmuştur. Optimum adsorban miktarı 5 g/L ve <106 μm bulunmuştur. Termodinamik

parametreler prosesin uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bu çalışma hardal küspesinin atık sulardan boya giderimi için ticari aktif karbona alternatif olarak düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Gupta ve diğerleri, 2010).

Reaktif Mavi 221'in ponza üzerine adsorpsiyonuna sıcaklık ve boya derişiminin etkileri incelenmiş. Adsorpsiyon miktarları 293 K, 318 K ve 333 K sıcaklıklar için sırasıyla 36,60 mg/g ve 47,90 mg/g ve 54,20 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyonun Langmuir izotermine, kinetik verilerinden yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu ve termodinamik çalışmalardan da adsorpsiyon prosesinin endotermik ve kendiliğinden olduğu sonucuna varılmıştır (Aksu ve diğerleri 2011).

Rodamin B'nin (RhB) kesikli yöntemle sulu çözeltiden giderimi için adsorban olarak kullanılan kaolinitin adsorpsiyon verimi araştırılmış. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Temkin, Freundlich, Flory–Huggins ve Dubinin–Kaganer–Radushkevich izoterm modelleriyle çalışılmış fakat yüksek korelasyon katsayıları (R^2) tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 46,08 mg/g (% 83) ile Langmuir izotermine uymuştur. Kinetik veriler yalancı ikinci derece model ile uyumludur. Hız sabitleri (K_2) $0,568-4,69 \times 10^{-3}$ g/mg.dakika aralığındadır. Difüzyon çalışmaları partikül içi difüzyonun tek başına hızı kontrol eden faktör olmadığını göstermiştir. Termodinamik parametreler kaolinit üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu ayrıca adsorpsiyon sırasında entropinin arttığını göstermiştir (Khan ve diğerleri, 2012).

Kesikli yürütülen çalışmada sulu çözeltiden bazik Rodamin B'nin giderimi için adsorban olarak kozalak kullanılmış. RhB'nin adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi, karıştırma hızı ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri araştırılmış. Adsorban miktarı ve başlangıç boya derişiminin artmasıyla RhB giderimi artmıştır. Dengede adsorplanan boyanın en yüksek miktarı (4,54 mg/g) 300 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kozalakla RhB'nin adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Ayrıca prosesin Langmuir modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışma adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$) ve endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) olduğunu göstermiştir. Düşük ve pozitif ΔS° değeri adsorban yüzeyine RhB moleküllerinin ilgisini göstermiştir (Zamouche ve Hamdaoui 2012a).

Adsorban olarak kozalak kullanılarak kesikli yürütülen çalışmada sulu çözeltiden RhB'nin adsorpsiyonu çalışılmış. İyonik güç, temas süresi ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkileri araştırılmış. Temas süresi 360 dakika olarak belirlenmiş. Elde edilen sonuçlar sulu çözeltiden RhB giderimi için kozalağın etkisini göstermiştir. İyonik gücün adsorpsiyon kinetiği üzerine etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon pH=3'te 4,55 mg/g elde edilmiştir (Zamouche ve Hamdaoui, 2012b).

Kesikli yürütülen çalışmada sulu çözeltilerden bazik boya Rodamin B'nin giderimi adsorban olarak perlit kullanılarak araştırılmış. RhB'nin adsorpsiyonu pH, temas süresi, adsorbatın başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiş. Perlitin farklı miktarlarında (0,05-1 g/50 mL) dengede boya giderim kapasitesi (q_e) adsorban miktarındaki artışla azalmış ve 0,05 g perlit kullanıldığında en iyi sonucu vermiş. Bu nedenle 0,05 g perlit optimum adsorban miktarı olarak seçilmiştir. pH'ın 2'den 9'a artışıyla boya giderim kapasitesi 166,8 mg/g'dan 363,4 mg/g'a artmıştır. Çözelti pH'ı 9'dan 13'e artarken boya giderim kapasitesi 363,4 mg/g'dan 368,6 mg/g'a yükselmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH=8-9'da perlitin yüzeyi üzerinde yükün gelişmesi nedeniyledir. Diğer adsorbanlarla perlitin boya giderim kapasitesi karşılaştırıldığında iyi bir adsorban olduğu ve boyanın çok yüksek miktarını giderdiği sonucuna varılmıştır. Başlangıç boya derişiminin artmasıyla perlitin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Boyanın başlangıç derişimi 40 mg/L'den 100 mg/L'ye artarken, perlit üzerine boyanın adsorpsiyon kapasitesi 8,515 mg/g'dan 37,26 mg/g'a artmıştır. Bu durum başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesini önemli bir şekilde etkilediğini göstermiştir. Sıcaklık 30°C'den 50°C' ye artırıldığında adsorpsiyon kapasitesi 16,48 mg/g'dan 17 mg/g'a artmıştır. Sıcaklığın artması perlit üzerine Rodamin B'nin adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. Perlit üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun Freundlich modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler ΔH° , ΔS° ve ΔG° hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Karakteristik sonuçlar ve boyutsuz ayırma faktörü (R_L) perlitin atık sular ve sulu çözeltilerden Rodamin B gideriminde ticari adsorbanlara alternatif olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Vijayakumar ve diğerleri, 2012).

Asit Siyah 1 boyasının asitle işlem görmüş ponza taşı ile giderimi araştırılmış. pH=(3-11), başlangıç boya derişimi (90-200 mg/L), sıcaklık (20-60°C) ve temas süresi (0-30 dakika) gibi değişik parametrelerin boya giderimine etkisi incelenmiş. Temas süresi ve başlangıç boya derişiminin artması ve asidik aktivasyon boya giderimini artırmış. Lineer regresyon

analizi Asit Siyah 1 boyasının Temkin modeline uyduğunu göstermiştir. Ponza taşı düşük spesifik alanına ($54 \text{ m}^2/\text{g}$) rağmen, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($72,46 \text{ mg/g}$) göstermiştir. Kinetik çalışmalar yalancı ikinci derece modele ($R^2 > 0,99$) uyduğunu; termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir (Samarghandi ve diğerleri, 2013).

BiOBr/Na-montmorillonit kompozitleri (BiOBr-Mt) Br kaynağı olarak surfaktant setilmetilamonyum bromür (CTAB) kullanılarak laboratuvar koşullarında hazırlanmış ve kesikli yürütülen çalışmada RhB'nin BiOBr-Mt (1 g/L) üzerine adsorpsiyonu (30 mg/L) oda koşullarında polietilen santrifüj tüplerinde araştırılmıştır. Süspansiyon dengeye ulaşması için 24 saat süreyle çalkalanmıştır. RhB derişimi UV-vis spektrofotometre (UV-1800, Shimadzu, Japan) ile analiz edilmiştir. BiOBr-Mt üzerine adsorplanan RhB miktarı başlangıç derişimi ve dengedeki derişim arasındaki farktan hesaplanmıştır. Na-Mt, BiOBr ve BiOBr-Mt ile RhB'nin giderimi üzerine temas süresinin etkisinde, adsorpsiyon işlemi ilk 30 dakikada hızlıdır ve dengeye 2 saat içerisinde ulaşılmıştır. Karıştırma süresi 24 saatte sabit tutulmuş ve maksimum adsorpsiyon 2 saatten sonra meydana gelmiş. BiOBr-Mt üzerine RhB'nin adsorpsiyonunun saf BiOBr'ye göre daha etkili olduğu görülmüş. Adsorpsiyon en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle belirtilmiş. Adsorpsiyon davranışları Freundlich ve Langmuir eşitlikleriyle ifade edilmiş (Xu ve diğerleri, 2014).

Sulu çözeltiden bazik Rodamin B (RhB) boyasının giderimi için kalsinasyon ve kimyasal aktivasyonla kozalağın optimum koşulları araştırılmış. Temas süresinin artmasıyla adsorplanan RhB miktarı artmış. Denge süresi yaklaşık 330 dakika olarak bulunmuş. Maksimum adsorpsiyon 300°C kalsinasyon sıcaklığı için 270 dakika olarak bulunmuş. Kimyasal aktivasyon işleminde asidik işlemin daha etkili olduğu görülmüş. Ayrıca HNO_3 aktivasyonunun diğerlerinden daha etkili olduğu belirlenmiş. Denge süresi HNO_3 ile işlem gören kozalak için 150 dakika olarak bulunmuş. Asidik işlemin kalsinasyon işleminden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmış. Boya giderim yüzdesi ham halde % 88'den kalsinasyondan sonra % 94,82'ye asitle aktifleştirme işleminden sonra % 98,72'ye artmış, denge süresi sırasıyla 150 dakika, 90 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiş. Maksimum boya giderimi 500°C 'de 4,5 saat süre kalsine edilmiş ve emdirme oranı 20 olan 2 mol/L HNO_3 ile aktifleştirilen kozalakta elde edilmiş. Kinetik verileri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Boyd modelleriyle çalışılmış ve

adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden modele uyduğu bulunmuş (Zamouche ve diğerleri, 2014).

Doğal ponza ve Fe kaplı ponza ile sulu çözeltiden Asit-Turuncu 7 boyasının giderimi araştırılmış. Dengeye ulaşma süresi doğal ponza ve Fe kaplı ponza için sırasıyla 80 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiş. pH'ın artmasıyla boya giderimi artmış. Maksimum boya giderimi Fe kaplı ponza için pH=9'da; doğal ponza için pH=7'de gözlemlenmiş. Her iki adsorban için deneysel verilerin Freundlich izotermiyle uyumlu olduğu görülmüş. Doğal ponza ve Fe kaplı ponza için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 15,56 ve 27,68 mg/g olarak bulunmuş. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiş (Heibati ve diğerleri, 2015).

Pirinç kabuğu atıklarından hazırlanan aktif karbon ile atık sulardan boyaların giderimi incelenmiş. Metilen Mavisi, Nötral Kırmızı ve Metil Turuncu boyalarının adsorpsiyonuna temas süresi, başlangıç boya derişimi (50–450 mg/L), pH (3–11) ve sıcaklığın (30–70°C) etkisi araştırılmış. Kinetik çalışmalar, boyaların adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu ortaya koymuş. Ayrıca aktif karbonun sulu çözeltilerden boyaların gideriminde etkili olduğu belirlenmiş (Li ve diğerleri, 2016).

Katyonik boya olan Malahit Yeşili ve Kristal Viyolenin sulu çözeltilerden giderimi için ponzanın adsorpsiyon potansiyeli incelenmiş. Malahit Yeşili ve Kristal Viyole için boya giderim verimi adsorban miktarının 5 g/L'ten 30 g/L'ye artmasıyla sırasıyla; % 29,90'dan % 86,68'e ve % 31,62'den % 74,84'e artmıştır. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Malahit Yeşili ve Kristal Viyole için sırasıyla 22,57 ve 6,99 mg/g olarak hesaplanmış. Her iki boya için kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiş. Ponzanın atık sulardan boya giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Shayesteh ve diğerleri, 2016).

Tropik bir ot olan Argemone Mexicana (AM) tohumlarının, toksik bir ksantan tekstil boyası olan Rodamin B'nin (RhB) atık sudan giderimi için performansı araştırılmış. Adsorpsiyona pH, adsorban miktarı, partikül büyüklüğü, temas süresi ve boya derişimi gibi parametrelerin etkileri incelenmiş. 0,06 g adsorban ile yaklaşık % 80 oranında giderim sağlanmış (Khamparia ve Jaspal, 2016).

Karbon kserojeller sentezlenrek Rodamin B giderimine etkileri araştırılmış. Rodamin B giderimi için en etkili adsorbanın, amin grupları ve bakır (II) klorür ile aktifleştirilmiş numune olduğu belirlenmiş. Sıcaklıktaki artış ile karbon kserojellerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve bazik ortamın adsorpsiyona katkı sağladığı bulunmuş. Rodamin B'nin gideriminin kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik bir işlem olduğu sonucuna varılmış (Ptaszkowska-Koniarz ve diğerleri, 2018).

Boyaların sulu çözeltilerden ucuz ve etkili bir şekilde giderimi için biyosorbent olarak atık muz kabuğu kullanılmış. Muz kabuğu tozu üzerine Rodamin B adsorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi, 30 mL boya çözeltisi ve 60 dakika boyunca 0,04-0,5 g aralığında gözlemlenmiş. Rodamin B'nin maksimum giderimi % 81,07 olarak hesaplanmış. Boyaların sulu ortamdan etkin bir şekilde giderimi için kolay elde edilebilir, çevre dostu ve ucuz biyosorbent kullanımı gösterilmiştir (Singh ve diğerleri, 2018).

Pozitif yüklü yüzeyiyle anodik gözenekli alümina (APA)'yı RhB - SDS (sodyum dodesil sülfat) çözeltilerine batırarak RhB'yi, APA yüzeyine başarıyla adsorbe etmişlerdir (Yamaguchi ve diğerleri, 2018).

MoS₂ üzerine Rodamin B (RhB)'nin adsorpsiyon kapasitesi ve morfolojisinde S kaynağının etkisi araştırılmış. CH₄N₂S ile hazırlanan MoS₂'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuş. MoS₂-CH₄N₂S'in atık sudaki boyaların giderilmesi için umut verici bir malzeme olarak kullanılabileceği belirtilmiş (Li ve diğerleri, 2019).

Adsorban olarak EDTA ve kitosan ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik grafen (CS-EDTA-mGO) nanobiyokompoziti sentezlenmiş ve Rodamin B'nin (RhB) adsorpsiyonuna etkisi araştırılmış. RhB adsorpsiyonu için sentezlenen nanobiyokompozitin, adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirlemek için çalışmalar yapılmış (Luo ve Zhang, 2019).

Heteroatom katkılı gözenekli karbonlar, atık su arıtımı için umut verici adsorbanlar olarak önerilmiş. Başlangıç maddesi olarak bimetalik zeolitik imidazolat yapıları (ZIF'ler) ve 900°C'de doğrudan karbonizasyon ile yardımcı karbon/azot kaynağı olarak polivinil pirolidon (PVP) kullanılarak azot bakımından zenginleştirilmiş bir manyetik gözenekli karbon hazırlanmış ve Rodamin B'nin (RhB) sulu çözeltiden giderimi için kullanılmış. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 137,1 mg/g bulunmuş (Zhang ve diğerleri, 2019).

Rodamin B boyası ve Pb^{+2} iyonlarının sulu çözeltiden giderimi için sentezlenmiş hibrit iyon değiştiricisinin kapasitesi araştırılmış. Adsorban miktarı, pH, iyon gücü, temas süresi ve derişim gibi farklı parametrelerin Rodamin B boyası ve kurşun iyonlarının giderimi üzerindeki etkileri incelenmiş. Langmuir modelinin deneysel verilere en iyi uyumu gösterdiği belirlenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi $20^{\circ}C$ ve $50^{\circ}C$ 'deki sıcaklıklarda kurşun iyonları için sırasıyla 82,3 ve 182,7 mg/g; Rodamin B için sırasıyla 76,4 ve 156,8 mg/g olarak bulunmuş. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin iyon değiştirici kinetiğini Rodamin B ve kurşun iyonları için doğru bir şekilde ifade ettiği tespit edilmiş (Saruchi ve Kumar, 2019).

H_2SO_4 ile kimyasal olarak aktifleştirilen badem kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile Rodamin B boyasının sudan giderimi çalışılmış. Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH değeri, başlangıçtaki çözünmüş madde derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkileri araştırılmış. Adsorpsiyon işleminin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu görülmüş. Maksimum Rodamin B giderimi pH=11'de (% 70) elde edilmiş. Adsorpsiyon deney sonuçlarından, Rodamin B adsorpsiyonunun Langmuir izotermiyle daha iyi tanımlanabileceği sonucuna ulaşılmış (Abdolrahimi ve Tadjarodi, 2019).

Adsorban olarak atık su arıtma tesisinden temin edilen arıtma çamurunun süperkritik şartlarda işletilmesinden oluşan katı ürün ile Astrazon Black MBL azo boyasının renk giderim verimi araştırılmış. Elde edilen sonuçların optimizasyonu için Taguchi metodu kullanılmış. Renk giderim verimi % 98,4- % 99,6 aralığında bulunmuş (Adar, 2021).

İndirgenmiş grafen oksit-nikel nanokompoziti (RGO-Ni) sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden Rodamin B boyasının giderimi için kullanılmış. Sentezlenen adsorban literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırılmış ve bu çalışmada kullanılan RGO-Ni nanokompozitinin belirli bir adsorpsiyon kapasitesi için polimerik, doğal ve sentetik biyoadsorbanlardan daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiş (Jinendra ve diğerleri, 2021).

Düşük maliyetli ve çevre dostu kükürt katkılı Tapyoka kabuğu aktif karbonu ile atık sulardan Malahit Yeşili ve Rodamin B boyalarının adsorpsiyon verimi araştırılmış. İzoterm verileri kükürt katkılı aktif karbonun Malahit Yeşili ve Rodamin B boyalarının gideriminde sırasıyla 30,18 mg/g ve 33,10 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyona pH yaklaşık 8'de ve 120 dakika temas süresinde ulaşılmış.

Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiş. Deneysel izoterm verilerinin Langmuir izotermiyle uyum sağladığı bulunmuş (Vigneshwaran ve diğerleri, 2021).

Kesikli sistemde Rodamin B (RhB) giderimi için nar kabuğunun adsorpsiyon potansiyeli araştırılmış. Adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/L'lik başlangıç boya derişiminde 30,47 mg/g'a yakın bulunmuş ve yaklaşık 120 dakikada dengeye ulaştığı tespit edilmiş. Adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden modelin kinetik verilerine daha iyi uyum sağladığı sonucuna varılmış (Ghibate ve diğerleri, 2021).

Düzenli mezogözenekli silika malzeme (KIT-6) ve onun mezogözenekli karbon kopyası (CMK-8), sulu çözeltiden Rodamin B boyasının gideriminde kullanılmış. Karbon malzemenin giderim veriminin silika malzemeye göre çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiş (Silva ve diğerleri, 2021).

C@TiO₂ çekirdek-kabuk adsorbanları başarıyla hazırlanmış ve Rodamin B (RhB) giderimi için farklı koşullarda adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş. C@TiO₂ üzerine RhB adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 298 mg/g olarak bulunmuş (Li ve diğerleri, 2021).

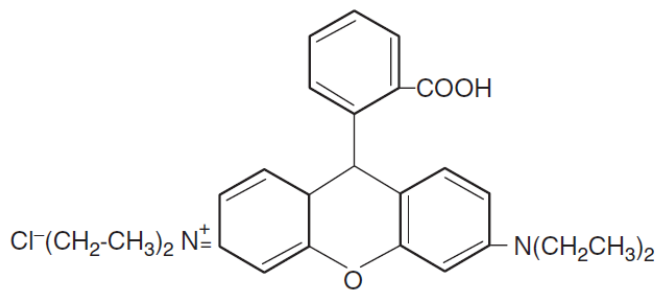
4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında düşük maliyetli adsorban olarak ham çam kozalağı, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve piroliz işlemi uygulanması ile elde edilen çam kozalağı aktif karbonu kullanılarak sulu çözeltilerden katyonik boya Rodamin B'nin giderimi amaçlanmıştır. Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH, temas süresi, başlangıç boya derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve farklı aktivasyon işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla çeşitli izoterm ve kinetik model çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), adsorpsiyon ısısı (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi farklı termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.

4.2. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan Rodamin B boyası, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Adsorban olarak Ankara ilinin Yapracık bölgesinden toplanan çam kozalağı kullanılmıştır. Rodamin B boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri sırasıyla, Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Rodamin B boyasının kimyasal yapısı (Jain ve diğerleri, 2007)

Çizelge 4.1. Rodamin B boyasının özellikleri (Zamouche ve diğerleri, 2014)

Özellikler	Rodamin B
Kimyasal formül	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Molekül ağırlığı	479,01 g/mol
Türü	Bazık boya
Kimyasal sınıfı	Ksantan
Çözünürlük	Suda çözünebilir
Dalga boyu	554 nm

4.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Yöntem

4.3.1. Adsorbanların hazırlanması

Deneyde adsorban olarak kullanılan çam kozalağı Ankara ilinin Yapracık bölgesinden toplanmıştır. Adsorban (çam kozalağı) kirliliklerden uzaklaştırmak için saf suyla birkaç defa yıkanmış, nemi ve diğer uçucu yabancı maddeleri uzaklaştırmak için 110°C’de etüvde 12 saat kurutulmuştur. Kurutulan çam kozalakları deney öncesi boyutu küçültülerek öğütülmüş malzeme haline getirilmiş ve partikül boyutu elek analiziyle 355-710 µm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çam kozalağına kimyasal aktivasyon işlemi uygulanması

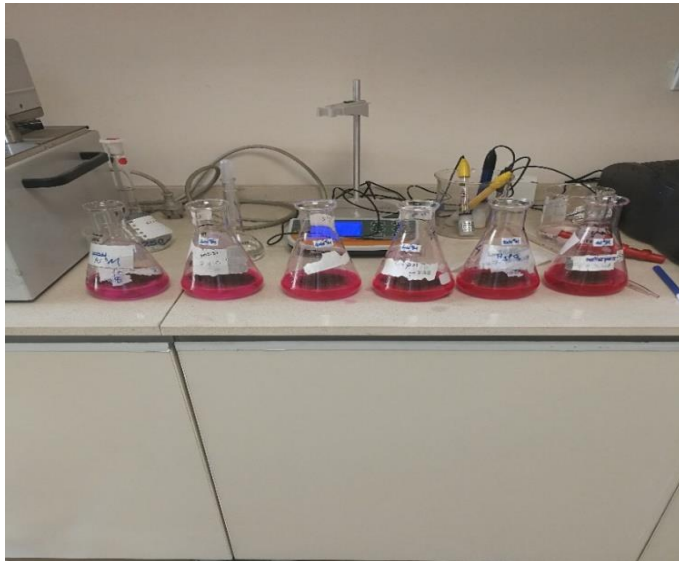
Adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla çam kozalağına HNO_3 , NaOH ve KOH ile aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon işleminde çam kozalağı 1 M HNO_3 , 1 M NaOH ve 1 M KOH çözeltisinde 24 saat bekletilmiş ve süzildükten sonra birkaç defa distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan numune 110°C’de etüvde 12 saat kurutularak adsorpsiyon işlemine geçilmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin etkilerinin incelenmesi için yapılan deneylerde HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı kullanılmıştır.

Çam kozalağının pirolizi ile aktif karbonun hazırlanması

Çam kozalağı aktif karbonunun piroliz işlemi, 600 cm³ hacime sahip elektrikle ısıtılan sabit yatak piroliz reaktöründe, 20 g numune kullanılarak, 400-700°C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında inert azot gazı akış hızı 100 mL/dakika ve ısıtma hızı ise 10°C/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktör sıcaklığı, reaktörün içine fırının tepesinden yerleştirilen ısı çifti ile kontrol edilmiştir. Reaktör sıcaklığı istenen değere ulaştıktan sonra 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulan numuneler karbonize edilmiş ve böylece piroliz işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanını, morfolojik özelliklerini ve kimyasal özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ ve H₂SO₄ gibi 4 farklı indirgeyici/yükseltgeyici kimyasal ajan yardımıyla yüzey özellikleri iyileştirilen aktif karbon, Rodamin B'nin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır.

4.3.2. Çözeltilerin hazırlanması

1x10⁻⁴ M stok çözelti Sigma-Aldrich firmasından temin edilen Rodamin B boyasından hazırlanmıştır. Derişimleri 1x10⁻⁵ M, 2x10⁻⁵ M, 4x10⁻⁵ M, 6x10⁻⁵ M, 8x10⁻⁵ M olan boya çözeltileri 1x10⁻⁴ M'lık stok çözeltiden gerekli oranlarda seyreltme yapılarak hazırlanmıştır (Resim 4.1). pH ayarlamaları PL 700AL marka pH metre ile 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.



Resim 4.1. Hazırlanan Rodamin B boya çözeltileri

4.3.3. Adsorpsiyon deneyleri

Sulu çözeltilerden çam kozalağı ile Rodamin B boyasının giderimi kesikli yöntem kullanılarak çalışılmıştır. Boya giderimi 250 mL'lik erlenlerde 100 mL çözelti hacminde, 25°C sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda (Memmert wnb 22) gerçekleştirilmiştir (Resim 4.2). Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan her bir 250 mL'lik erlene 1 g adsorban, 1×10^{-5} M- 1×10^{-4} M aralığında değişen farklı derişimlerde 100'er mL boya çözeltisi eklenmiştir. Sıcaklık, başlangıç boya derişimi, adsorban miktarı, pH ve temas süresi gibi parametreler değiştirilerek bu parametrelerin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. 15 dakikalık zaman aralıklarında çözeltilerden örnekler alınarak UV-vis spektrometreyle (Lovibond PC Spectro) 554 nm dalga boyunda absorbansları ölçülerek EK-1' de verilen kalibrasyon grafiği yardımıyla derişimleri belirlenmiş ve adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır.



Resim 4.2. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü çalkalamalı su banyosu

5. TARTIŞMA

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde pH, başlangıç boya derişimi, temas süresi, adsorban miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar yardımıyla birim kütledeki adsorban başına adsorplanan boya kütlesi Eşitlik 5.1'den hesaplanarak, % adsorpsiyon verimlerine geçilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V_t}{W} \quad (5.1)$$

Burada, C_o ve C_t başlangıç ve t anında sıvı fazdaki boya derişimini (mg/L), q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg boya/g katı), V_t : t anındaki çözelti hacmini (L), W: adsorban miktarını (g) göstermektedir (Vijayakumar ve diğerleri, 2012).

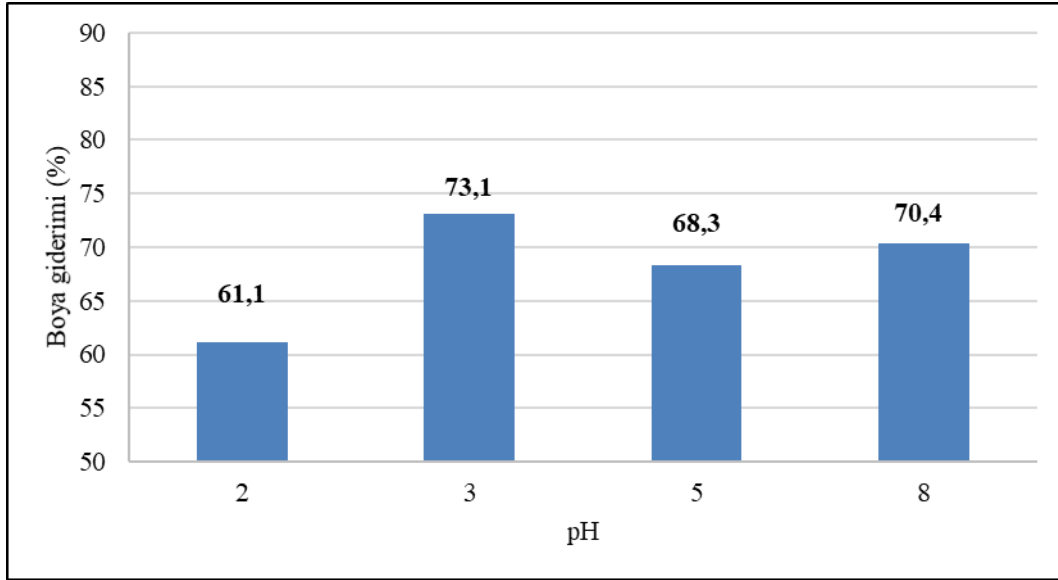
% Boya giderimi değerleri aşağıda Eşitlik 5.2'de verildiği şekilde hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Boya giderimi} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (5.2)$$

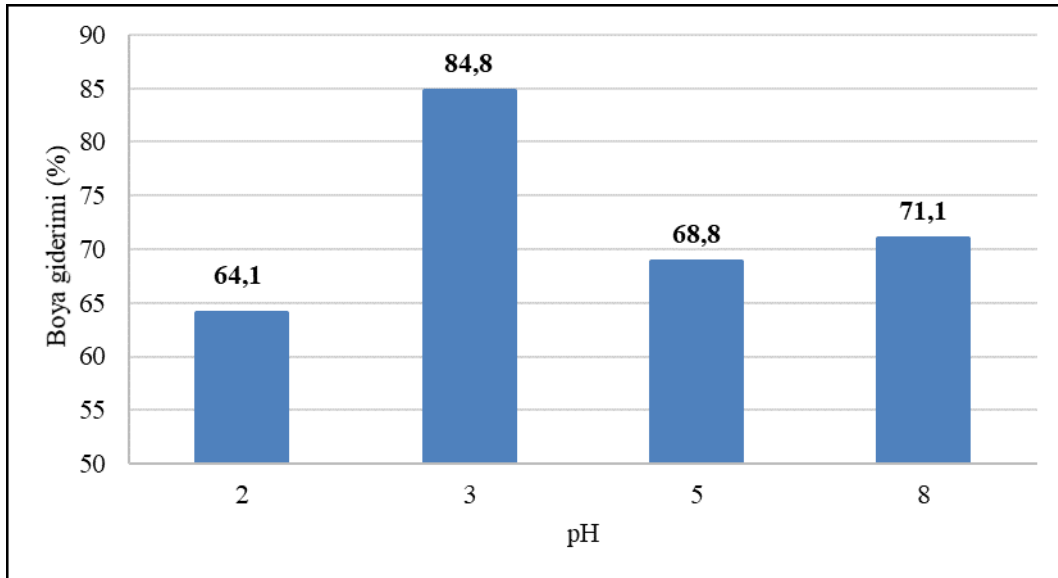
5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.1. pH'ın etkisi

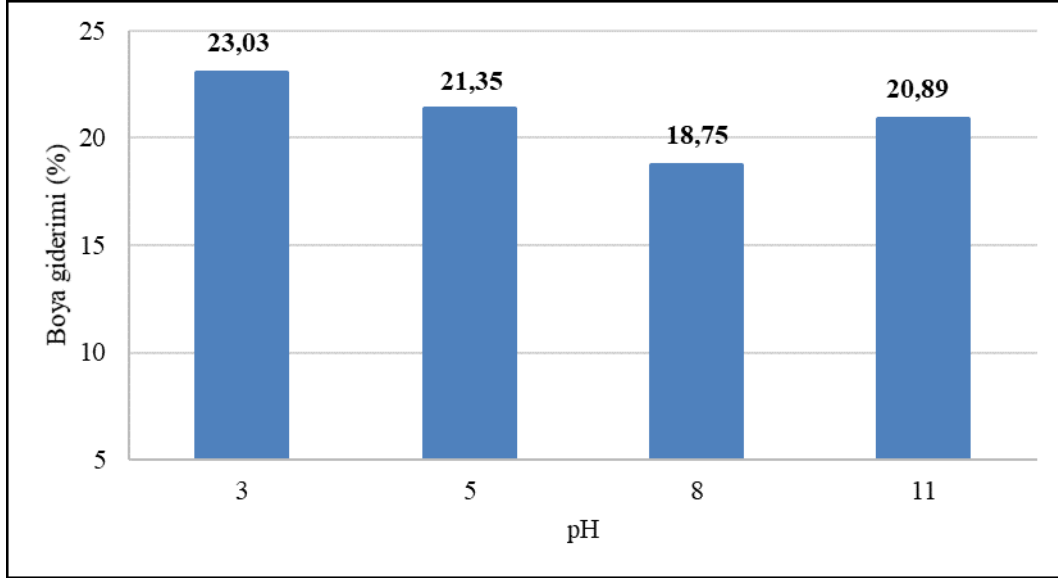
Ham çam kozalağı, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile sulu çözeltiden Rodamin B boyasının giderimine pH'ın etkisi sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.1. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)



Şekil 5.2. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)



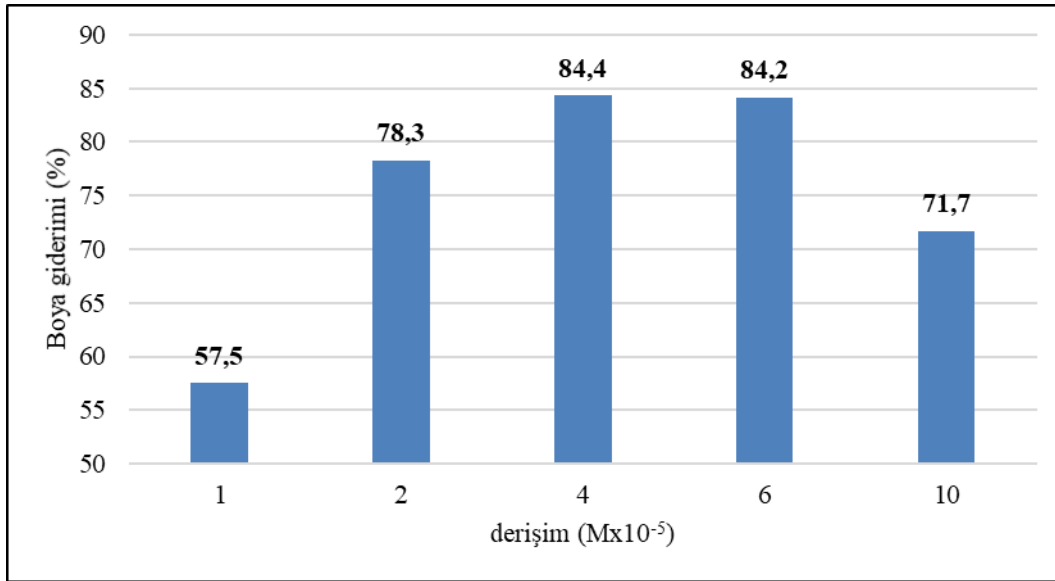
Şekil 5.3. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 100 mL boya çözeltisi)

Katyonik bir boya olan Rodamin B sulu çözeltide pozitif yüklü iyonları şeklinde bulunduğundan yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin artması beklenirken maksimum boya giderimi pH=3'te (ham çam kozalağı için % 73,1; HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için % 84,8 ve çam kozalağı aktif karbonu için % 23,03) elde edilmiştir. Bulunan sonucun, Zamouche ve Hamdaoui (2012b)'nin yaptığı çalışmanın sonucu ile benzer olduğu görülmüştür. pH=2'de, adsorpsiyon yüzeyine tutunan H^+ iyonları ve Rodamin B boya molekülleri arasındaki rekabet nedeniyle adsorpsiyon düşüktür. Bu pH'ta, adsorban yüzeyi pozitif olarak yüklenmiştir. Bu durum adsorban yüzeyi ile Rodamin B katyonları arasında elektrostatik itmeye neden olmaktadır. pH=5-8 aralığında boya giderim yüzdesi neredeyse sabit kalmaktadır. Bu pH aralığında adsorban yüzeyi negatif olarak yüklenmiştir ve Rodamin B zwitteriyonik formdadır. Ding ve diğerleri (2014), pirinç kabuğundan elde ettikleri aktif karbonla Rodamin B boyasının adsorpsiyonunda, 3'ten daha yüksek pH değerlerinde, Rodamin B'nin zwitteriyonik formundan dolayı daha büyük bir moleküler yapı oluşturduğunu belirtmişlerdir. Düşük pH'larda Rodamin B iyonları kozalağın gözenekli yapısına kolayca girebilir. Fakat yüksek pH'larda Rodamin B boyasının zwitteriyonik formu nedeniyle adsorban yüzeyindeki gözeneklere difüzyon zorlaşır ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olur. Zwitteriyonik formun daha büyük moleküler yapıya sahip olması, monomerlerin karboksil ve ksantan grupları arasında güçlü elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır (Zamouche ve Hamdaoui, 2012b; Thakur ve Kaur, 2016). Adsorpsiyonun etkinliği

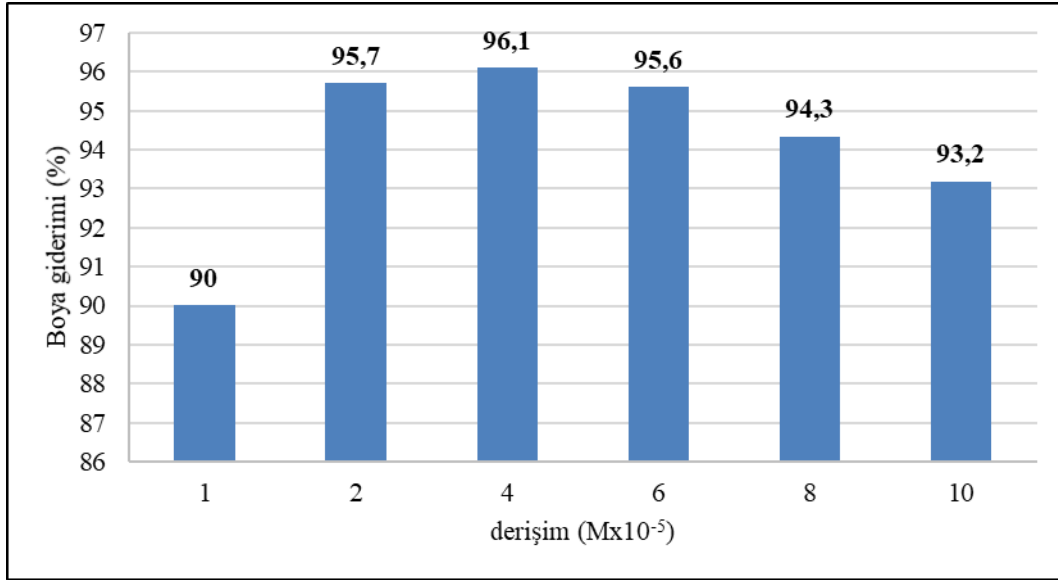
çözeltinin pH'ına bağlıdır, çünkü pH'daki değişiklik, adsorptif molekülün iyonizasyon derecesinde ve adsorbanın yüzey özelliklerinde değişikliğe yol açar (Foo ve Hameed, 2010a; Yagub ve diğerleri, 2014b). Genel olarak, ilk pH değeri, adsorban yüzeyi ve boya kimyasındaki değişikliklerle bağlantılı olarak boyaların giderim oranını artırabilir veya azaltabilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları oldukça güçlü bir şekilde adsorbe edilir, böylece adsorbanın aktif bölgelerinde fonksiyonel grupların ayrışması yoluyla adsorpsiyon sürecini etkiler, reaksiyon kinetiğinde ve denge özelliklerinde bir kaymaya yol açar (Foo ve Hameed, 2010a).

5.1.2. Başlangıç boya derişiminin etkisi

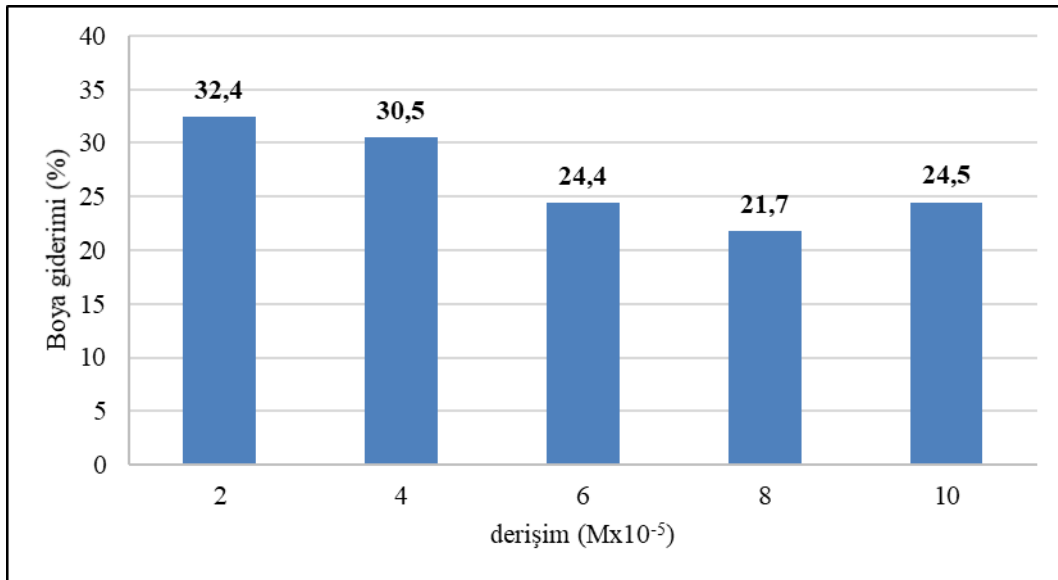
Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 ham çam kozalağı, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna farklı başlangıç boya derişimlerinin etkisini gösterir.



Şekil 5.4. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μ m, 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, 100 mL boya çözeltisi)



Şekil 5.5. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μ m, 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, 100 mL boya çözeltisi)



Şekil 5.6. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (355-710 μ m, 1g adsorban, pH=3, T=25°C, 100 mL boya çözeltisi)

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de görüldüğü gibi boya derişimi 1×10^{-5} M’den 1×10^{-4} M’a arttığında boya giderim verimi ham çam kozalağı ve HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için sırasıyla % 57,5’ten % 71,7’ye; % 90’dan % 93,2’ye yükselmiştir. Boya giderim verimindeki artış, başlangıç boya derişimine bağlı olarak itici güçteki artıştan kaynaklanmaktadır. Çünkü kütle transferi yürütücü kuvveti arttıkça boya giderimine karşı direnç azalır (Zamouche ve Hamdaoui, 2012a). Samarghandi ve diğerleri (2013)

çalışmasında Asit Siyah 1 boyasının asitle işlem görmüş ponza taşı ile gideriminde daha yüksek derişimlerde itici güçteki artış nedeniyle boya giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. Bulunan sonuç Zamouche ve Hamdaoui (2012a) ve Samarghandi ve diğerlerinin (2013) yaptıkları çalışma ile uyumludur. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te 4×10^{-5} M derişim değerinden sonra giderim veriminin biraz düşmesinin nedeni, adsorban yüzeyindeki sınırlı sayıda boş aktif bölge ile boya moleküllerinin etkileşiminin azalmasından kaynaklanmaktadır (Khan ve diğerleri, 2011). Adsorpsiyon, başlangıç boya derişiminden oldukça etkilenir. Başlangıç boya derişimi, sulu çözelti ve katı fazlar arasındaki boya moleküllerinin kütle transfer dirençlerini azaltmak için önemli bir itici güç sağlar. Bu nedenle, daha yüksek bir başlangıç boya derişimi, adsorpsiyon sürecini geliştirir (Foo ve Hameed, 2010a). Başlangıç boya derişiminin etkisi, boya derişimi ile adsorban yüzeyindeki mevcut alanlar arasındaki ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğundan kaynaklanabilecek başlangıç boya derişimindeki artışla boya giderim yüzdesi azalır. Diğer taraftan, başlangıç boya derişimindeki artış, yüksek boya derişiminde kütle transferi için yüksek itici güç nedeniyle adsorbanın kapasitesinde bir artışa neden olacaktır (Yagub ve diğerleri, 2014b).

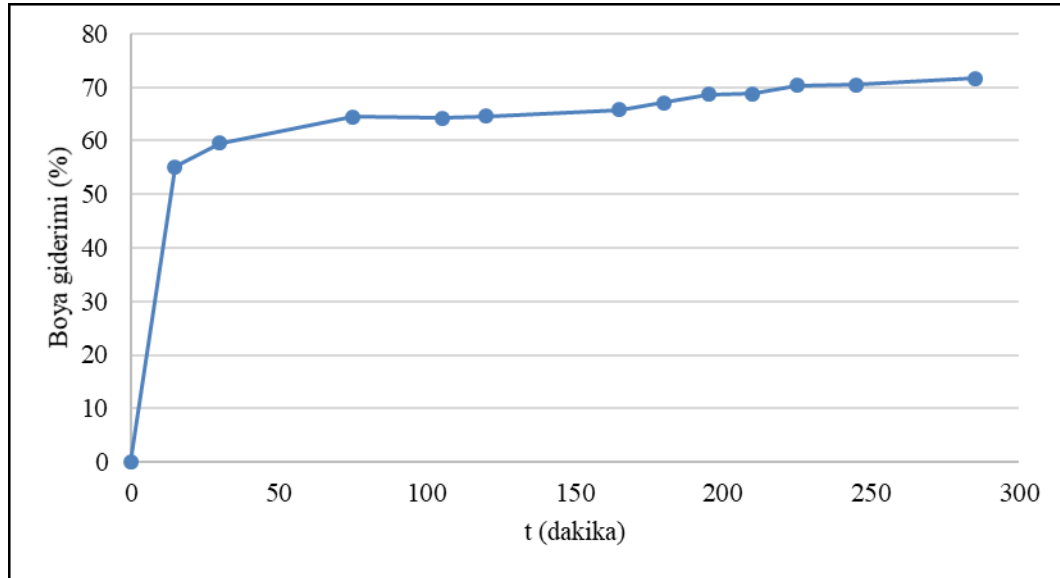
Şekil 5.6'da çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi incelendiğinde, boya derişimi 2×10^{-5} M'dan 1×10^{-4} M'a yükseldiğinde boya giderimi % 32,4'ten % 24,5'e düşmüştür. Boya derişimindeki artışa bağlı olarak boya giderim yüzdesinin azalmasının adsorbanın, belli bir boya derişiminde doygun hale gelen sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mahmoodi ve diğerleri (2011) çalışmasında kozalakla atık sulardan tekstil boyaalarının adsorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin artmasıyla, boya giderimi için adsorban üzerindeki aktif bölgelerin azaldığı ve bu nedenle boya giderim veriminin düştüğü sonucuna ulaşmışlardır. Khan ve diğerlerinin (2011) asitle aktifleştirilmiş mango yaprağı tozu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmasında daha yüksek boya derişimlerinde adsorban üzerindeki mevcut alanların sınırlı hale gelmesinden dolayı giderim yüzdesinin azaldığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla Khan ve diğerleri (2011) ve Mahmoodi ve diğerleri (2011)'nin yaptığı çalışma ile bu çalışma benzer sonuçlar göstermektedir.

Ham çam kozalağı, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu adsorbanlarının Rodamin B adsorpsiyonuna etkisini incelemek için yürütülen deneylerden

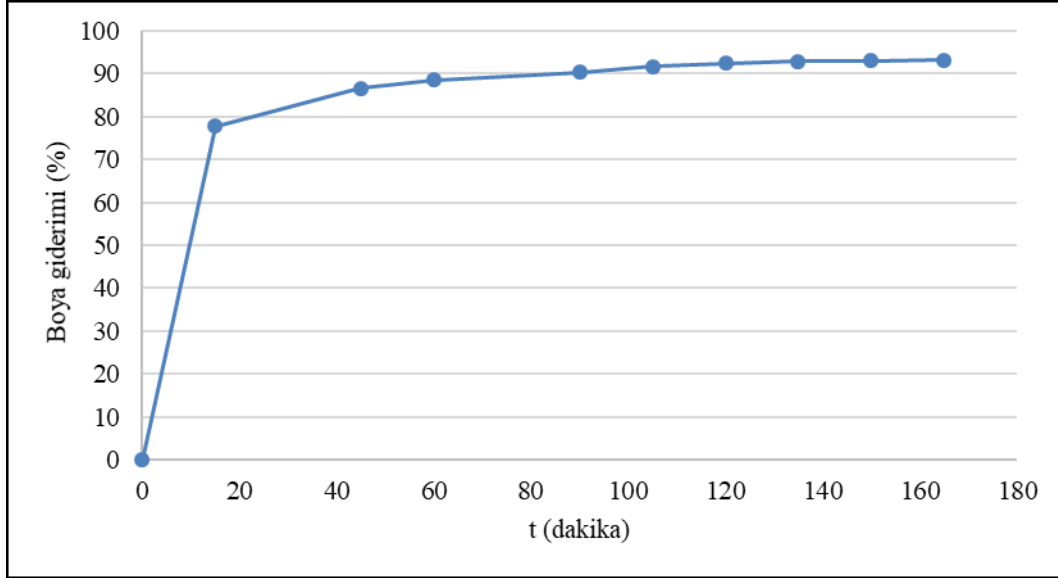
elde edilen veriler ve % boya giderim değerleri EK-2 'de Çizelge 2.1, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.6'da verilmiştir. En yüksek boya giderim verimine HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile ulaşılmıştır ($T=25^\circ\text{C}$ 'de, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M için % 93,2). Asidik işlem adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Çam kozalağı aktif karbonunun yüksek sıcaklıkla organik yapısının bozulduğu bu nedenle boya gideriminin azaldığı düşünülmektedir.

5.1.3. Temas süresinin etkisi

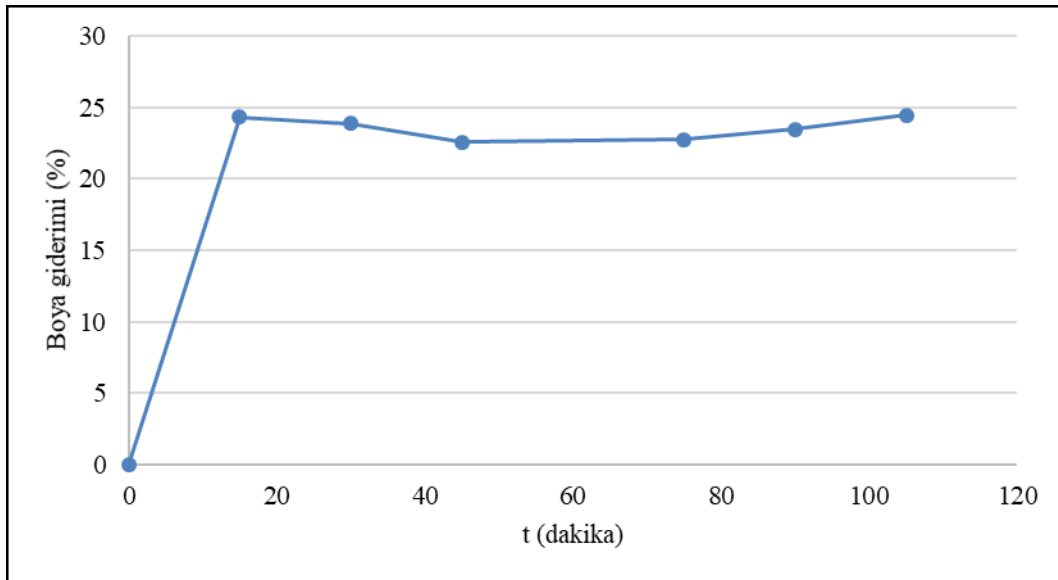
Ham çam kozalağı, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Ham çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)



Şekil 5.8. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, C₀=1x10⁻⁴ M, 100 mL boya çözeltisi)



Şekil 5.9. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, C₀=1x10⁻⁴ M, 100 mL boya çözeltisi)

Ham çam kozalağı ve HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B adsorpsiyonu için optimum süre sırasıyla 210 dakika ve 60 dakika olarak bulunmuştur (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8). Temas süresinin artmasıyla boya giderimi artmış ve bir süre sonra çözeltiden artık boya gideriminin olmadığı sabit bir değere ulaşmıştır. Bu noktada adsorban üzerine adsorplanan boya miktarı adsorbandan desorplanan boya miktarıyla dinamik denge

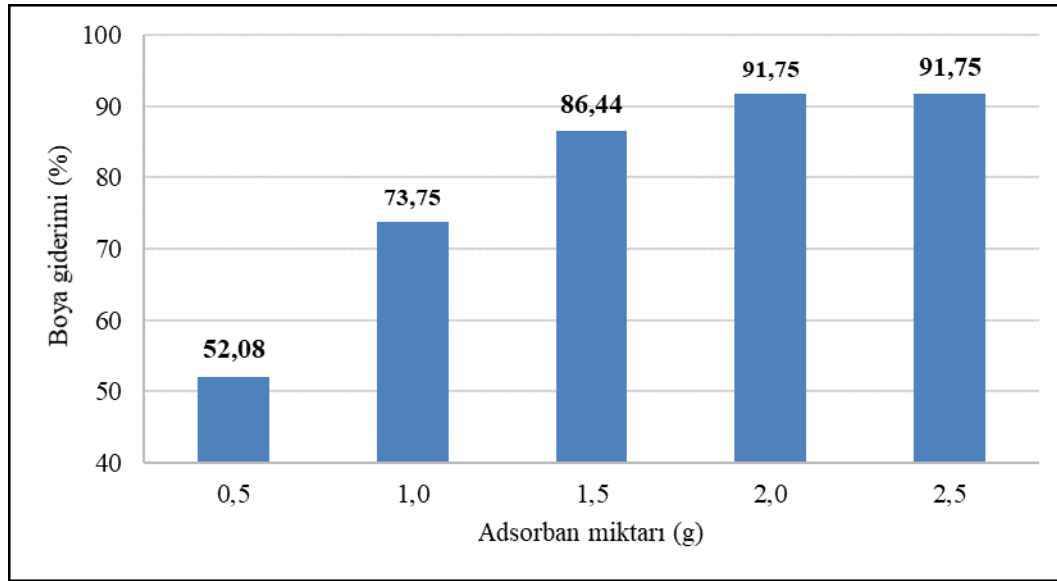
halindedir. Denge zamanında adsorplanan boya miktarı belirli koşullar altında adsorbanın maksimum boya adsorplama kapasitesini gösterir (Zamouche ve diğerleri, 2014). Şekillerden de görüldüğü gibi, başlangıçta meydana gelen hızlı adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde Rodamin B boya molekülleri için mevcut olan çok sayıda aktif tutunma bölgesinden kaynaklanabilir ve RhB boya molekülleriyle çam kozalağı arasında güçlü bir bağ olduğunu gösterir. Maksimum adsorpsiyon hızı, başlangıçta adsorbanın boş gözeneklerinden kaynaklanır. Khan ve diğerleri (2011)'nin asitle aktifleştirilmiş mango yaprağı tozu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında ilk aşamalarda adsorpsiyon için çok sayıda yüzey bölgesinin mevcut olduğunu ve bir süre sonra, katı ve yığın fazların RB molekülleri arasındaki itme nedeniyle kalan yüzey bölgelerinde tutunmanın zor olduğunu belirtmişlerdir. Jinendra ve diğerleri (2021), grafen oksit-nikel nanokompoziti ile sulu çözeltilerden Rodamin B boyasının giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmalarında özellikle deneyin sonuna doğru azalan adsorpsiyonun, dengenin tamamlanmasından sonra boyanın adsorpsiyonu için aktif bölgelerin olmamasından kaynaklı olduğunu açıklamışlardır. Khan ve diğerleri (2012), kaolinitle Rodamin B boyasının (RhB) adsorpsiyonunda zaman geçtikçe adsorpsiyon hızının yavaşlamasının nedenini adsorbanın boş bölgelerinin azalması ve mevcut adsorplayıcı alanların doygunluğuna bağlamışlardır. Dolayısıyla bulunan sonuçların literatürdeki benzer çalışmalarla tutarlı olduğu görülmüştür (Jinendra ve diğerleri, 2021; Khan ve diğerleri, 2011; Khan ve diğerleri, 2012). Adsorpsiyon etkisinin oluşabilmesi için adsorban ve adsorbe edilen maddenin belirli bir süre temas etmesi gerekir (Kılıç ve Janabi, 2017)

Şekil 5.9'da çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının giderimine temas süresinin etkisinin incelenmesinde, boya giderim yüzdesinin adsorpsiyon işleminin başladığı ilk 15 dakika içerisinde hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Ancak zamanla dengeye yaklaştıkça boya molekülleri ile adsorban arasındaki etkileşim azalmıştır. 15. dakikadan sonra temas süresinin artması ile boya giderme verimi sadece % 24,3'ten % 24,5'e yükselmiştir. Bu beklenen bir durumdur, adsorban yüzeyindeki aktif alanlar doygunluğa ulaştıkça yani denge durumuna yaklaşıldıkça katı ve yığın fazlardaki Rodamin B molekülleri arasında itme kuvveti meydana gelmektedir. Bu nedenle geri kalan az sayıdaki aktif bağlanma alanlarına boyanın tutunması da giderek zorlaşmaktadır (Khan ve diğerleri, 2011, Lemraski ve Sharafinia, 2016). Temas süresinin artmasıyla Rodamin B'nin uzaklaştırma verimi artmıştır ve yaklaşık 30 dakika içinde dengeye ulaşılmıştır. Changmai ve diğerleri (2018) havuç, domates ve PET atığı kullanılarak hazırladıkları bir kompozit

adsorbanla Co(II) adsorpsiyonunda başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli aktif boş alanların fazla oluşunun, adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine neden olduğunu tespit etmişlerdir. Vijayakumar ve diğerleri (2012), perlit ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında boya gideriminin ilk dakikalarda hızlı bir şekilde gerçekleştiğini, daha sonra daha yavaş bir hızda ilerlediğini ve sonunda adsorbe edilen boya miktarının ihmal edilebilir olduğu bir dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bulunan sonuç literatürdeki benzer çalışmalara uymaktadır (Changmai ve diğerleri, 2018; Vijayakumar ve diğerleri, 2012).

5.1.4. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının Rodamin B (RhB) boyasının adsorpsiyonuna etkisi, diğer parametreler sabit tutularak 0,5-2,5 g aralığında incelenmiştir. Şekil 5.10, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini göstermektedir.



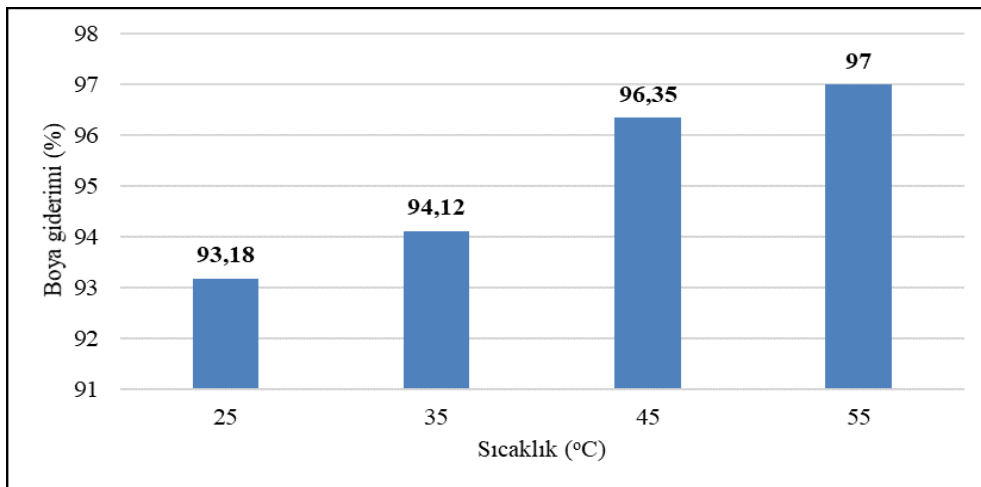
Şekil 5.10. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=25°C, C₀=1x10⁻⁴ M, 100 mL boya çözeltisi)

Şekil 5.10'dan da görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça boya giderimi artmıştır. Adsorban miktarının artması ile boya giderimindeki artışın, adsorpsiyon için adsorbanın daha fazla aktif yüzey alanlarının mevcudiyetinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Adsorban miktarı, adsorbanın kapasitesini belirlemek için önemli bir parametredir. Genel

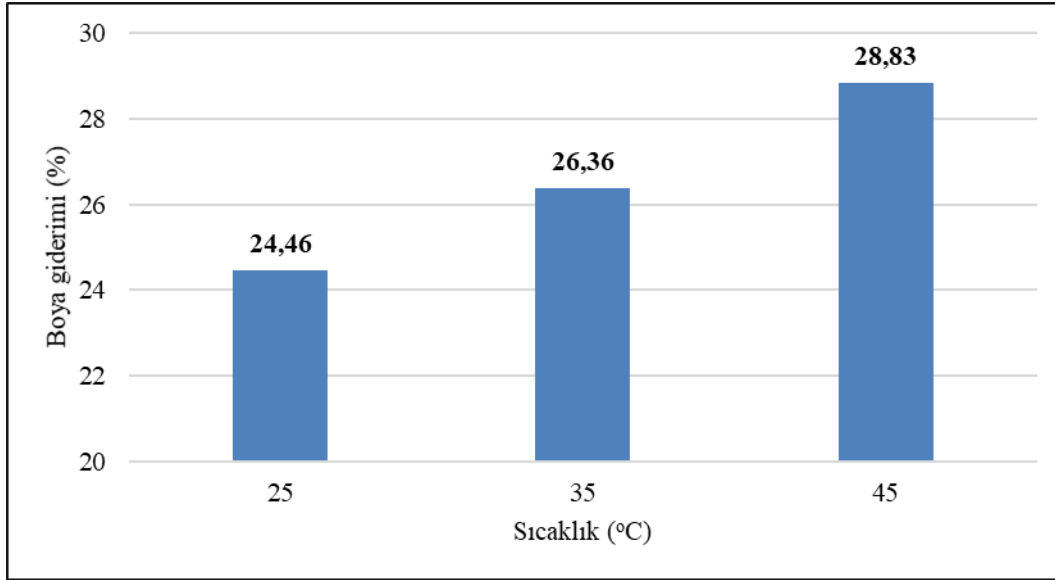
olarak, adsorban miktarının artması ile boya giderim yüzdesi artar (Yagub ve diğerleri, 2014b). Mahmoodi ve diğerleri (2011), çalışmasında Asit Siyah 26, Asit Yeşil 25 ve Asit Mavi 7 boyalarının çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda belirli bir adsorban kütlesinin yalnızca sabit miktarda adsorbatı adsorbe edebildiğini bu nedenle adsorbat çözeltisinin başlangıç miktarının çok önemli olduğunu belirtmişlerdir. Shah ve diğerleri (2013) ceviz kabuklarını kullanarak sulu çözeltilerden Rodamin B (RB) boyasının adsorpsiyonunda başlangıçta, adsorbanın yüzeyindeki çok sayıda adsorpsiyon bölgesi nedeniyle boya gideriminin yüksek olduğunu, ancak bu alanların doygun hale geldikçe sabit bir değere ulaştığını ifade etmişlerdir. Elde edilen sonucun literatürdeki sonuçlarla tutarlı olduğu görülmüştür (Mahmoodi ve diğerleri, 2011; Shah ve diğerleri, 2013),

5.1.5. Sıcaklığın etkisi

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonu çalışmaları 4 farklı sıcaklıkta (25°C-55°C) gerçekleştirilmiştir ve elde edilen boya giderim verimleri Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için, 3 farklı sıcaklıkta (25°C-45°C) çalışılmıştır ve elde edilen boya giderim verimi değerleri Şekil 5.12’de gösterilmiştir. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu adsorbanlarının Rodamin B adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için yürütülen deneylerden elde edilen veriler ve % boya giderim değerleri EK-2’de Çizelge 2.2- Çizelge 2.8’de verilmiştir.



Şekil 5.11. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (355-710 µm, 1 g adsorban, pH=3, C₀=1x10⁻⁴ M, 100 mL boya çözeltisi)

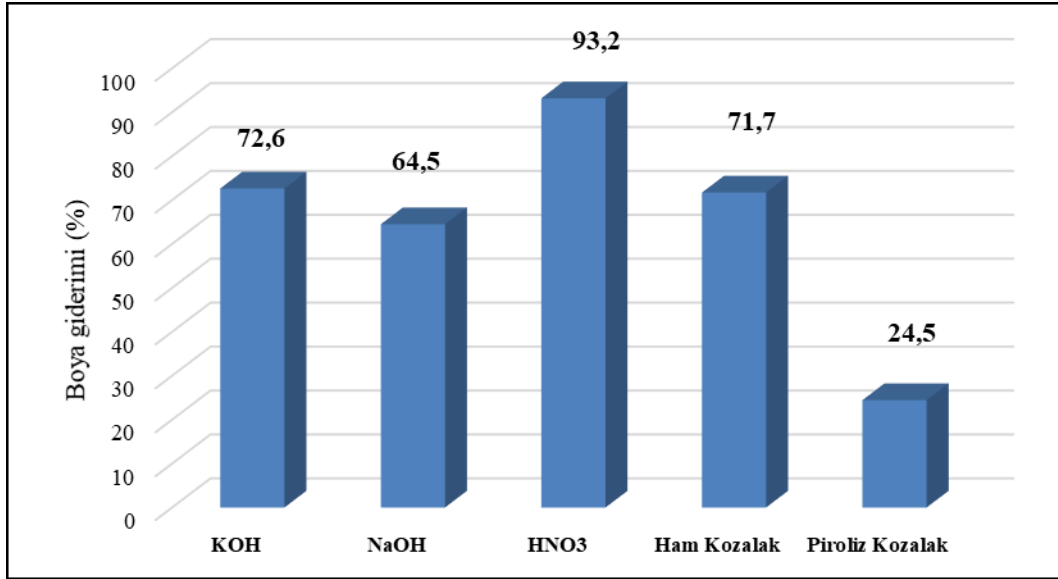


Şekil 5.12. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12 incelendiğinde çözelti sıcaklığı arttıkça boya gideriminde artış olduğu görülmüştür. Bu durumda adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu ifade edilebilir, sıcaklıktaki artışla çözelti viskozitesinin azalmasıyla açıklanabilir. Sıcaklık artışıyla boyanın adsorpsiyonundaki artış adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. Bunun nedeni boya moleküllerinin artan hareketliliği ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısındaki artışın bir sonucu olabilir (Yagub ve diğerleri, 2014b). Zulu ve diğerleri (2017), polianilin kaplı çam kozalağı ile Direkt Turuncu 26 boyasının atık sudan uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon kapasitesinin, sistem sıcaklığının artmasıyla arttığını, bu yüzden işlemin endotermik olduğunu ve boya giderimindeki bu artışın, boya moleküllerinin dış sınır tabakası boyunca ve adsorban partiküllerinin iç gözeneklerine difüzyon hızındaki artıştan kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Mahmoodi ve diğerleri (2011), çalışmasında Asit Siyah 26, Asit Yeşil 25 ve Asit Mavi 7 boyalarının çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasının, kozalağın iç yapısı içinde bir genişleme etkisi yaratarak büyük boya molekülünün daha fazla nüfuz etmesini sağlayabildiğini tespit etmişlerdir. Zulu ve diğerleri (2017), Mahmoodi ve diğerleri (2011), ve Yagub ve diğerleri (2014b)'nin yaptıkları çalışmalar ile bu çalışmada benzer sonuçlar gözlenmiştir.

5.1.6. Farklı Aktivasyon İşlemlerinin Etkisi

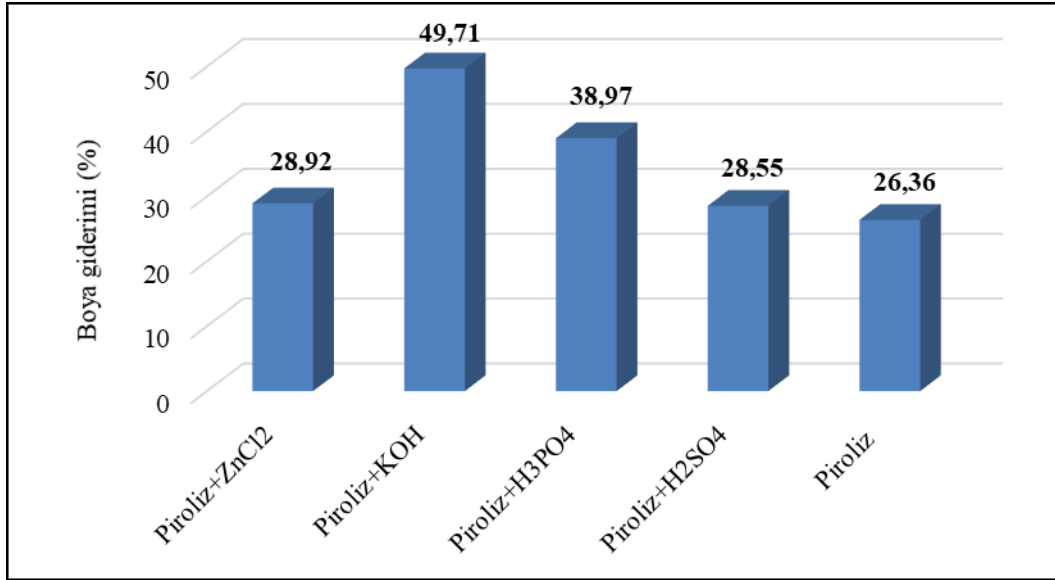
Ham çam kozalağı, HNO_3 , KOH ve NaOH ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile boya gideriminde elde edilen giderim yüzdelerinin karşılaştırılması Şekil 5.13'te gösterilmektedir.



Şekil 5.13. Farklı aktivasyon işlemlerinin Rodamin B giderimine etkilerinin karşılaştırılması (355-710 μm , 1 g adsorban, $\text{pH}=3$, $T=25^\circ\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)

Şekil 5.13'ten en yüksek boya giderimine 25°C sıcaklıkta % 93,2 giderim yüzdesi değeri ile HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağında ulaşıldığı görülmektedir. Rodamin B boyasının çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda kimyasal aktivasyon işleminin ısı işleminden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kullanılan çeşitli kimyasal reaktifler arasında, asidik işlemin bazik işleme göre daha etkili olduğu görülmektedir. Zamouche ve diğerleri (2014), kozalakla Rodamin B boyasının gideriminde asidik işlemin özellikle HNO_3 ile aktifleştirmenin adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olduğunu ve kısa sürede dengeye ulaşmada daha etkili olduğunu açıklamışlardır. Bulunan sonuç Zamouche ve diğerlerinin (2014) yaptıkları çalışmanın sonucu ile uyumlu çıkmıştır.

ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve KOH ile muamele edilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden Rodamin B boyasının gideriminde, elde edilen boya giderim değerleri Şekil 5.14 'te verilmiştir.



Şekil 5.14. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna yüzey modifikasyonunun etkisi (355-710 μm , 1 g adsorban, pH=3, T=35°C, $C_0=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL boya çözeltisi)

Aktivasyon öncesi ham aktif karbon ile elde edilen uzaklaştırma verimi (% 26,36) asit, baz ve tuz çözeltilerinin her biri kullanılarak yapılan aktivasyon ile artış göstermiştir. Özellikle H_3PO_4 ile aktivasyon H_2SO_4 'e göre daha fazla asidik karakterde oksijen grubu yapıya dahil ettiği için Rodamin B uzaklaştırma verimliliği de daha yüksek (% 38,97) çıkmıştır (Liu ve diğerleri, 2012). Foo ve Hameed (2010b), aktif karbonun boya giderimindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında oksijen içeren grupların bol miktarda mevcudiyetinin, karbon yüzeyleri üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasına karşılık gelen, aynı anda anyonik türler için itici bir kuvvet ve katyonik boyalar için tutunma alanları oluşturan, çekme özelliğine sahip bir elektron varlığını gösterdiğini ve bunun da bazik boya molekülleri için tercih edilen adsorpsiyona işaret ettiğini belirtmişlerdir. Canales-Flores ve Prieto-Garcia (2016), tarımsal atıklardan elde edilen karbonlu maddelerin aktivasyon yöntemlerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalarında, H_3PO_4 ile aktivasyonun, karbonize karbonun adsorpsiyon özelliklerini iyileştirebildiğini, karbonun yapısal özelliklerini iyileştirmek için hidroliz, dehidrasyon, yoğunlaşma ve çapraz bağlama reaksiyonlarını teşvik eden katalizör görevi görebildiğini açıklamışlardır. Guo ve Lua (2002), farklı aşamalarda KOH ile aktifleştirilen hurma ağacı kabuğundan elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu ile ilgili çalışmasında KOH ile aktivasyonun gerek yüksek yüzey alanı gerekse gelişmiş gözenek yapısı oluşturduğu için boya giderim veriminde artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu nedenle en yüksek uzaklaştırma verimine (% 49,71) KOH ile aktifleştirilen aktif karbon ile ulaşılmıştır.

Çizelge 5.1’de literatürde yer alan farklı adsorbanların Rodamin B boya giderim yüzdelerinin karşılaştırılması yer almaktadır. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada, şeker kamışı küspe özü ilk önce H_3PO_4 ve KOH ile aktifleştirildikten sonra aktif karbon hazırlanarak Rodamin B (RhB) boyasının adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır ve H_3PO_4 ile muamele edilmiş şeker kamışı küspe özü, KOH ile muamele edilene göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Gad ve El-Sayed (2009) tarafından yapılan çalışmanın, bu çalışmadan farkı kullanılan adsorban türü ve aktivasyon işlem sırasının farklılığından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada ilk önce ısıtma işlemiyle aktif karbon elde edilmiş daha sonra H_3PO_4 ve KOH ile kimyasal aktivasyon işlemi yapılmıştır. Bundan dolayı KOH ile muamele edilen aktif karbonla, H_3PO_4 ile muamele edilen ve yalnız ısıtma aktivasyon yapılmış aktif karbona göre daha yüksek boya giderim verimine ulaşılmıştır. Başka bir çalışmada lignoselülozik hammaddelere önce H_3PO_4 ve $CaCl_2$ ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmışlar ve daha sonra aktif karbon elde etmişler. Elde ettikleri bu aktif karbonla sulu çözeltiden Rodamin B boyasının giderimini araştırmışlar ve sonuçta $CaCl_2$ ile aktivasyonda H_3PO_4 ile aktivasyona göre daha iyi sonuçlar elde ettiklerini gözlemlemişlerdir (Lacerda ve diğerleri, 2015). Bulunan sonucun literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla daha düşük giderim verimine sahip olmasının nedeninin, çam kozalağının yüksek sıcaklıkta yapısının bozulabileceği ve bu nedenle boya moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine yeterince nüfuz edememesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.1. Literatürde yer alan farklı adsorbanların Rodamin B boya giderim yüzdelerinin karşılaştırılması

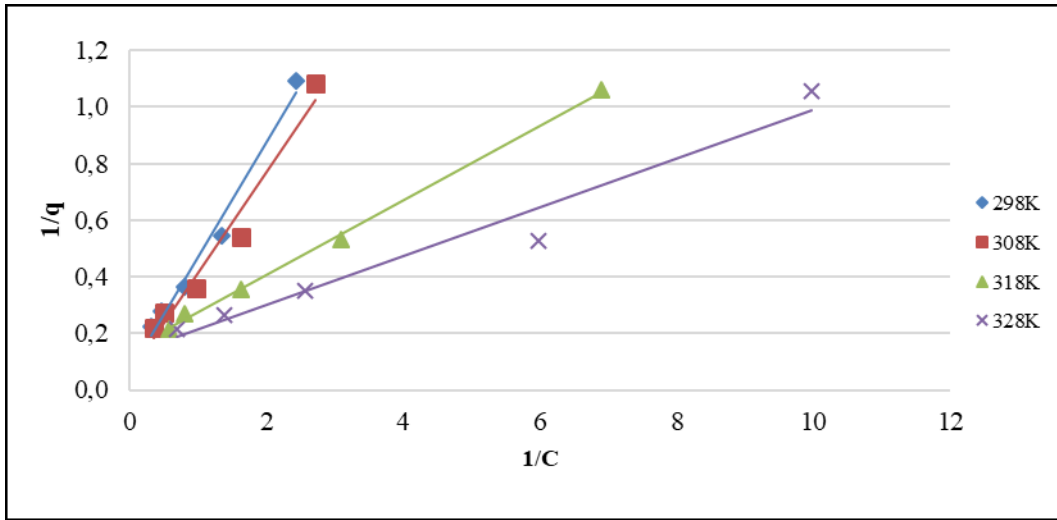
Adsorban	Boya giderimi (%)	Kaynak
Tropik bir ot olan Argemone Mexicana (AM) tohumları	80	(Khamparia ve Jaspal, 2016)
Atık muz kabuğu	81,07	(Singh ve diğerleri, 2018)
KOH ile aktifleştirilen kavak ağacı kabuğu	95,6	(Yargıç,2020)
Demir (III) nitrat ile aktive edilmiş muz Kabuğundan elde edilen aktif karbon	54,78	(Adekola ve diğerleri, 2019)
H_2SO_4 ile aktifleştirilen badem kabuğundan elde edilen aktif karbon	70	(Abdolrahimi ve Tadjarodi, 2019)
Fizikokimyasal aktivasyon işlemi uygulanan palmye kabuğundan elde edilen aktif karbon	95	(Mohammadi ve diğerleri, 2010)
KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonu	49,71	(Gören ve diğerleri, 2021a)
HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı	97	(Gören ve diğerleri, 2021b)

5.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

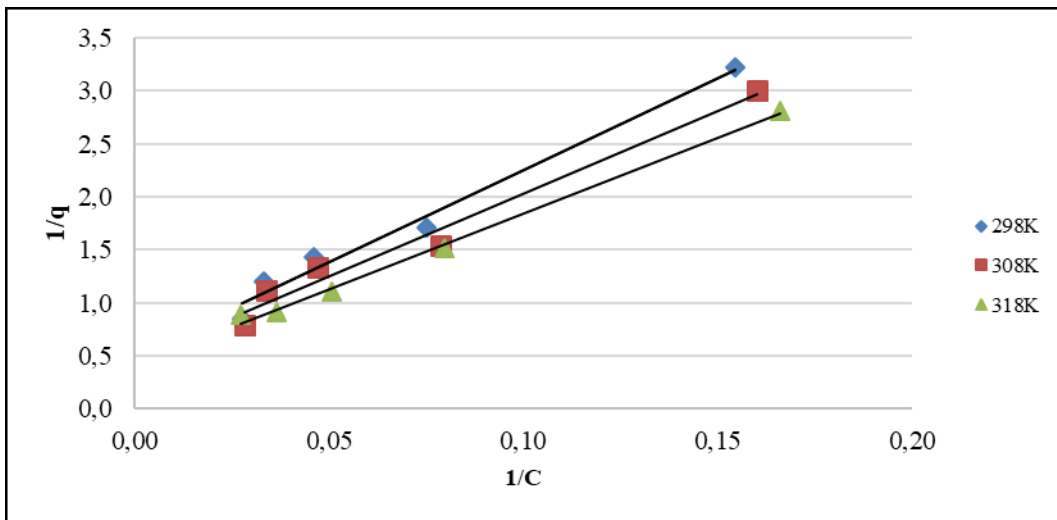
Çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır.

5.2.1. Langmuir izotermi

Şekil 5.15 ve Şekil 5.16, farklı sıcaklıklarda HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu için Langmuir izotermelerini göstermektedir. Langmuir izotermi için örnek hesaplama EK-3 Şekil 3.1’de verilmiştir.



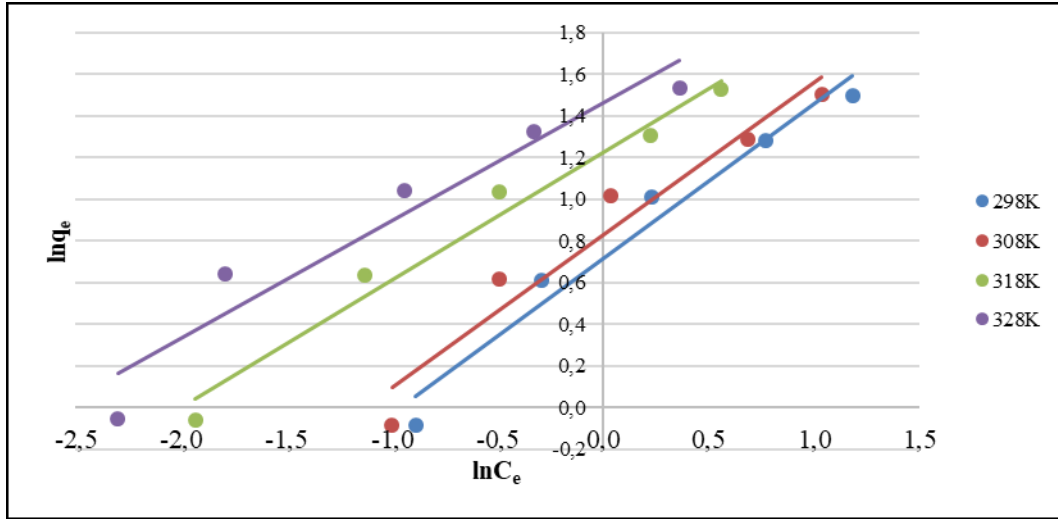
Şekil 5.15. Langmuir adsorpsiyon izotermeleri (HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı)



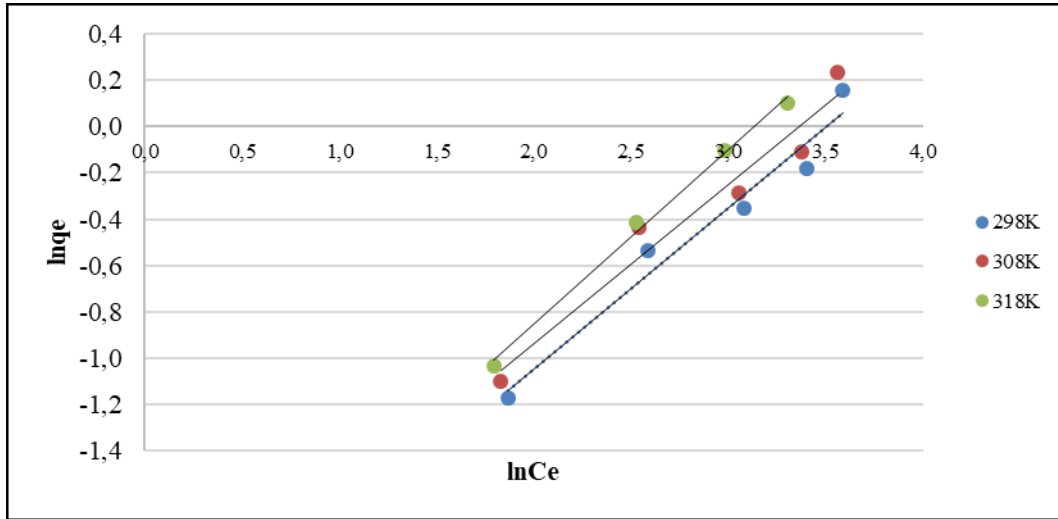
Şekil 5.16. Langmuir adsorpsiyon izotermeleri (Çam kozalağı aktif karbonu)

5.2.2. Freundlich izotermi

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu için Freundlich izotermelerini göstermektedir. Freundlich izotermi için örnek hesaplama EK-3 Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 5.17. Freundlich adsorpsiyon izotermi (HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı)



Şekil 5.18. Freundlich adsorpsiyon izotermi (Çam kozalağı aktif karbonu)

Langmuir ve Freundlich denklemleri deneysel olarak belirlenen verilere uygulanmıştır (Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3).

Çizelge 5.2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı)

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q _o (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R ²
25	15	0,16	0,983	1,34	5,2	0,962
35	17,4	0,16	0,963	1,37	6,7	0,943
45	6,8	1,12	0,998	1,63	17	0,977
55	7,9	1,46	0,958	1,77	29	0,927

Çizelge 5.3. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (Çam kozalağı aktif karbonu)

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q _o (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R ²
25	1,96	0,029	0,983	1,43	0,087	0,962
35	2,12	0,029	0,976	1,45	0,099	0,951
45	2,43	0,028	0,996	1,32	0,094	0,995

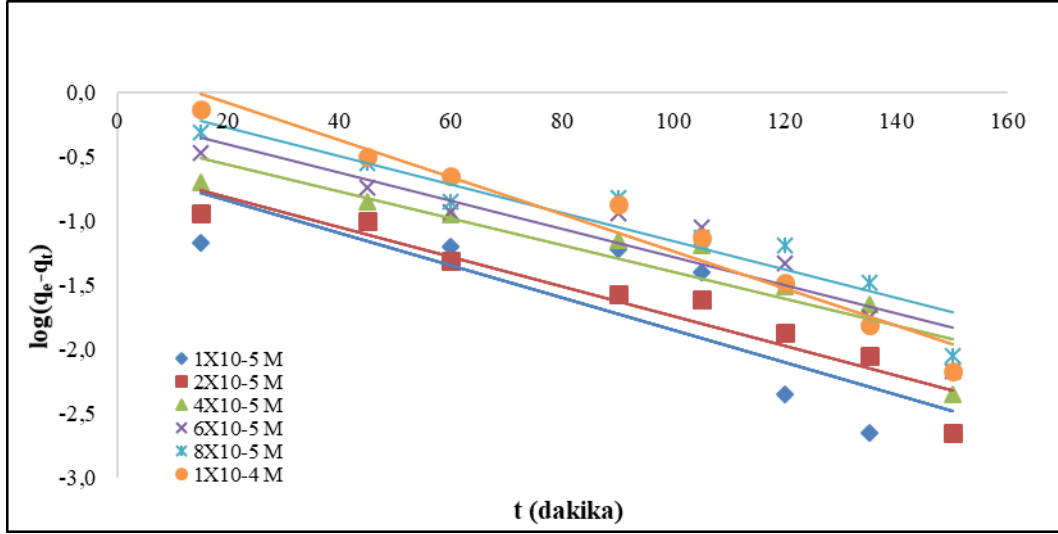
Korelasyon katsayılarına (R²) göre, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modeline göre daha uygun olduğu görülmüştür. Buna dayanarak, adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu da söylenebilir. Ayrıca Freundlich izoterm sabiti olan n değerinin 1'den büyük olması, çam kozalağının Rodamin B boyasının giderimi için uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir. (Asgari ve diğerleri, 2012; Jinendra ve diğerleri, 2021).

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmıştır.

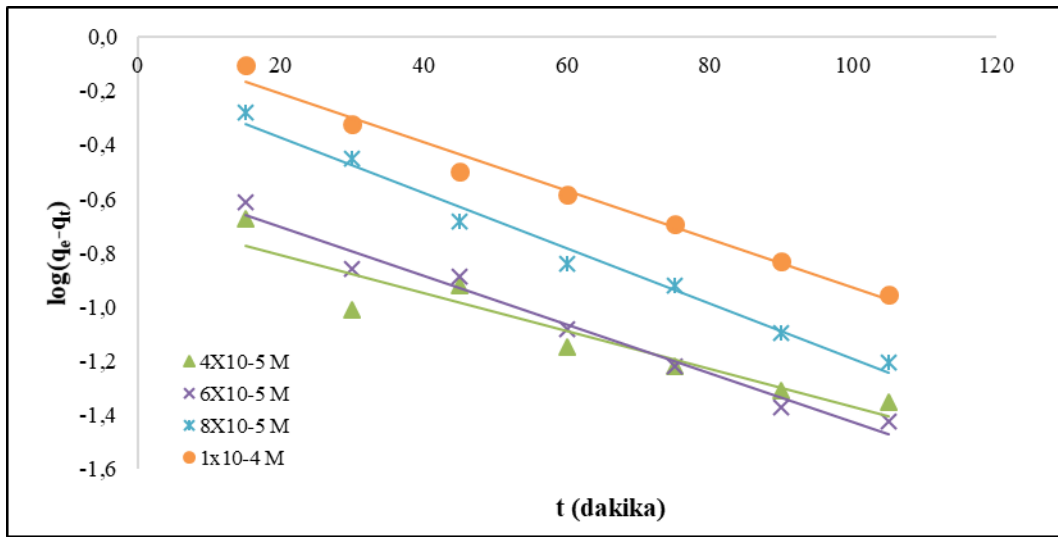
5.3.1. Yalancı-birinci derece kinetik model

Şekil 5.19'da T=25°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetiği grafiği verilmektedir. Yalancı birinci derece kinetik model için örnek hesaplama EK-4 Şekil 4.1'de verilmiştir.



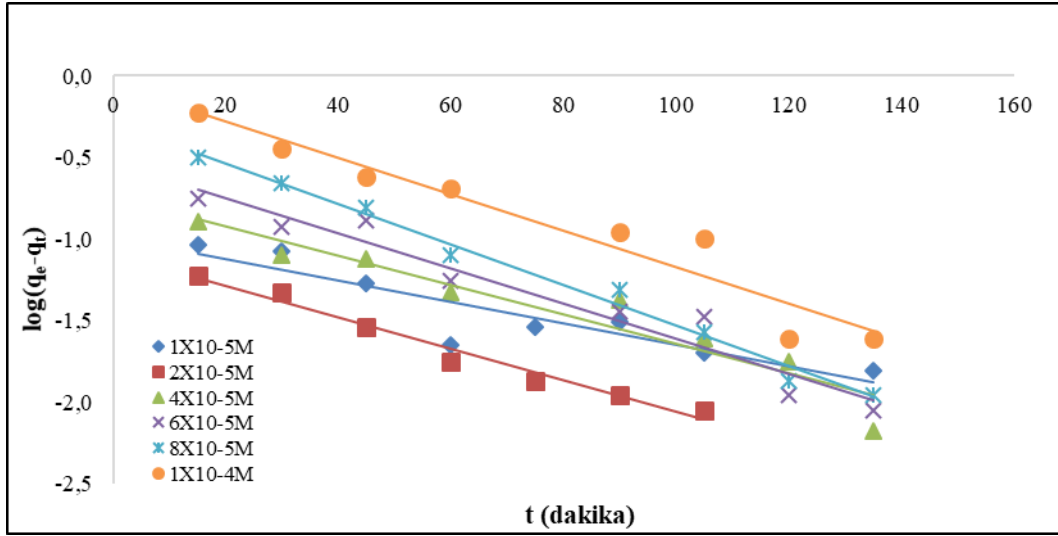
Şekil 5.19. T=25°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği

Şekil 5.20'de T=35°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



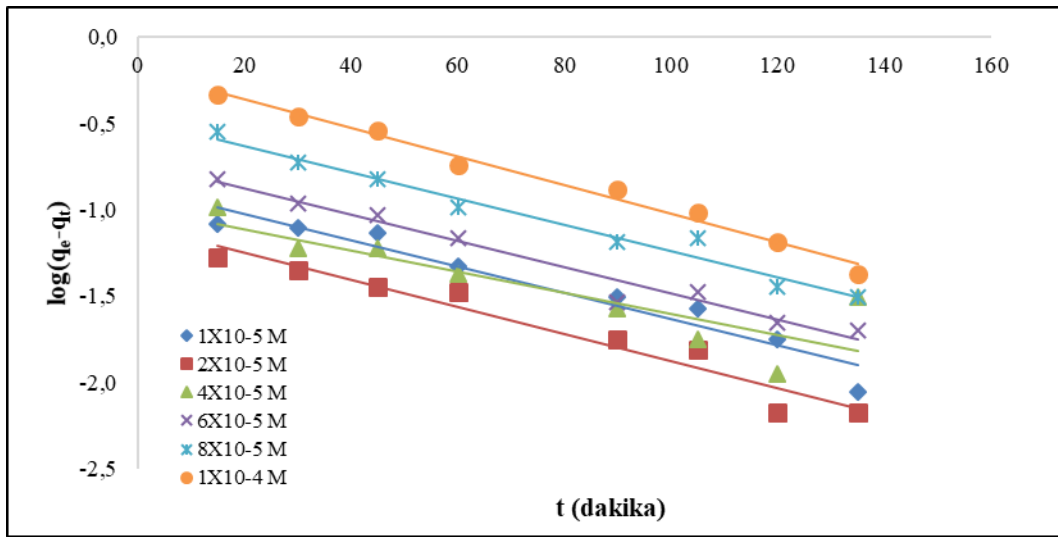
Şekil 5.20. T=35°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği

Şekil 5.21'de T=45°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



Şekil 5.21. T=45°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği

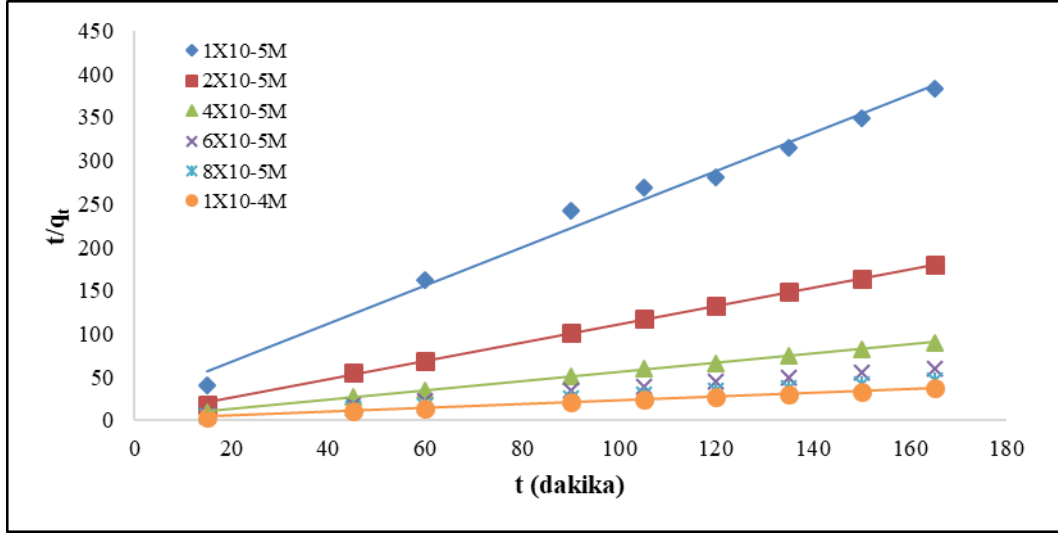
Şekil 5.22'de T=55°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



Şekil 5.22. T=55°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği

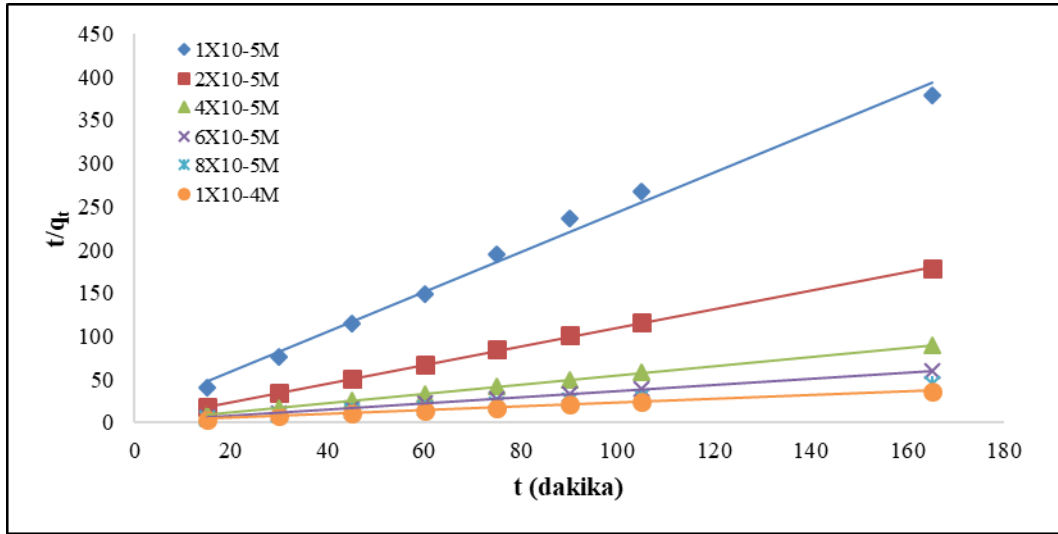
5.3.2. Yalancı-ikinci derece kinetik model

Şekil 5.23'te T=25°C 'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetiği grafiği verilmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model için örnek hesaplama EK-4 Şekil 4.2'de verilmiştir.



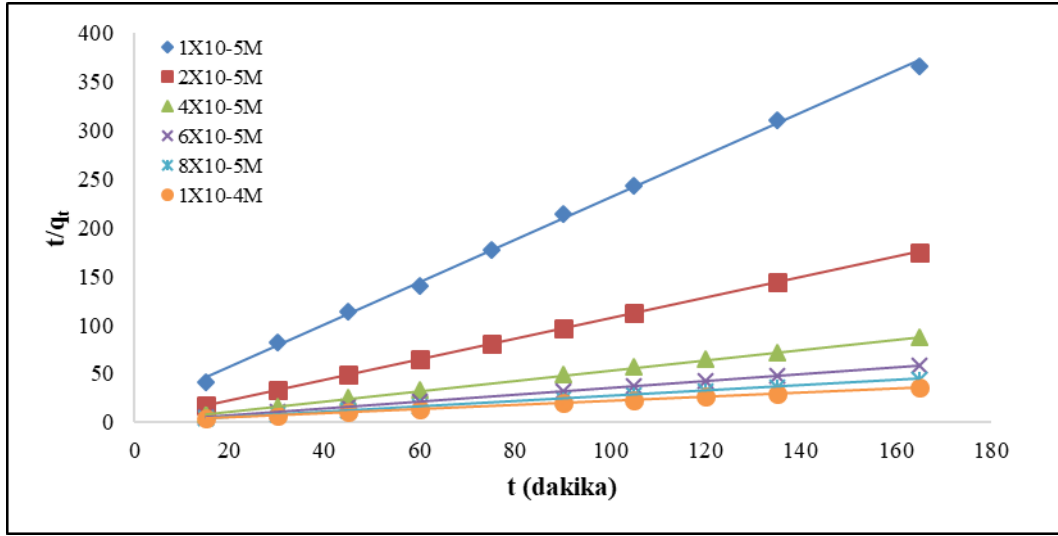
Şekil 5.23. T=25°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği

Şekil 5.24'de T=35°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



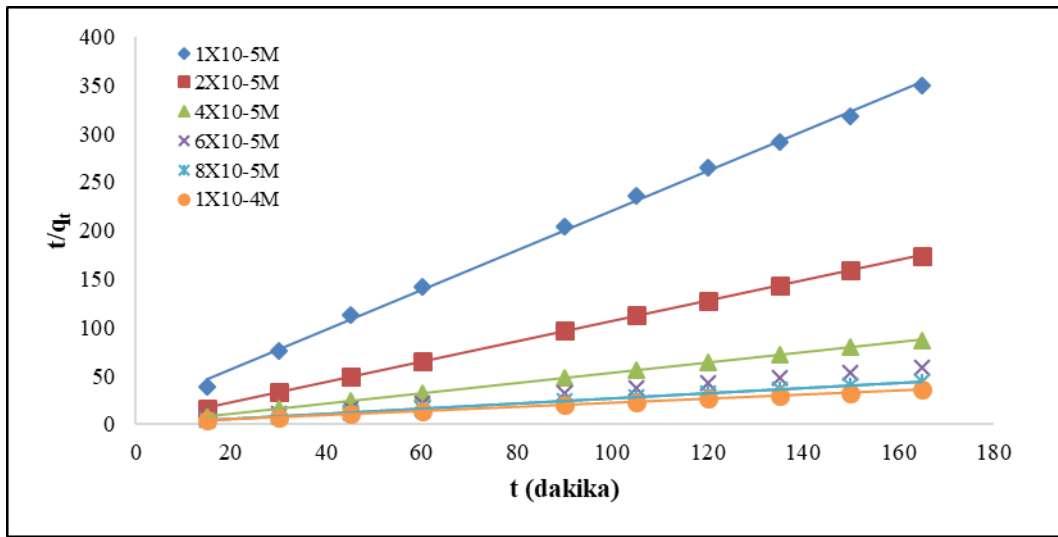
Şekil 5.24. T=35°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği

Şekil 5.25'de T=45°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



Şekil 5.25. T=45°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği

Şekil 5.26'de T=55°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetiği grafiği verilmektedir.



Şekil 5.26. T=55°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği

Çizelge 5.4, T=25°C'de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 5.4. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri ($T=25^\circ\text{C}$)

$T=25^\circ\text{C}$	Yalancı-birinci derece kinetik model			Yalancı-ikinci derece kinetik model		
C_o , derişim (M)	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dakika)	q_e (mg/g)	R^2
1×10^{-5}	0,029	0,258	0,693	0,202	0,454	0,988
2×10^{-5}	0,027	0,261	0,906	0,222	0,940	0,999
4×10^{-5}	0,024	0,438	0,832	0,135	1,87	0,999
6×10^{-5}	0,025	0,653	0,852	0,090	2,79	0,999
8×10^{-5}	0,025	0,872	0,884	0,067	3,68	0,999
1×10^{-4}	0,033	1,618	0,955	0,050	4,58	0,999

Çizelge 5.5, $T=35^\circ\text{C}$ 'de HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 5.5. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri ($T=35^\circ\text{C}$)

$T=35^\circ\text{C}$	Yalancı-birinci derece kinetik model			Yalancı-ikinci derece kinetik model		
C_o , derişim (M)	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg. dakika)	q_e (mg/g)	R^2
1×10^{-5}	-	-	-	0,399	0,433	0,991
2×10^{-5}	0,011	0,067	0,635	0,482	0,926	0,999
4×10^{-5}	0,016	0,213	0,890	0,184	1,87	0,999
6×10^{-5}	0,021	0,299	0,975	0,161	2,79	0,999
8×10^{-5}	0,023	0,678	0,984	0,074	3,7	0,999
1×10^{-4}	0,020	0,926	0,983	0,048	4,6	0,999

Çizelge 5.6, $T=45^\circ\text{C}$ 'de HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 5.6. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=45°C)

T=45°C	Yalancı-birinci derece kinetik model			Yalancı-ikinci derece kinetik model		
C ₀ , derişim (M)	k ₁ (dakika ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg. dakika)	q _e (mg/g)	R ²
1x10 ⁻⁵	0,015	0,101	0,826	0,332	0,46	0,998
2x10 ⁻⁵	0,023	0,082	0,961	0,657	0,95	1
4x10 ⁻⁵	0,021	0,18	0,915	0,281	1,89	0,999
6x10 ⁻⁵	0,025	0,289	0,946	0,195	2,84	0,999
8x10 ⁻⁵	0,029	0,513	0,988	0,126	3,75	1
1x10 ⁻⁴	0,026	0,883	0,933	0,065	4,69	0,999

Çizelge 5.7, T=55°C’de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 5.7. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu kinetik parametreleri (T=55°C)

T=55°C	Yalancı-birinci derece kinetik model			Yalancı-ikinci derece kinetik model		
C ₀ , derişim (M)	k ₁ (dakika ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg. dakika)	q _e (mg/g)	R ²
1x10 ⁻⁵	0,018	0,134	0,937	0,257	0,488	0,998
2x10 ⁻⁵	0,018	0,08	0,947	0,543	0,955	0,999
4x10 ⁻⁵	0,014	0,103	0,742	0,395	1,9	0,999
6x10 ⁻⁵	0,017	0,189	0,97	0,226	2,85	0,999
8x10 ⁻⁵	0,017	0,334	0,972	0,129	3,79	0,999
1x10 ⁻⁴	0,019	0,634	0,987	0,070	4,7	0,999

Çizelge 5.4-Çizelge 5.7’den görüldüğü gibi HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonu daha yüksek korelasyon katsayılarına sahip olmasından dolayı yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Ayrıca, sıcaklık arttıkça yalancı ikinci dereceden hız sabiti (k₂) değerlerinin arttığı görülmektedir. Korelasyon katsayı değerlerinin 0,99’den yüksek ve 1’e yakın olması yalancı ikinci derece kinetik modelin uygunluğunu doğrulamaktadır. Ding ve diğerleri (2014), pirinç kabuğundan elde ettikleri aktif karbonla Rodamin B boyasının adsorpsiyonunda, yalancı birinci dereceden model ve yalancı ikinci dereceden modelin sırasıyla fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon işlemi varsayımına dayandığını belirtmişlerdir. Gürses ve diğerleri (2006),

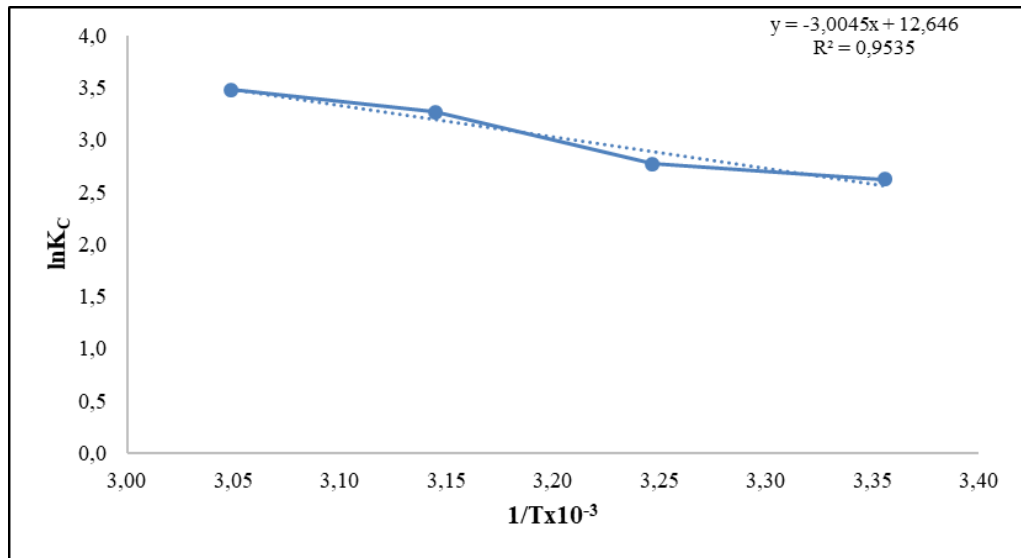
kil üzerine Metilen Mavi boyasının adsorpsiyonunda, yalancı ikinci dereceden modelde hız sınırlayıcı basamağın, boya ve adsorban arasında elektron paylaşımı veya değişimi yoluyla değerlik kuvvetlerini içerebilen hız kontrol basamağı olan kimyasal sorpsiyon ile uyumlu olabileceğini açıklamışlardır. Bu yüzden Rodamin B boyasının HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine adsorpsiyonu kemisorpsiyon işlemi olabilir. Bulunan sonuçların, Ding ve diğerleri (2014) ve Gürses ve diğerleri(2006)'nin yaptıkları çalışmalarla tutarlı olduğu görülmektedir.

5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

$1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K_c$ grafiğinden entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri hesaplanmıştır. Çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerinin belirlenmesi için örnek hesaplama EK-5 Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

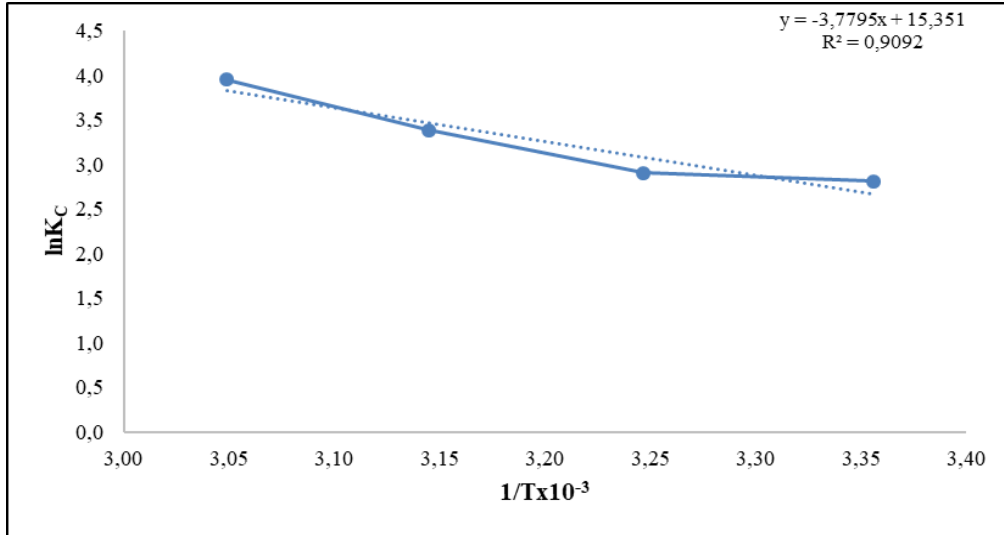
5.4.1. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için termodinamik çalışmalar

Şekil 5.27 HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0=1 \times 10^{-4}$ M boya derişimi için için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



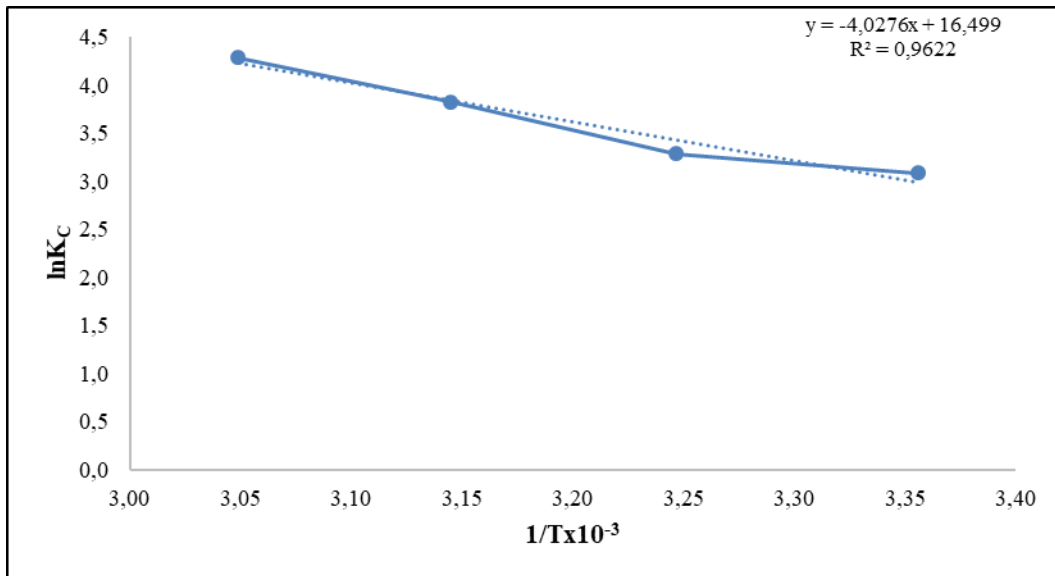
Şekil 5.27. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0=1 \times 10^{-4}$ M)

Şekil 5.28 HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0=8 \times 10^{-5}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



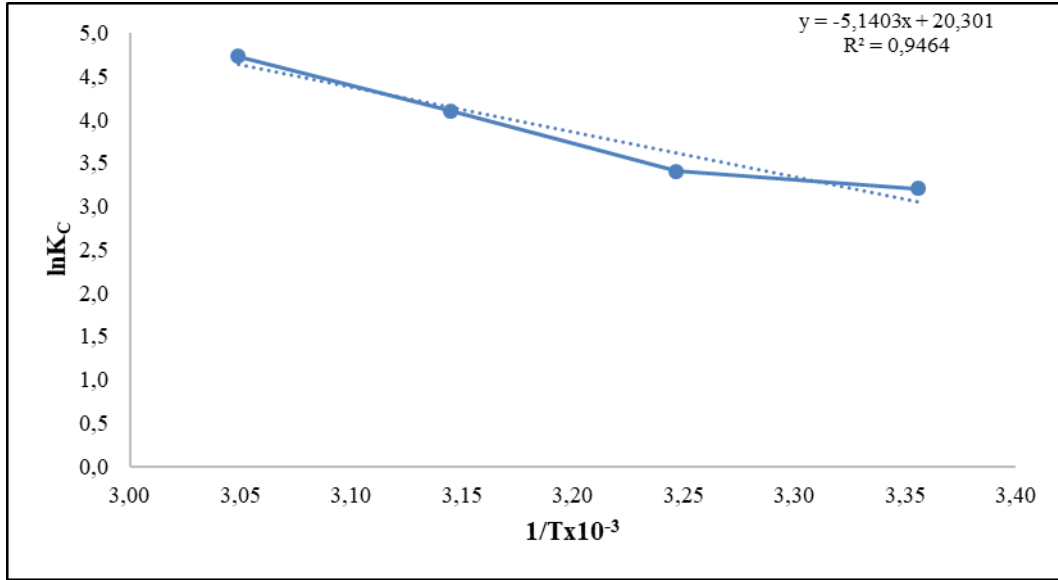
Şekil 5.28. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0=8 \times 10^{-5}$ M)

Şekil 5.29 HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0=6 \times 10^{-5}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



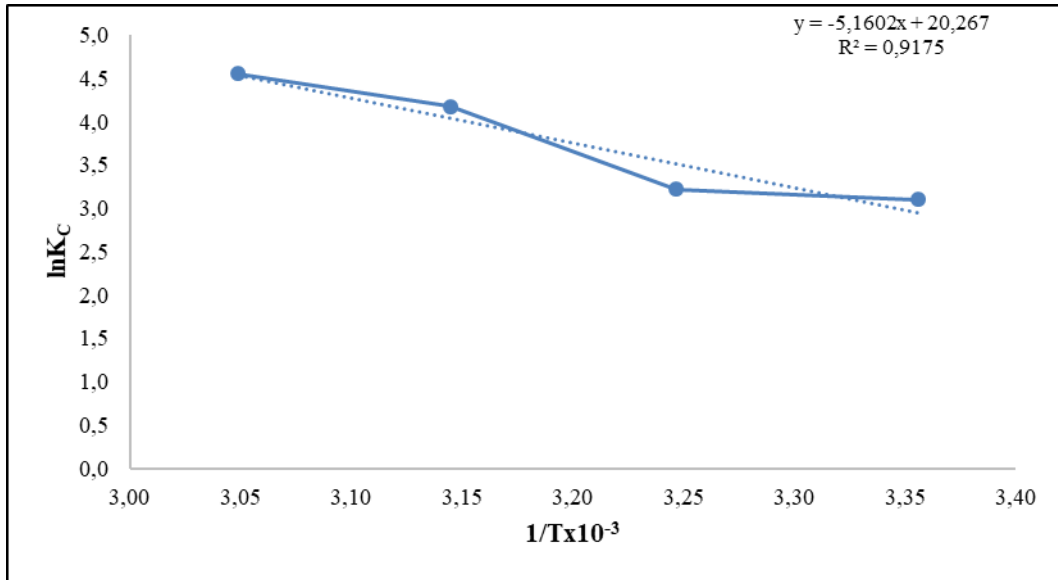
Şekil 5.29. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0=6 \times 10^{-5}$ M)

Şekil 5.29 HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0=4 \times 10^{-5}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



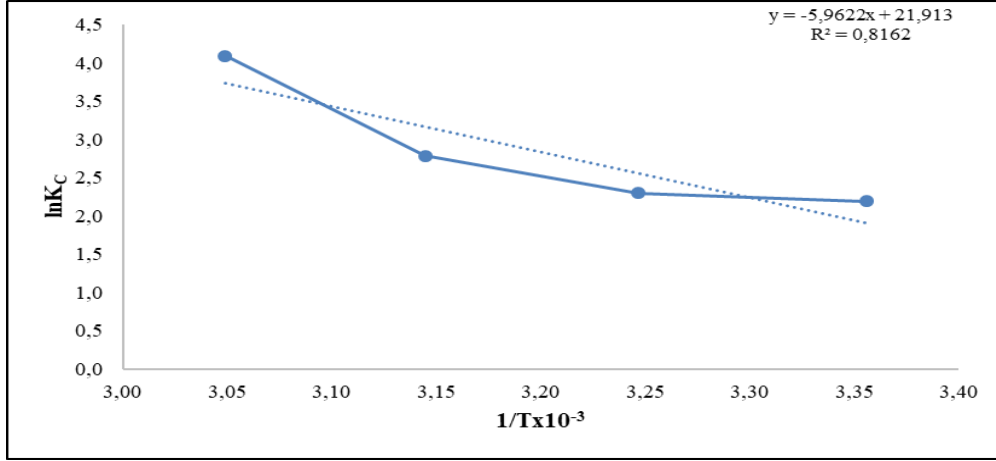
Şekil 5.30. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0 = 4 \times 10^{-5}$ M)

Şekil 5.31 HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0 = 2 \times 10^{-5}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



Şekil 5.31. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0 = 2 \times 10^{-5}$ M)

Şekil 5.32 HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0 = 1 \times 10^{-5}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



Şekil 5.32. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için 1/T – ln K grafiği (C₀=1x10⁻⁵ M)

Çizelge 5.8, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık ve derişim değerlerinde elde edilen termodinamik parametreleri göstermektedir.

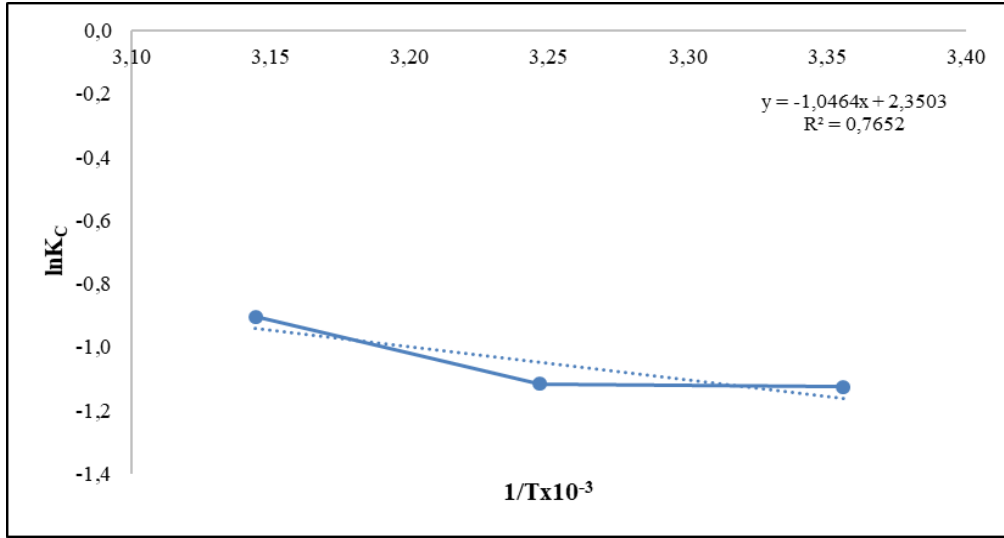
Çizelge 5.8. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

C ₀ , derişim (M)	Sıcaklık °C	K _c	ΔG° ($\frac{kJ}{mol}$)	ΔH° ($\frac{kJ}{mol}$)	ΔS° ($\frac{J}{mol K}$)
1x10 ⁻⁵	25	2,19	-5,42	49,5	182,2
	35	2,30	-5,89		
	45	2,78	-7,35		
	55	4,09	-11,15		
2x10 ⁻⁵	25	3,1	-7,68	42,9	168,5
	35	3,22	-8,24		
	45	4,17	-11,02		
	55	4,55	-12,40		
4x10 ⁻⁵	25	3,2	-7,93	42,7	168,7
	35	3,4	-8,71		
	45	4,1	-10,84		
	55	4,73	-12,89		
6x10 ⁻⁵	25	3,08	-7,63	33,4	137,2
	35	3,28	-8,39		
	45	3,82	-10,1		
	55	4,28	-11,67		
8x10 ⁻⁵	25	2,81	-6,96	31,4	127,6
	35	2,90	-7,42		
	45	3,38	-8,93		
	55	3,95	-10,7		
1x10 ⁻⁴	25	2,62	-6,49	24,98	105
	35	2,77	-7,09		
	45	3,27	-8,64		
	55	3,48	-9,48		

Çizelge 5.8'den görüldüğü gibi, ΔG° 'nin bütün değerleri negatiftir, bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden ve termodinamik olarak gerçekleşebilir olduğunu gösterir. Sıcaklık artışıyla ΔG° 'nin mutlak değerindeki artış, yüksek sıcaklığın Rodamin B adsorpsiyonuna katkı sağladığını gösterir. Başlangıç Rodamin B derişimi de adsorpsiyonu etkiler; ΔG° 'nin mutlak değeri genellikle derişimin artmasıyla azalır. ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Başlangıç derişimleri 1×10^{-5} M- 1×10^{-4} M aralığında iken ΔH° değerleri $49,5-24,98 \frac{kJ}{mol}$ 'dür. Pozitif ΔS° değerleri ($182,2-105 \frac{J}{mol K}$) adsorpsiyon prosesi sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizlik olduğunu gösterir. Mahmoodi ve diğerleri (2011), çalışmasında Asit Siyah 26, Asit Yeşil 25 ve Asit Mavi 7 boyalarının çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda, ΔS° 'in pozitif olmasının, katı/çözelti ara yüzeyinde artan rastgeleliğin boyaların kozalak üzerine adsorpsiyonunun iç yapısında meydana geldiğini gösterdiğini, ΔH° 'ın pozitif çıkmasının, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve adsorpsiyon işleminde bir enerji bariyerinin varlığını gösterdiğini açıklamışlardır. Debnath ve diğerleri (2017) çalışmasında üçlü bir boya karışımının (Safranin O, Parlak Yeşil ve Metilen Mavisi) β -siklodekstrin (CD) ile muamele edilmiş çam kozalağı ile gideriminde, sıcaklık artışıyla negatif ΔG° 'nin değerlerinin artmasının, kozalak üzerine adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bulunan sonucun Mahmoodi ve diğerleri (2011) ve Debnath ve diğerleri (2017)'nin sonuçlarıyla tutatrlı çıktığı görülmüştür.

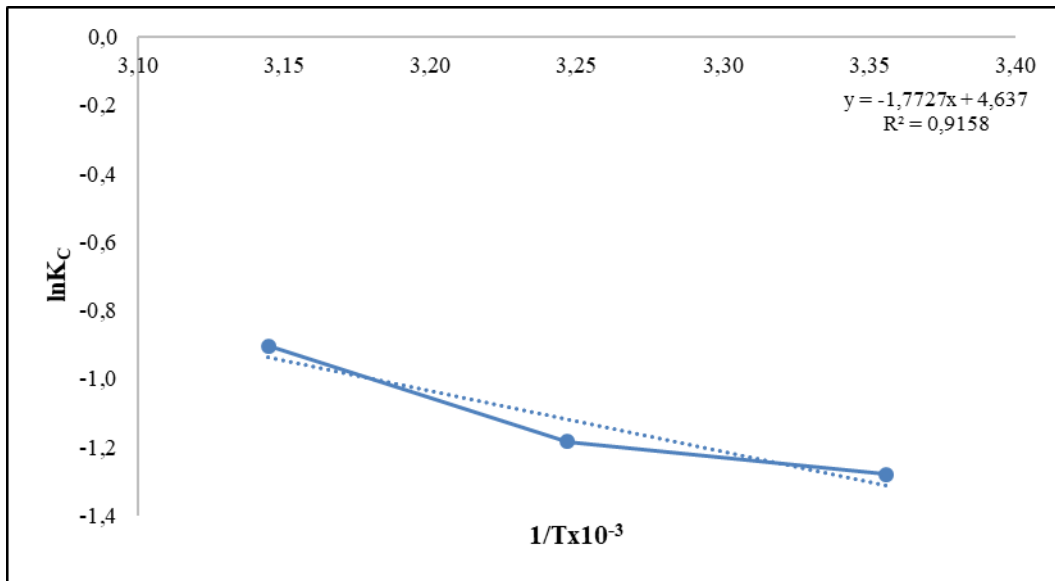
5.4.2. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için termodinamik çalışmalar

Şekil 5.33 çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0=1 \times 10^{-4}$ M boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



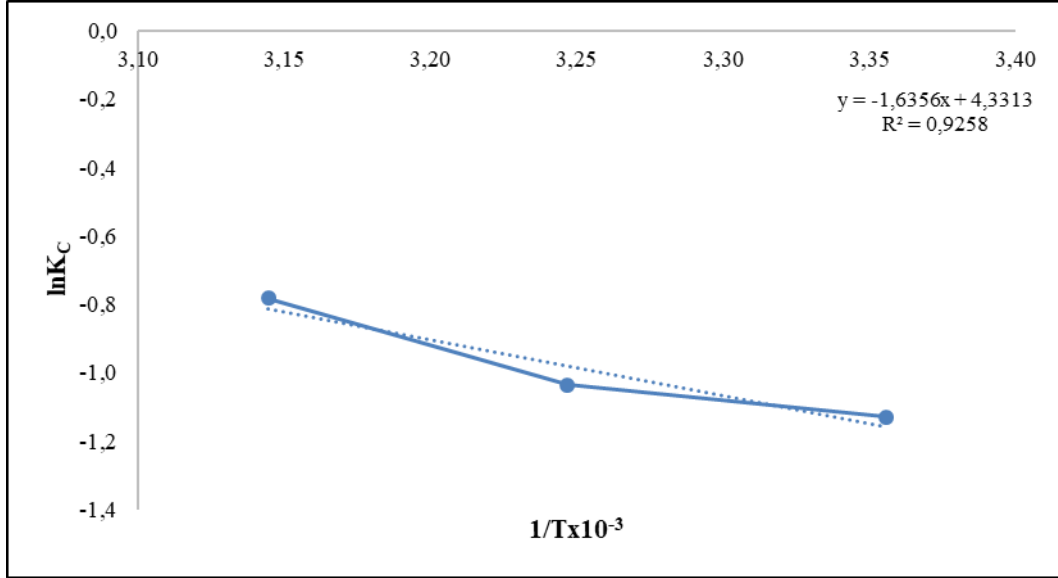
Şekil 5.33. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Şekil 5.34 çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0 = 8 \times 10^{-5} \text{ M}$ boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



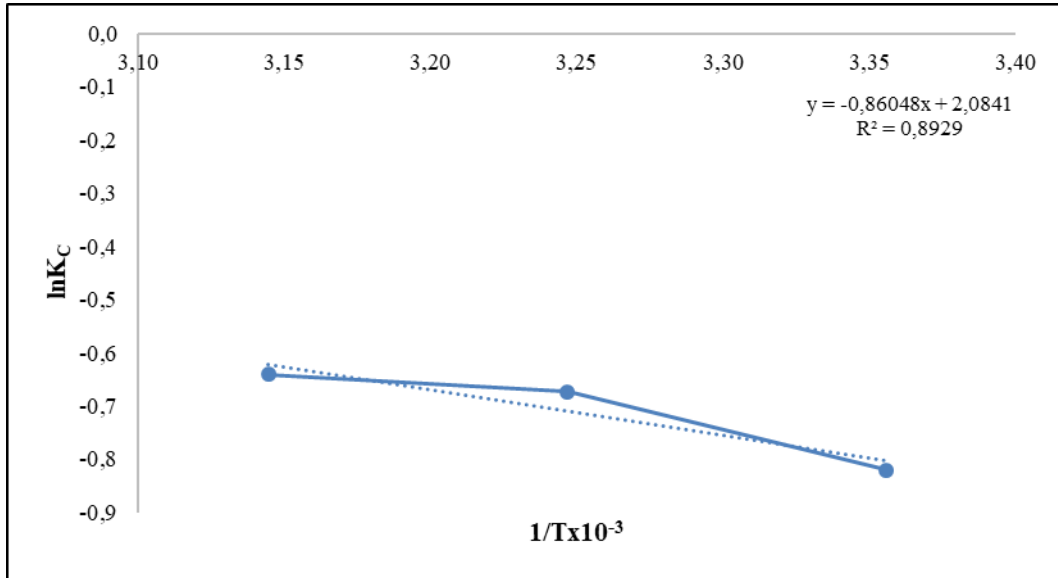
Şekil 5.34. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0 = 8 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Şekil 5.35 çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



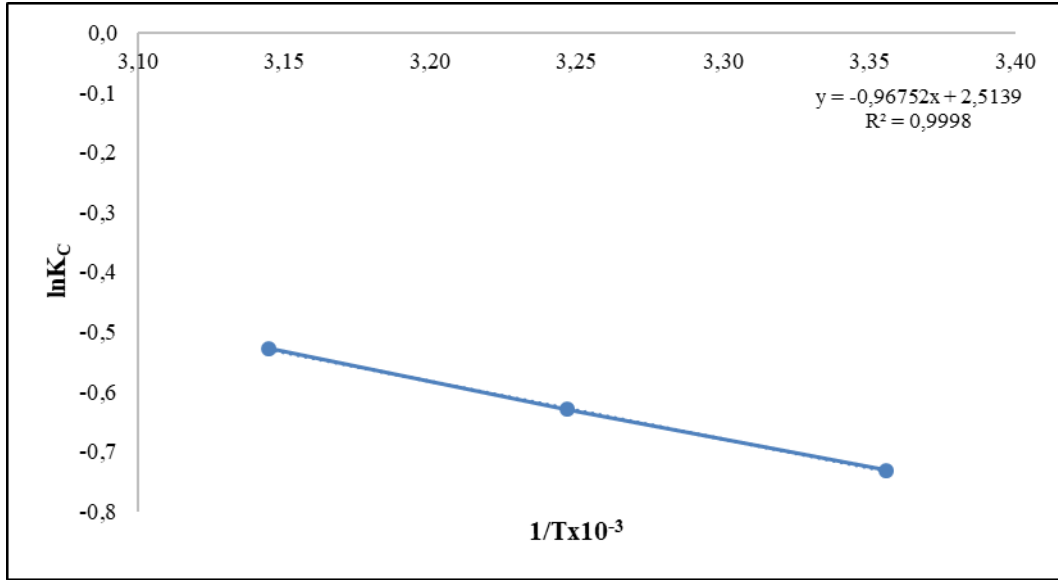
Şekil 5.35. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_o = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Şekil 5.36 çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_o = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$ boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



Şekil 5.36. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_o = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Şekil 5.37 çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonunda $C_o = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ boya derişimi için $1/T - \ln K$ grafiğini gösterir.



Şekil 5.37. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_o=2 \times 10^{-5}$ M)

Çizelge 5.9. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 5.9. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler

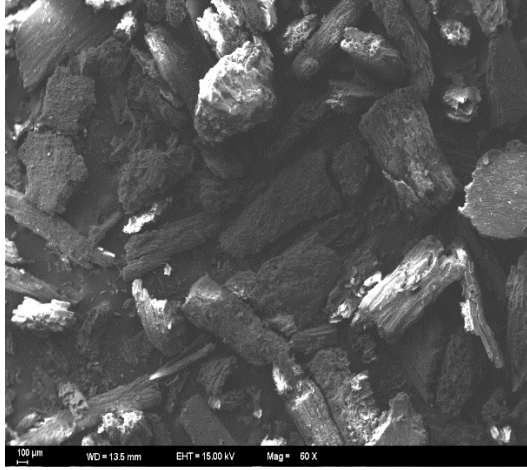
C_o , derişim (M)	Sıcaklık °C	K_c	ΔG° $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	ΔH° $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	ΔS° $\left(\frac{J}{molK}\right)$
2×10^{-5}	25	0,481	+1,81	8,04	20,9
	35	0,533	+1,61		
	45	0,590	+1,39		
4×10^{-5}	25	0,440	+2,03	7,15	17,32
	35	0,510	+1,72		
	45	0,527	+1,69		
6×10^{-5}	25	0,323	+2,79	13,59	36,01
	35	0,355	+2,65		
	45	0,457	+2,07		
8×10^{-5}	25	0,278	+3,17	14,73	38,55
	35	0,306	+3,03		
	45	0,405	+2,38		
1×10^{-4}	25	0,324	+2,79	8,69	19,54
	35	0,327	+2,86		
	45	0,405	+2,38		

Çizelge 5.9’da görüldüğü gibi pozitif ΔH° ve ΔS° değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik ve rastgele olduğunu göstermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjide bir artışa yol açtığını ve kendiliğinden olmadığını göstermektedir (Shayesteh ve diğerleri, 2016; Shen ve Gondal, 2017). Ghibate ve diğerleri (2021), nar kabuğu ile Rodamin B (RhB) adsorpsiyonunda çalışılan farklı sıcaklıklar için ΔG° ’nin pozitif değerlerinin adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını gösterdiğini, ΔH° ’nin pozitif değerinin adsorpsiyon işleminin endotermik yapısını doğruladığını ve RhB’nin sulu fazdan katı faza transferinin enerji gerektirdiğini, ΔS° ’in, pozitif değerinin, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban/adsorbat arayüzünde artan bir düzensizlik olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonucun Ghibate ve diğerleri (2021)’nin çalışmasıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

5.5. Karakterizasyon Çalışmaları

5.5.1. SEM analizi sonuçları

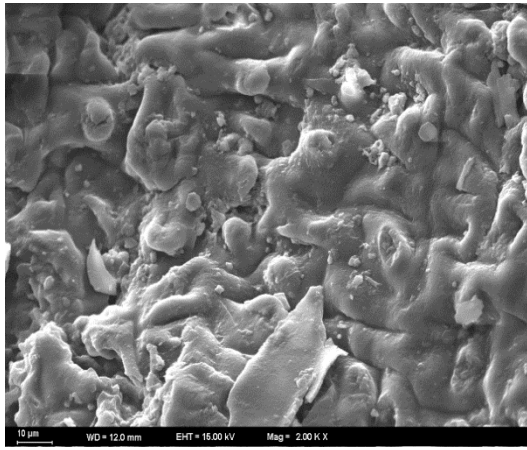
Çam kozalağının yüzey morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir. SEM analizleri Ankara Üniversitesi Elektron Mikroskobu Birimi’nde yaptırılmıştır. SEM görüntüleri, adsorpsiyondan önce ve sonra adsorbanın yüzeyinden bir görünümü göstermektedir. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağının SEM görüntüleri Resim 5.1’de verilmiştir



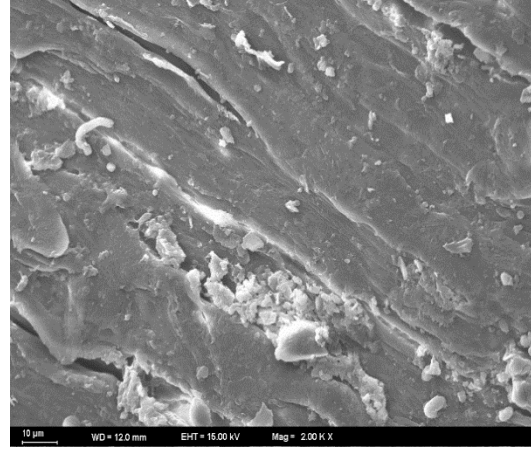
(a)



(b)

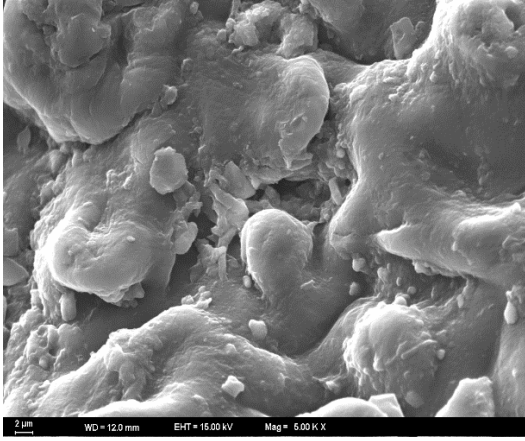


(c)

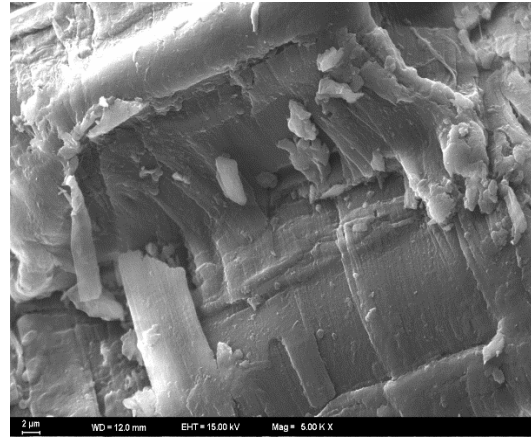


(d)

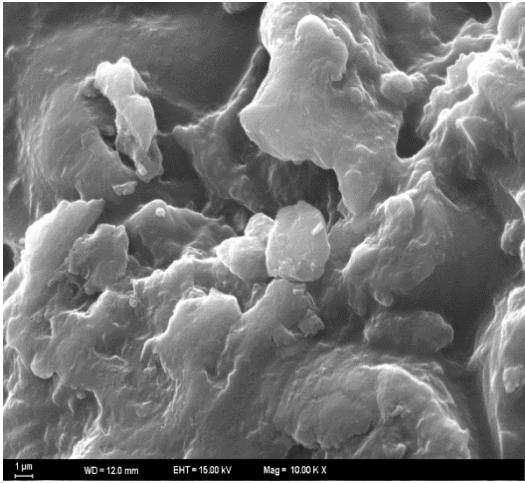
Resim 5.1. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağının SEM görüntüsü a) Adsorpsiyondan önce(Mag 60x) b) Adsorpsiyondan sonra(mag 60x) c)Adsorpsiyondan önce(Mag= 2.00Kx) d) Adsorpsiyondan sonra(Mag= 2.00Kx)



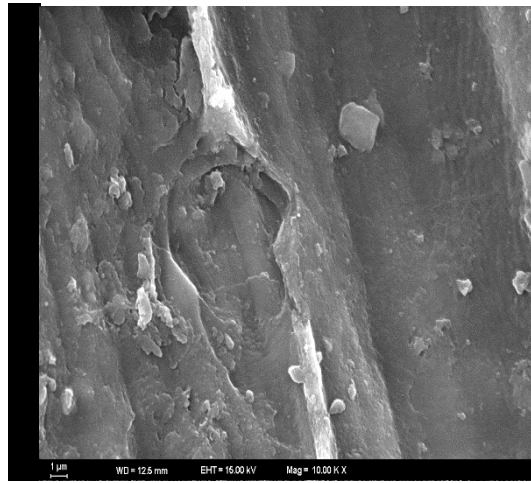
(e)



(f)



(g)



(ğ)

Resim 5.1. (devam) HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağının SEM görüntüsü e) Adsorpsiyondan önce (Mag= 5.00Kx) f) Adsorpsiyondan sonra (Mag= 5.00Kx) g) Adsorpsiyondan önce (Mag= 10.00Kx) g) Adsorpsiyondan sonra (Mag= 10.00Kx)

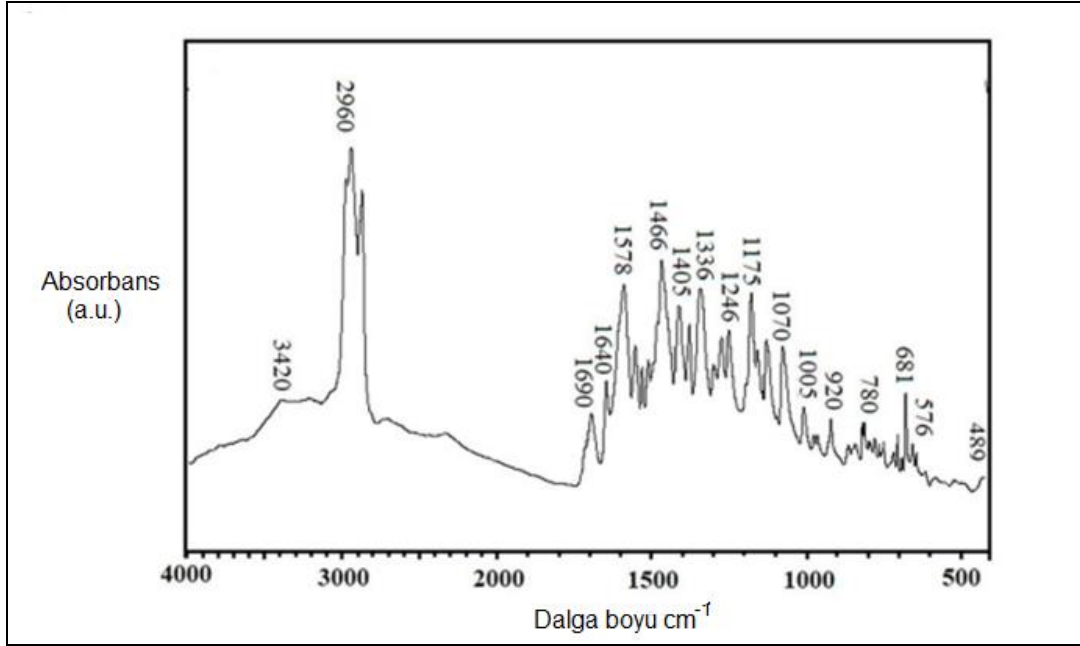
Resimde 5.1'deki SEM görüntüleri incelendiğinde adsorpsiyondan önce adsorban yüzeyinin iyi adsorpsiyon olasılığı özelliğini gösteren, düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra adsorbanın yüzeyine ait görüntü incelendiğinde, adsorbanın gözeneklerinin, oyuklarının ve yüzeyinin boya ile kaplandığı ve sonuç olarak yüzeyin pürüzsüzleştiği görülmekte olup, bu durum da adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

5.5.2. IR analizi sonuçları

Numunelerin yüzey karakteristiğini incelemek için IR spektrumu alınmıştır. Ham çam kozalağı, HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı, çam kozalağı aktif karbonu ve KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonunun adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında IR spektrumları alınarak, fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Analiz öncesinde kullanılan KBr'ün nem içermemesi, içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olabileceğinden; KBr etüvde 1 saat kurutulmuştur. Daha sonra numune 0,1 g toz KBr ile karıştırılarak pellet basımına geçilmiştir. Pellet hazırlanırken preste 7 bar basınca çıkılmış, mevcut kalıplarla ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrumu alınmıştır.

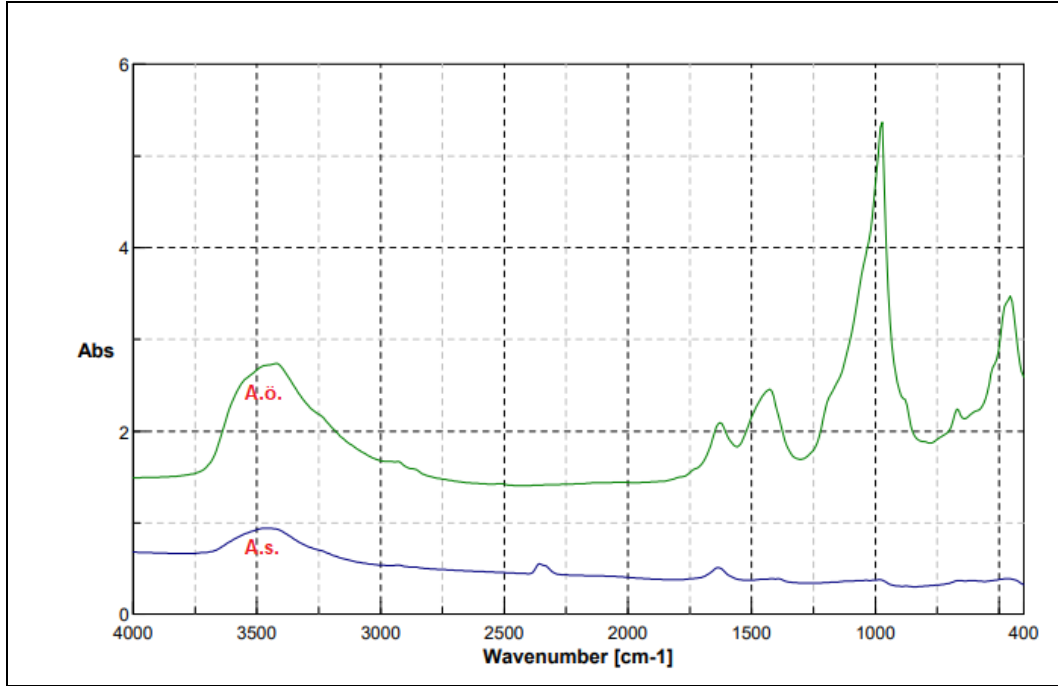
Madami ve Seoudi (2020)'nin çalışmasında Rodamin B boyasının IR spektrumunda (Şekil 5.38), 3420 cm⁻¹'de ortaya çıkan bandın, numunenin su moleküllerini absorpsiyonu sonucunda hidroksil grubunun titreşimlerini gösterdiğini, 2960 cm⁻¹ ve 2820 cm⁻¹'daki görünür bandların CH₃ grubundaki CH bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait olduğunu, 1690 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹'de görülen iki bandın sırasıyla C=O ve C=C gerilme titreşimlerine ait olduğunu, 1578 cm⁻¹–1466 cm⁻¹ aralığında görülen bandların, karakteristik aromatik halka titreşimlerini gösterdiğini, 1405 cm⁻¹'de gözlemlenen bandın, =N⁺(C₂H₆) grubundaki C–H bağının bükülme titreşimini gösterirken, 1336 cm⁻¹'deki bandın C–N-bağlı benzen halkasını gösterdiğini, yaklaşık 1246 cm⁻¹'de görülen bandın =N⁺(C₂H₆) grubundaki C–N gerilme titreşiminin sonucu olduğunu, 1173 cm⁻¹'de görülen bandın, C–O–C'nin gerilme titreşimine atfedildiğini ve 1070 cm⁻¹'deki bandın, C–O–H'nin gerilme titreşiminin bir sonucu olduğunu, 1005 cm⁻¹'deki bandın, C–O gerilme titreşimine karşılık geldiğini, 920 cm⁻¹'de geçirgenlik bandlarının karboksilik asitlerde O–H'nin bükülme titreşimini gösterdiğini, 780 cm⁻¹ ve 681 cm⁻¹'deki iki bandın aromatik halkada C–H düzlem dışı eğilme titreşimine atanan 576 cm⁻¹'de gösterilen band gibi, C–H eğilme titreşimine atfedildiğini ve 489 cm⁻¹'de görülen bandın C=C–C'ye karşılık geldiğini ifade etmişlerdir.



Şekil 5.38. Rodamin B boyasının IR spektrumu (Madami ve Seoudi, 2020)

Kozalağın adsorpsiyon kapasitesi, gözenekliliğe ve yüzeydeki fonksiyonel grupların kimyasal reaktivitesine bağlıdır. Bu nedenle, yüzey fonksiyonel gruplarının bilgisi, kozalağın adsorpsiyon kapasitesine dair bir fikir verecektir. Çam kozalağı, kimyasal bileşimi yaklaşık olarak hemiselüloz (% 46,5), lignin (% 37,4), selüloz (% 18,8) ve özütleyici (% 15,4) olan lignoselülozik bir malzemedir. Çam kozalağının bu kimyasal bileşenlerinin, UV/görünür spektroskopi ile tespit edilebilen organik fonksiyonel gruplar içerdiği bilinmektedir (Pholosi ve diğerleri, 2013). Bu gruplar malzeme yüzeyinde adsorpsiyon için aktif bölgeler oluşturacaklardır.

Şekil 5.39, bu çalışmada kullanılan ham çam kozalağının Rodamin B boyası ile adsorpsiyonu öncesi ve sonrası IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 5.39. Ham çam kozalağının Rodamin B boyası ile adsorpsiyona ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra)

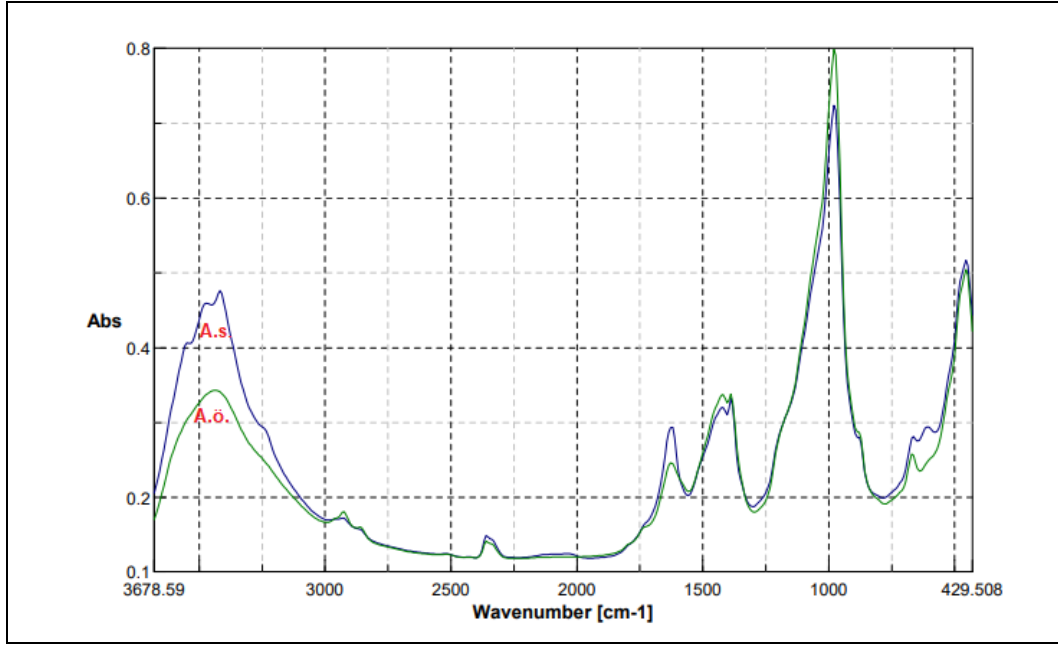
Adsorpsiyondan önce ham çam kozalağı $455,118\text{ cm}^{-1}$, $671,106\text{ cm}^{-1}$, $971,947\text{ cm}^{-1}$, $1427,07\text{ cm}^{-1}$, $1627,63\text{ cm}^{-1}$ ve $3424,96\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler göstermektedir. Spektrumlardaki belirgin pikler, $3424,96\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hidroksil grubuna ($-\text{OH}$), $1627,63\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine karşılık gelir (Deniz, 2014). $1627,63\text{ cm}^{-1}$ ve $1427,07\text{ cm}^{-1}$ pikleri iyonik karboksilik asit gruplarının ($-\text{COO}^-$) asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini göstermektedir (Pholosi ve diğerleri, 2013). $971,947\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ile ilişkilendirilebilir. Adsorpsiyondan sonra ham çam kozalağı $470,546\text{ cm}^{-1}$, $663,393\text{ cm}^{-1}$, $987,375\text{ cm}^{-1}$, $1419,35\text{ cm}^{-1}$, $1635,34\text{ cm}^{-1}$, $2360,44\text{ cm}^{-1}$ ve $3463,53\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler göstermektedir.

Pholosi ve diğerleri (2013)'nin yaptıkları çalışmada, IR kullanılarak ham çam kozalağı analizinde, örnek numunenin spektrum bantlarının dört ana bölüme ayrılabilceğini gözlemlemişler ve $3100 - 3600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunu kapsayan kesitin “OH” grubunun geniş band gösterimine ait pik olduğunu, 2700 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} dalga boyu arasındaki bölümün alifatik C-H gerilmesini gösteren pik olduğunu, 1500 cm^{-1} ve 1750 cm^{-1} dalga boyu arasındaki bölümün karbonil grubunu temsil eden pik olduğunu ve 1500 cm^{-1} dalga boyunun altındaki bölümün parmak izi bölgesini temsil ettiğini açıklamışlardır. Bu bilgilerden yola çıkarak çalışmalarında spektrumdaki göze çarpan tepe noktaları arasında,

3334,19 cm^{-1} 'deki pikin serbest hidroksil grubunu ($-\text{OH}$) temsil ettiğini, 2700-2900 cm^{-1} 'deki piklerin parafinlerin alifatik fraksiyonunun çoğunluğunu oluşturduğunu ve 1627,20 cm^{-1} ve 1447,68 cm^{-1} piklerinin iyonik karboksilik asit gruplarının ($-\text{COO}^-$) asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin göstergesi olduğunu, 1026,93 cm^{-1} 'deki tepe noktasının C–O–C ile ilişkilendirildiğini, 1511,41 cm^{-1} 'deki pikin muhtemelen bitki materyalinin lignin fraksiyonundan kaynaklanan aromatik halka titreşimlerinden kaynaklandığını, 812,30 cm^{-1} ve 659,47 cm^{-1} arasındaki piklerin ise bu aromatik bileşiklerin bükülme modlarını temsil ettiklerini, 1262,69 cm^{-1} 'deki pikin C=O deformasyon titreşiminden ve karboksilik asit ve fenolün $-\text{OH}$ gerilme oluşumundan kaynaklanan alifatik asit grubu titreşiminin göstergesi olduğunu, 1372,43 cm^{-1} 'deki tepe noktasının, amin gruplarına karşılık gelen C–N gerilme titreşimine atfedilebileceğini belirtmişlerdir (Pholosi ve diğerleri, 2013).

Mahmoodi ve diğerleri (2011)'nin ham kozalağın IR spektrumunu inceledikleri çalışmalarında, 3383,78 cm^{-1} , 2923,4 cm^{-1} , 2845,41 cm^{-1} , 1690,81 cm^{-1} , 1444,32 cm^{-1} ve 1048,65 cm^{-1} dalga boylarında pikler tespit etmişlerdir. 3383,78 cm^{-1} 'deki pikin O–H ve N–H gerilmesinden kaynaklandığını, 1690,81 cm^{-1} ve 1523,51 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla karbonil grubu gerilmesini ve NH bükülmesini yansıttığını ve 1305,59 cm^{-1} ve 1168,67 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla C–H bükülmesine ve C–O gerilmesine karşılık geldiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın sonuçlarıyla Pholosi ve diğerleri (2013) ve Mahmoodi ve diğerleri (2011)'nin yaptıkları çalışmalarının sonuçlarının tutarlı olduğu görülmektedir.

Şekil 5.40, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna ait IR spektrumunu göstermektedir.



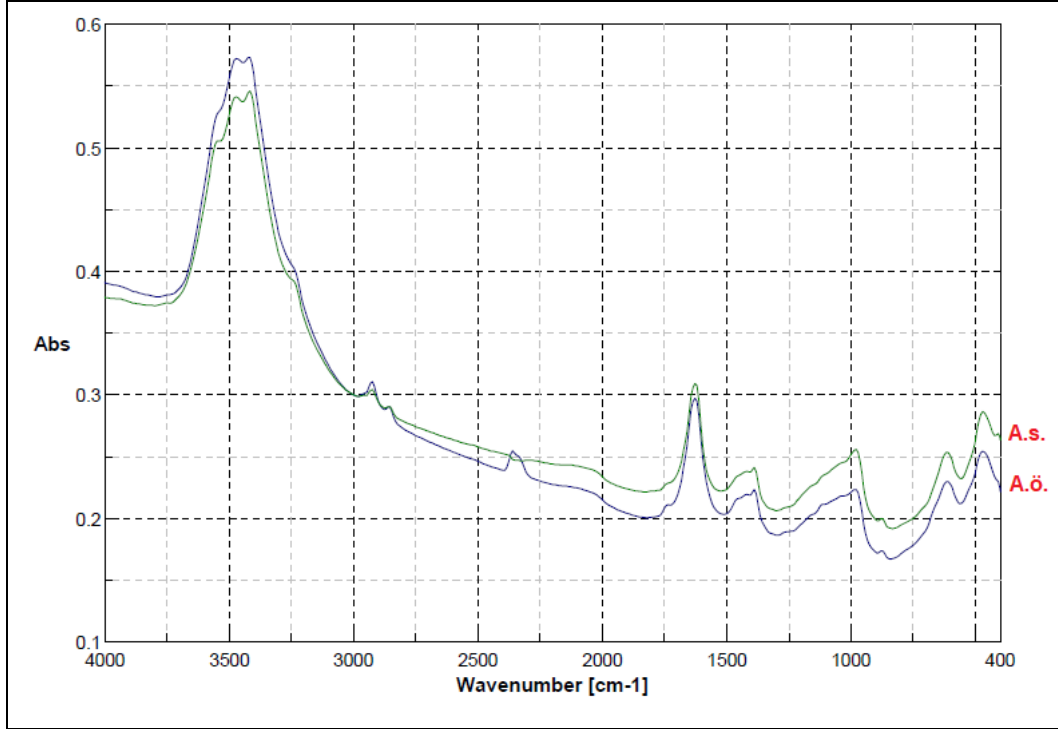
Şekil 5.40. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağının Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumu (adsorpsiyondan önce ve sonra)

Asitle aktive olmuş çam kozalağının IR spektrumları ham çam kozalağı ile benzer özellikler göstermiştir. Adsorpsiyondan önce HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı, 455,118 cm⁻¹, 671,106 cm⁻¹, 971,661 cm⁻¹, 1388,5 cm⁻¹, 1419,35 cm⁻¹, 1627,63 cm⁻¹, 2360,44 cm⁻¹, 2861,84 cm⁻¹, 2923,56 cm⁻¹ ve 3432,67 cm⁻¹'de pikler göstermektedir. HNO₃ ile aktivasyondan sonra ham çam kozalağına ait olan 971,947 cm⁻¹ piki 971,661 cm⁻¹'e, 1427,07 cm⁻¹ piki 1419,35 cm⁻¹'e, 3424,96 cm⁻¹ piki, 3432,67 cm⁻¹'e kaymıştır. Ayrıca aktivasyondan sonra gözlenen 2861,84 cm⁻¹, 2923,56 cm⁻¹ pikleri alifatik C-H gerilmesine karşılık gelir. 1388,5 cm⁻¹'de gözlenen pik ise amin gruplarına karşılık gelen C-N gerilme titreşimi ile ilişkilendirilebilir. Adsorpsiyondan sonra HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı, 455,118 cm⁻¹, 663,393 cm⁻¹, 979,661 cm⁻¹, 1388,5 cm⁻¹, 1419,35 cm⁻¹, 1619,91 cm⁻¹, 2360,44 cm⁻¹, 2931,27 cm⁻¹, 2962,13 cm⁻¹ ve 3548,38 cm⁻¹'de pikler göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra yeni bir pik gözlenmemiş olup piklerin şiddeti değişmiştir.

Çam kozalağı aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi, yüzeydeki fonksiyonel grupların kimyasal reaktivitesinin yanı sıra gözenekliliğe de bağlıdır. Bu nedenle, yüzey fonksiyonel gruplarının bilgisi, çam kozalağı aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir verecektir. Çam kozalağı, hücre duvarlarında alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik, fenolik ve diğer gruplar gibi polar fonksiyonel grupları içeren selüloz, hemiselüloz, lignin,

reçine ve tanenleri içeren epidermal ve sklerenkima hücrelerinden oluşur. Bu gruplar, malzeme yüzeyinde emilim için aktif alanlar oluşturacaktır (Sen ve diğerleri, 2011).

Şekil 5.41, çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna ait IR spektrumlarını göstermektedir.

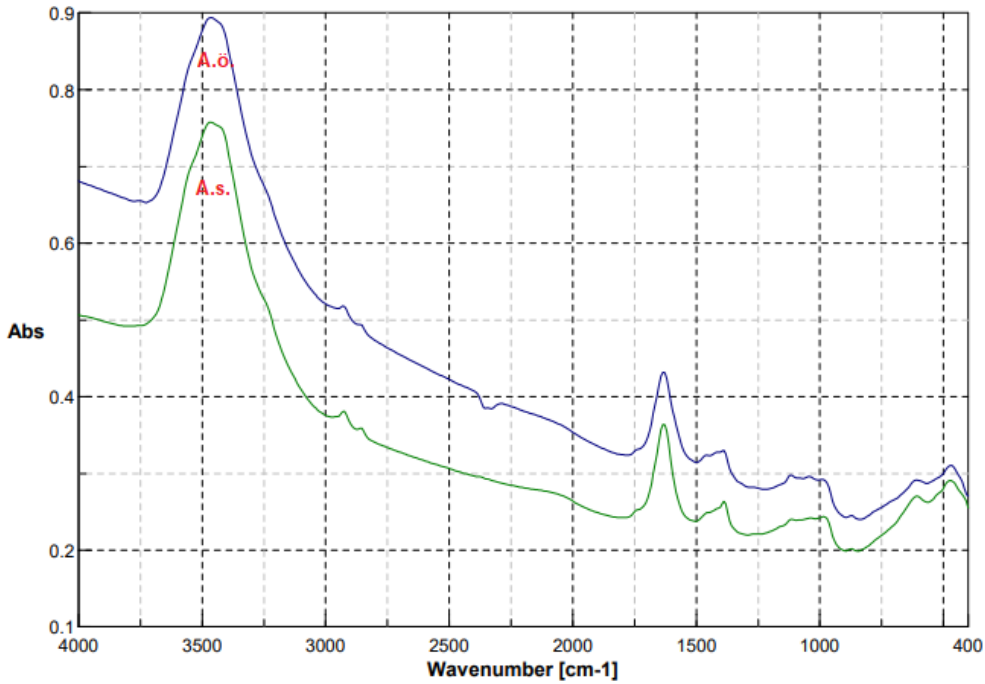


Şekil 5.41. Çam kozalağı aktif karbonunun Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra)

Adsorpsiyondan önce çam kozalağı aktif karbonu $470,546\text{ cm}^{-1}$, $617,109\text{ cm}^{-1}$, $879,381\text{ cm}^{-1}$, $979,661\text{ cm}^{-1}$, $1033,66\text{ cm}^{-1}$, $1388,5\text{ cm}^{-1}$, $1419,35\text{ cm}^{-1}$, $1627,63\text{ cm}^{-1}$, $1735,62\text{ cm}^{-1}$, $2360,44\text{ cm}^{-1}$, $2854,13\text{ cm}^{-1}$, $2923,56\text{ cm}^{-1}$, $3424,96\text{ cm}^{-1}$, $3471,24\text{ cm}^{-1}$, $3748,94\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler göstermektedir. $3424,96\text{ cm}^{-1}$ ve $3748,94\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları O-H gerilme titreşimlerini gösterir ve $2923,56\text{ cm}^{-1}$ ve $2854,13\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen spektrum bandları, özellikle C-CH ve C-CH₂ bağları nedeniyle CH_n'nin titreşimini temsil eder. $1627,63\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası, C=O ve C=C titreşimine karşılık gelir. $1388,5\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik N-alkil aromatik aminlere karşılık gelir. $1033,66\text{ cm}^{-1}$ ve $617,109\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, sırasıyla -C-C- ve -CN gerilmesine atfedilebilir. Adsorpsiyondan sonra çam kozalağı aktif karbonu, $470,546\text{ cm}^{-1}$, $617,109\text{ cm}^{-1}$, $879,381\text{ cm}^{-1}$, $979,661\text{ cm}^{-1}$, $1388,5\text{ cm}^{-1}$, $1419,35\text{ cm}^{-1}$, $1627,63\text{ cm}^{-1}$, $2144,46\text{ cm}^{-1}$, $2291,02\text{ cm}^{-1}$, $2345,02\text{ cm}^{-1}$, $2861,84\text{ cm}^{-1}$, $2923,56\text{ cm}^{-1}$

¹, 3417,24 cm⁻¹, 3471,24 cm⁻¹, 3540,67 cm⁻¹ ve 3748,94 cm⁻¹'de pikler göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra, piklerde az miktarda tepe noktası kayması gözlenmiştir. Çam kozalağı aktif karbonuna ait benzer IR spektrumları literatürde belirtilmiştir ve bu çalışmadaki sonuçlarla uyumludur (Sen ve diğerleri, 2011; Thakur ve Kaur, 2016).

Şekil 5.42, KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna ait IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 5.42. KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonunun Rodamin B boyası ile adsorpsiyonuna ait IR spektrumları (adsorpsiyondan önce ve sonra)

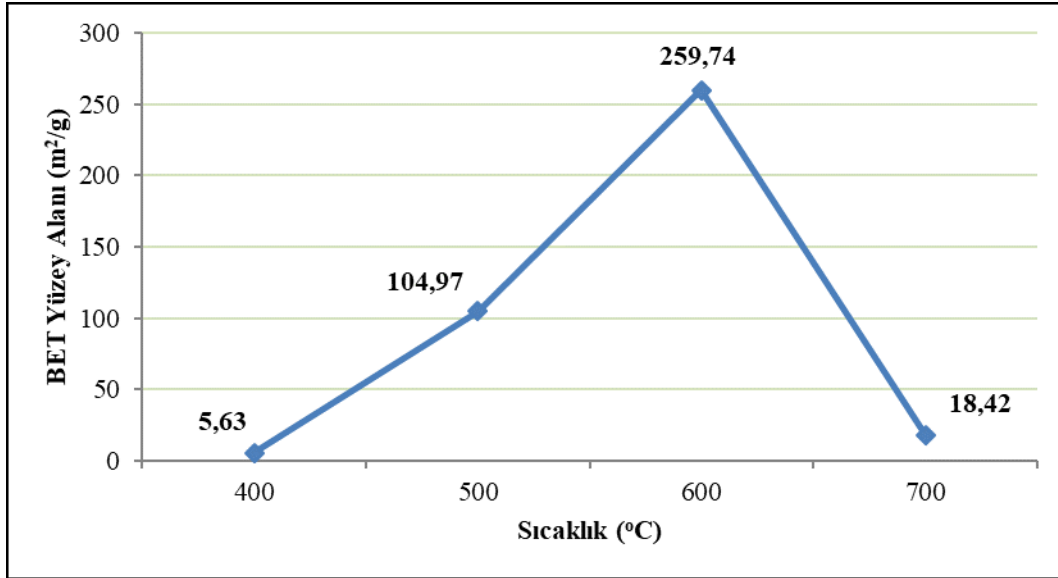
KOH ile aktifleştirilen çam kozalağı aktif karbonu adsorpsiyondan önce, 470,546 cm⁻¹, 609,396 cm⁻¹, 987,375 cm⁻¹, 1118,51 cm⁻¹, 1388,5 cm⁻¹, 1411,64 cm⁻¹, 1635,34 cm⁻¹, 2345,02 cm⁻¹, 2861,84 cm⁻¹, 2931,27 cm⁻¹, 3463,53 cm⁻¹ ve 3756,65 cm⁻¹'de pikler göstermektedir. 3463,53 ve 3756,65 cm⁻¹'deki pikler hidroksil grubuna (-OH) karşılık gelir. 1635,34 cm⁻¹ ve 1411,64 cm⁻¹ pikleri iyonik karboksilik asit gruplarının (-COO⁻) asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1388,5 cm⁻¹'de gözlenen pik amin gruplarına karşılık gelen C-N gerilme titreşimi ile ilişkilendirilebilir. 1118,51 cm⁻¹'deki pik C-O bağıny gösterir (Dharmendra ve Rasma, 2015). Adsorpsiyondan sonra 470,546 cm⁻¹, 609,396 cm⁻¹, 987,375 cm⁻¹, 1118,51 cm⁻¹, 1388,5 cm⁻¹, 1635,34 cm⁻¹,

1805,05 cm^{-1} , 2861,84 cm^{-1} , 2923,56 cm^{-1} , 3463,53 cm^{-1} ve 3756,65 cm^{-1} 'de pikler göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra yeni bir pik gözlenmemiştir.

5.5.3. BET analizi sonuçları

Spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Numunelere ait BET analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da yaptırılmıştır ve analiz sonuçları EK-6 ve Şekil 6.1- Şekil 6.10'da verilmiştir.

Çam kozalağının piroliz işlemi, 400°C-700°C sıcaklık aralığında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çam kozalağının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanları N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile belirlenmiştir. Analiz öncesi tüm numuneler 200°C' de vakum altında 12 saat gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sıcaklığının BET yüzey alanına etkisi Şekil 5.52' de verilmiştir.



Şekil 5.43. Farklı piroliz sıcaklıklarında çam kozalağından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerleri

Şekil 5.43'ten görülebileceği gibi 400°C ile 600°C arasında, karbonizasyon sıcaklığındaki artışla birlikte çam kozalağından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 5,63 m^2/g 'dan 259,74 m^2/g 'a yükselmiş ve daha sonra artan piroliz sıcaklığı ile birlikte 700°C' de 18,42

m^2/g 'a düşmüştür. Sıcaklığın 600°C 'ye kadar yükselmesi ile birlikte bu noktadan sonra artan sıcaklık ile birlikte oluşan karbon yapıların çökmesi sonucu yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir (Demiral ve Şamdan, 2016). Dolayısıyla, yüksek sıcaklık çam kozalağından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmuş ve en yüksek BET yüzey alanı değerine 600°C 'de ulaşılmıştır. Üretilen aktif karbonun adsorban olarak kullanılabilmesi için yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiği düşüncesinden hareketle, bu çalışma kapsamında en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılan 600°C 'de karbonize edilmiş çam kozalağı aktif karbonu kullanılarak, sulu çözeltilerden Rodamin B boyasının uzaklaştırılması araştırılmıştır.

Ham çam kozalağı ve HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı numuneleri için BET analiz sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. BET analizi sonuçları

Adsorbanlar	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek çapı (nm)	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
Ham çam kozalağı	8,4	3,92	$2,34 \times 10^{-2}$
HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı	23,39	2,42	$3,53 \times 10^{-2}$

Ham çam kozalağı numunesi için yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla; $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$, $3,92 \text{ nm}$ ve $2,34 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı numunesi için yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla; $23,39 \text{ m}^2/\text{g}$, $2,42 \text{ nm}$ ve $3,53 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ bulunmuştur. HNO_3 ile aktivasyon çam kozalağının yüzey alanını artırmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, doğal tarımsal bir atık olan çam kozalaklarının, Rodamin B boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorban olarak kullanımını araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada çam kozalağına HNO_3 , KOH ve NaOH ile kimyasal aktivasyon işlemi ve piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı aktif karbonuna ayrıca ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve KOH ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. $T=55^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, 1×10^{-4} M başlangıç boya derişiminde 355-710 μm boyutundaki HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerinde maksimum boya giderimi % 97 olarak bulunmuştur.

Ham çam kozalağı, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonunda maksimum boya giderimi, $\text{pH}=3$ 'te elde edilmiştir (ham çam kozalağı için % 73,1, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için % 84,8 ve çam kozalağı aktif karbonu için % 23,03). $\text{pH}=5-8$ arasında boya giderim yüzdesi neredeyse sabit kalmıştır. Yüksek pH 'larda Rodamin B boyası zwitteriyonik yapıya dönüşmekte bu durum boyanın birikimini arttırıp gözeneklerin içine girmesini engelleyerek boya giderim veriminde azalmaya neden olmaktadır.

Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyona etkisi incelendiğinde boya derişimi 1×10^{-5} M'den 1×10^{-4} M'e yükseldiğinde boya giderim verimi ham çam kozalağı ve HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için sırasıyla % 57,5'ten % 71,7'ye; % 90'dan % 93,2'ye yükselmiştir. Başlangıç boya derişimi arttıkça derişim gradyanındaki artış nedeniyle boya giderim yüzdesinin arttığı düşünülmektedir. 4×10^{-5} M derişim değerinden sonra giderim veriminin biraz düşmesinin nedeni, adsorban yüzeyindeki sınırlı sayıda boş aktif bölge ile boya moleküllerinin etkileşiminin azalmasından kaynaklanmaktadır. Çam kozalağı aktif karbonu için; boya derişimi 2×10^{-5} M'dan 1×10^{-4} M'a yükseldiğinde boya giderimi % 32,4'ten % 24,5'e düşmüştür. Adsorbanın belli bir boya derişiminde doymuş hale gelen sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olmasından dolayı boya derişimi arttıkça boya giderim yüzdesinin azaldığı düşünülmektedir.

Ham çam kozalağı, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu kullanılarak Rodamin B boyasının adsorpsiyonunda temas süresinin artmasıyla boya

giderimi artmıştır ve sırasıyla 210 dakikada, 60 dakikada ve 30 dakikada dengeye ulaşmıştır.

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi incelendiğinde adsorban miktarının artmasıyla boya giderim veriminin arttığı görülmüş olup, bu artışın nedeni adsorpsiyon için adsorbanın daha fazla aktif yüzey alanlarına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde çözelti sıcaklığı arttıkça boya gideriminin arttığı görülmüştür. Bu durum sıcaklıktaki artışla çözelti viskozitesinin azalmasıyla açıklanabilir. Sıcaklık artışıyla boyanın adsorpsiyonundaki artış adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.

Ham çam kozalağı, HNO₃, KOH ve NaOH ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile boya gideriminde elde edilen giderim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek boya giderimine 25°C sıcaklıkta % 93,2 giderim yüzdesi değeri ile HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağında ulaşılmıştır. Rodamin B boyasının çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda kimyasal aktivasyon işleminin ısı işleminden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca asidik işlemin bazik işleme göre daha etkili olduğu görülmüştür. ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄ ve KOH ile muamele edilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden Rodamin B boyasının gideriminde, elde edilen boya giderim değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek giderim verimine (% 49,71) KOH ile muamele edilen aktif karbon ile ulaşılmıştır. Bulunan sonuçlardan çam kozalağı aktif karbonu ile boyanın adsorpsiyonunda daha az giderim verimine ulaşılmasının nedeni olarak, çam kozalağı aktif karbonunun yüksek sıcaklıkla organik yapısının bozulduğu, boya moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine yeterince nüfuz edemediği ve bu nedenle boya gideriminin azaldığı düşünülmektedir.

Deneyssel olarak elde edilen tüm verilerin izoterm denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen grafiklere dayalı olarak HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı ve çam kozalağı aktif karbonu ile adsorpsiyon işleminin en iyi Langmuir izoterm modeli ile uyum gösterdiği bulunmuştur.

Elde edilen sonuçların kinetik modellere uygulanmasıyla hesaplanan R^2 korelasyon katsayısı değerlerine göre, HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyonu en iyi açıklayan kinetik model olarak yalancı ikinci derece kinetik model belirlenmiştir.

Termodinamik parametreler; HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatiftir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon işleminin normal şartlar altında kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermiştir. Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon işlemi sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizlik olduğunu gösterir. Çam kozalağı aktif karbonu için pozitif ΔH° ve ΔS° değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik ve rastgele olduğunu göstermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjide bir artışa yol açtığını ve kendiliğinden olmadığını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında doğal adsorban olarak çam kozalağı ile sulu çözeltilerden Rodamin B boyasının giderimi incelenmiştir. Bu çalışmanın endüstriyel atık sularda Rodamin B boyasının giderimi için uygulanabilirliğinin araştırılması önerilmektedir. Karıştırma hızı, farklı adsorban tanecik boyutu ve adsorban miktarı, farklı adsorbat türleri gibi adsorpsiyon parametreleri değiştirilerek bunların adsorpsiyona etkisi incelenebilir. Ayrıca adsorbanların rejenerasyonunun incelenmesi için desorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdolrahimi, N. and Tadjarodi, A. (2019). Adsorption of rhodamine-b from aqueous solution by activated carbon from almond shell. *Proceedings*, 41(1), 51.
- Adar, E. (2021). Astrazon black MBL boyasının yenilikçi bir adsorbent ile giderimi: Taguchi metodu ile işletme parametrelerinin optimizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(6), 729-736.
- Adekola, F. A., Ayodele, S. B. and Inyinbor, A. A. (2019a). Activated biochar prepared from plaintain peels: Characterization and rhodamine b adsorption data set. *Chemical Data Collections*, 19(2019), 1-5.
- Adekola, F. A., Ayodele, B. S. and Inyinbor, A. A. (2019b). Efficient rhodamine b removal Using acid-and alkaline-activated musa paradisiaca biochar. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(5), 3063-3070.
- Akbal, F. (2005). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(2), 455–458.
- Aksu, A., Murathan, A. ve Koçyiğit, H. (2011). Reaktif mavi 221'in ponza ile adsorpsiyonu ve kinetiği. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(4), 807-812.
- Aldemir, A., Kul, A. R., Elik, H. (2019). Isotherm, kinetic and thermodynamic investigation into methylene blue adsorption onto pine cone powder. *Journal of International Environmental Application & Science*, 14(4), 183-192.
- Al-Ghouti, M. A. and Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(5), 122383.
- Al-Jobouri, I. S., Dhahir, S. A., and AL-Saade, K. A. (2013). Adsorption study of rhodamin b dye on Iraqi bentonite and modified bentonite by nanocompounds TiO₂, ZnO, Al₂O₃ and sodium dodecyl sulfate. *American Journal of Environmental Science*, 9(3), 269-279.
- Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M. and Bahar, N. (2016). Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58(1), 219-225.
- Asgari, G., Roshani, B. and Ghanizadeh, G. (2012). The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, 217– 218, 123– 132.
- Asgher, M. (2012). Biosorption of reactive dyes: A review. *Water Air&Soil Pollution*, 223(5), 2417–2435.

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., and Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2017, 1-11.
- Benkhaya, S., Harfi, S. E. and Harfi, A. E. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 N°3(2017), 311-320.
- Benkhaya, S., Mrabet, S. and Harfi, A. E. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115(2020), 1-35.
- Bhardwaj, N. and Devangan, H. (2017). Removal of basic dyes from wastewater through bioadsorbent. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 4(6), 429-431.
- Boutaieb, M., Guiza, M., Román, S., Cano, B. L., Nogales, S. and Ouederni, A. (2020). Hydrothermal carbonization as a preliminary step to pine cone pyrolysis for bioenergy production. *Comptes Rendus Chimie*, 23(11-12), 607-621.
- Bozkan, H. (2012). *Azo Boyalarının Zeytin Atığı(pirina) kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 15.
- Bushra, R., Mohamad, S., Alias, Y., Jin, Y. and Ahmad, M. (2021). Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 319, 1-29.
- Canales-Flores, R. A. and Prieto-Garcia, F. (2016). Activation methods of carbonaceous materials obtained from agricultural waste. *Chemistry&Biodiversity*, 13(3), 261 – 268.
- Chakraborty, J. N. and Jaruhar, P. (2014). Dyeing of cotton with sulphur dyes using alkaline catalase as reduction catalyst. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 39(3), 303-309.
- Changmai M., Banerjee P., Nahar K. and Purkait M. K. (2018). A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 246-157.
- Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34(4), 233-261.
- Dawood, S. and Sen, T. (2014). Review on dye removal from Its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.

- Dawood, S. and Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6), 1933-1946.
- Dawood, S., Sen, T. K. and Phan, C. (2014). Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air&Soil Pollution*, 225, (1818), 1-16.
- Debnath, S., Ballav, N., Maity, A. and Pillay, K. (2017). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 679–688.
- Demiral, İ. and Şamdan, A. C. (2016). Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4 . *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138.
- Deniz, F. (2014). Optimization of biosorptive removal of dye from aqueous system by cone shell of calabrian pine. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-10.
- Deveoğlu, O. ve Karadağ R. (2011). Genel bir bakış: Doğal boyarmaddeler. *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1), 21-32.
- Deveoğlu, O. and Karadağ R. (2019). A review on the Flavonoids – A dye Source: Doğal boya kaynağı – Flavonoidler üzerine derleme. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 31(3), 188-200.
- Dharmendra, S.H.P and Rasma K. (2015). Dye removal on low cost adsorbent media developed from pine cone. *Discovery*, 40(183), 190-200.
- Ding, L., Zou, B., Gao, W., Liu, Q., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X. and Liu, Y. (2014). Adsorption of rhodamine-b from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 446, 1–7.
- Ding, Y. (2013). *A comparison of mordant and natural dyes in dyeing cotton fabrics*. Master of Science Textile Chemistry, North Carolina State University, North Carolina, 11.
- Doke, K. M. and Khan, E. M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(1), 25–44.
- El-Naas, M. H. and Alhaija, M. A. (2011). *Modeling of adsorption processes, in mathematical modelling*. New York, Nova Publishers, 15.
- Fisher, P. (1999). Review of using rhodamine b as a marker for wildlife studies. *Wildlife Society Bulletin*, (1973-2006), 27(2), 318-329.

- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010a). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2010b). An overview of dyes removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3), 255-274.
- Gad, H. M. H., El-Sayed, A. A. (2009). Activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine-b from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1070–1081.
- Ghibate R., Senhaji O. and Taouil R. (2021). Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 1-12.
- Gören, M., Murathan, H. B., Kaya, N. and Murathan, A. M. (2021a, Baskıda). Çam kozalağından üretilmiş modifiye aktif karbon ile sulu çözeltiden rodamin b boyasının adsorpsiyonu, *Politeknik Dergisi*, 1-1. DOI: 10.2339/politeknik.989900.
- Gören, M., Murathan, H. B., Kaya, N. and Murathan, A. M. (2021b). removal of rhodamine B from aqueous solution by using pine cone activated with HNO₃. *Journal of International Environmental Application & Science*, 16(3), 123-132.
- Guo, J. and Lua A. C. (2002). Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(2), 227-233.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1-2), 39–58.
- Gupta, V. K. and Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
- Gupta, V. K., Jain, R., Siddiqui, M. N., Saleh, T. A., Agarwal, S., Malati, S. and Pathak, D. (2010). Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of the dye rhodamine-b onto mustard cake and activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 5225–5229.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. and Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 217–228.
- Haddad, M. E., Rachid, M., Nabil, S. and Lazar S. (2012). Adsorptive removal of basic dye rhodamine b from aqueous media onto animal bone meal as new low cost adsorbent. *Global Journal of Human Social Science Geography & Environmental Geosciences*, 12(10), 2249-460X.
- Hauser, P. J. (2011). *Textile Dyeing*. Chapter 10: *Dyeing with Disperse Dyes*, InTech, China, pp. 196.

- Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Turan, N.G., Ozgonenel, O., Albadarin, A. B., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. and Gupta, V. K. (2015). Removal of noxious dye-Acid orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 124–131.
- Hooda, A. and Rangi, A. (2015). Natural Dyes: Sustainable way for dyeing of textiles. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2(1), 43-46.
- Imam, S. S. and Babamale, H. F. (2020). A short review on the removal of rhodamine b dye using agricultural waste-based adsorbents. *Asian Journal of Chemical Sciences*, 7(1), 25-37.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S. and Mittal, A. (2007). Removal of the hazardous dye rhodamine b through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, 85(4), 956–964.
- Jinendra U., Bilehal D., Nagabhushana B. M. and Kumar A. P. (2021). Adsorptive removal of rhodamine b dye from aqueous solution by using graphene-based nickel nanocomposite. *Heliyon*, 7(4), 1-10.
- Katheresan, V., Kansedo, J. and Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (4), 4676–4697.
- Khamparia, S. and Jaspal, D. (2016). Investigation of adsorption of rhodamine b onto a natural adsorbent argemone mexicana. *Journal of Environmental Management*, 183 (P3), 786-793.
- Khan, T.A., Sharma, S. and Ali, I. (2011). Adsorption of rhodamine b dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3(10), 286-297.
- Khan, T. A., Dahiya, S. and Ali, I. (2012). Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of rhodamine b from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 69, 58–66.
- Kharal, N. (2017). *Selection of novel technology for wastewater treatment*. A Term Paper On Modern WWT With Novel Technology. Norwegian University of Life Sciences (NMBU), Norway, 8-9.
- Kılıç, M. and Janabi, A. S. K. (2017). Investigation of dyes adsorption with activated carbon obtained from cordia myxa. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 1(2), 87–104.
- Konuklu, Y. (2020). Isıl enerji depolama uygulamaları için biyobozunur esaslı faz değiştiren madde/çam kozalağı kompozitlerinin üretilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 696- 704.

- Lacerda, V. da S., Lopez-Sotelo, J. B., Correa-Guimaraes, A., Hernandez-Navarro, S., Sanchez-Bascones, M., Navas-Gracia, L.M., Martín-Ramos, P. and Martín-Gil, J. (2015). Rhodamine b removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, 155, 67-76.
- Lakherwal, D. (2014). Adsorption of heavy metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), 41-48.
- Lemraski, E. H. and Sharafinia S. (2016). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb^{2+} adsorption onto new activated carbon prepared from persian mesquite grain. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 482-492.
- Li, K., Yu, L., Cai, J. and Zhang, L. (2021). C@TiO₂ core-shell adsorbents for efficient rhodamine b adsorption from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 320, 1-8.
- Li, Z., Meng, X. and Zhang, Z. (2019). Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of rhodamine b on MoS₂. *Materials Research Bulletin*, 111, 238-244.
- Li, Y., Zhang, X., Yang, R, Li, G. and Hu, C. (2016). Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue. *Water Science&Technology*, 73 (5), 1122–1128.
- Liu, K., Li, H., Wang, Y., Gou, X. and Duan, Y. (2015). Adsorption and removal of rhodamine b from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 477, 35-41.
- Liu H., Zhang J., Bao N., Cheng C., Ren L. and Zhang C. (2012). Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: Adsorption of trimethoprim. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 367–375.
- Luo, T. and Zhang, L. (2019). Comment on “A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of rhodamine b: Adsorption mechanism and separation property. *Chemosphere*, 218, 715-725.
- Madami, W. and Seoudi, R. (2020) Molecular and fluorescence spectroscopic studies of polyacrylic acid blended with rhodamine b mixed gold nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science*, 14(1), 790-799.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M. and Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1–3), 117-125.
- Mancuso, G., Langone, M., Laezza, M. and Andreottola, G. (2016). Decolourization of rhodamine b: A swirling jet-induced cavitation combined with NaOCl, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 18–30.

- Mansour, R. (2018). Handbook of renewable materials for coloration and finishing: *Natural dyes and pigments: extraction and applications research unit 12-04*, Beverly, Scrivener Publishing LLC, Wiley, 75-99.
- Mohammadi, A. S., Sardara, M., Mohammadi, A., Azimi, F. and Nurieh, N. (2013). Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of acid yellow 36 dye by pine cone. *Archives of Hygiene Sciences*, 2(4), 158-164.
- Mohammadi, M., Hassani, A. J., Mohamed, A. R. and Najafpour, G. D. (2010). Removal of rhodamine b from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies. *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(12), 5777–5785.
- Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A. and Randelović, M. (2011). Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276(1–3), 53-59.
- Neto, V. O. S., Raulino, G. S. C., Freire, P. T. C., Silva, M. A. A. and Nascimento, R. F. (2013). In: A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction: *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment*. New York, Nova Science Publishers, 149,166.
- Ngulube, T., Gumbo J. R., Masindi, V. and Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57.
- Obradovic, B. (2020). Guidelines for general adsorption kinetics modeling. *Hemijska Industrija*, 74 (1), 65-70.
- Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B. and Modise, S. J. (2009). Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 909–917.
- Oturak, S. (2011). Mühendislere ilham veren kozalak. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Ankara, 72-73.
- Oyekanmi, A. A., Ahmad, A., Hossain, K. and Rafatullah, M. (2019). Statistical optimization for adsorption of rhodamine b dye from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 48–58.
- Özkantar, N., Soylak, M. and Tüzen, M. (2017). Spectrophotometric detection of rhodamine b in tap water, lipstick, rouge, and nail polish samples after supramolecular solvent microextraction. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(6), 987 – 994.
- Öztürk, E. A., Bostancı, B., Benkli, Y. E., Başgöz, Ö., Güler, Ö. and Boyrazlı, M. (2017). Çam Kozalakları Karbonizasyonu. *4th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG2017)*, Sarajevo/Bosnia, 151.

- Pholosi, A. Ofomaja, A. E. and Naidoo, E. B. (2013). Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: Influence on lead(II) removal mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17(1), 77–86.
- Prabhu, K. H. and Bhute, A.S. (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review. *Journal of Natural Product and Plant Resources*, 2 (6), 649-664.
- Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscianska, J., and Pietrzak, R. (2018). Removal of rhodamine b from water by modified carbon xerogels. *Colloids and Surfaces A*, 543, 109–117.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5):716-724.
- Rahman, S. A. and Foisal, A. B. M. (2016). Dyeing of cotton fabric with basic dye in conventional method and pretreated with cationic polyacrylamide. *SEU Journal of Science and Engineering*, 10(2), 76-80.
- Saha, P. and Chowdhury, S. (2011). *Insight into adsorption thermodynamics, thermodynamics*, Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), InTech Biotechnology Department, National Institute of Technology-Durgapur, Mahatma Gandhi Avenue, Durgapur (WB)-713209 India, 359-360.
- Samal, D. P. (2014). *Characterization and study of adsorption of methylene blue dye using activated carbon*. Bachelor of Technology Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, India, 3.
- Samarghandi, M. R., Zarrabi, M., Sepehr, M. N. , Panahi, R. and Foroghi, M. (2012). Removal of acid red 14 by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic and equilibrium study. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31(3), 19-27.
- Samarghandi, M. R., Hadi, M. and McKay, G. (2014). Breakthrough curve analysis for fixed-bed adsorption of azo dyes using novel pine cone-derived active carbon”, *Adsorption Science & Technology*, 32(10), 791-806.
- Samarghandi, M. R., Zarrabi, M., Amrane, A., Soori, M. M. and Sepehr, M. N. (2013). Removal of acid black dye by pumice stone as a low cost adsorbent: kinetic, thermodynamic equilibrium studies. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(11), 2137-2147.
- Saruchi and Kumar, V. (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine b dye and Pb^{+2} ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 316–329.
- Selvam, P. P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy A. and Sivanesan S. (2008). Removal of rhodamine b from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 39–44.

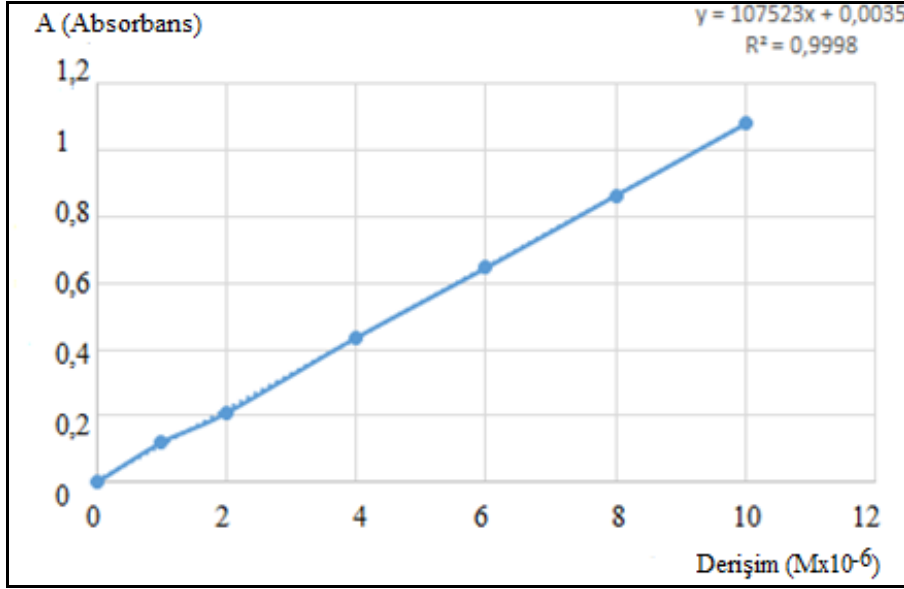
- Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2011). Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *pinus radiata*. *Water, Air&Soil Pollution*, 218(1), 499–515.
- Shah, J., Jan, M. R., Haq, A. and Khan, Y. (2013). Removal of rhodamine b from aqueous solutions and wastewater by walnut shells: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Frontiers Chemical Science and Engineering*, 7(4), 428–436.
- Sharma, R. and Saini, P. (2016). *Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites*. Chapter 2: graphene-based composites and hybrids for water purification applications. Intech Open Science, 25.
- Shayesteh, H., Kelishami A. R. and Norouzbeigi, R. (2016). Adsorption of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using pumice stone as a low-cost adsorbent: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12822–12831.
- Shen, K., and Gondal, M.A. (2017). Removal of hazardous rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 120-127.
- Silva, J. B. G., Rigoti, E. and Pergher, S. (2021). Rhodamine b adsorption in ordered mesoporous materials: A comparison efficiency on KIT-6 and CMK-8. *Results in Materials*, 9, 1-3.
- Singh, S., Parveen, N. and Gupta, H. (2018). Adsorptive decontamination of rhodamine-b from water using banana peel powder: A biosorbent. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 189–195.
- Soliman, N. K. and Moustafa, A. F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(xx), 10235–10253.
- Tan, K. L. and Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Tanyıldızı, M. Ş. ve Altundoğan, H. S. (2017). Sitrik asitle modifiye edilmiş çam kozalağıyla katyonik boya giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 29(1), 1-8.
- Teli, M. D., Paul, R., Landage, S. M. and Aich, A. (2001). Ecofriendly processing of sulphur and vat dyes-An overview. *Indian Journal of Fibre&Textile Research*, 26(1-2), 101-107.
- Thakur, A. and Kaur H. (2016). Removal of hazardous rhodamine b dye by using chemically activated low cost adsorbent: pine cone charcoal. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 5(4), 17-28.

- Thakur, R. S. Katoch, S. S. and Modi, A. (2020). Assessment of pine cone derived activated carbon as an adsorbent in defluoridation. *SN Applied Sciences*, 2(8), 1407.
- Vanamudan, A., Bandwala, K. and Pamidimukkala, P. (2014). Adsorption property of rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinylpyrrolidone)/montmorillonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 506–513.
- Veliev, E. V., Öztürk, T., Veli, S. and Fatullayev A. G. (2006). Application of diffusion model for adsorption of azo reactive dye on pumice. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(2), 347-353.
- Vigneshwaran, S., Sirajudheen, P., Karthikeyan, P. and Meenakshi, S. (2021). Fabrication of sulfur-doped biochar derived from tapioca peel waste with superior adsorption performance for the removal of malachite green and rhodamine B dyes. *Surfaces and Interfaces*, 23, 100920.
- Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., Dharmendirakumar, M. (2012). Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye rhodamine-b from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(1), 157-170.
- Xu, C., Wu, H. and Gu, F. L. (2014). Efficient adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine b under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 185–192.
- Yagub, M. T., Sen, T. K. and Ang, M. (2014a). Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. *Environmental Earth Sciences*, 71(4), 1507–1519.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2014b). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yamaguchi, S., Minbuta, S. and Matsui, K. (2018). Rhodamine b adsorption on anodic porous alumina in sodium dodecyl sulfate solutions. *Colloids and Surfaces A*, 555, 209–216.
- Yargıç, A. Ş. (2020). Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin 25 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi ve % giderim etkinliğinin istatistiksel analizi. *Politeknik Dergisi*, 23(4), 941-954.
- Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature-A review. *Separation and Purification Technology*, 26, 195–205.
- Zamouche, M. and Hamdaoui, O. (2012a). A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption. *Energy Procedia*, 18, 1047 – 1058.
- Zamouche, M. and Hamdaoui, O. (2012b). Sorption of rhodamine b by cedar cone: effect of pH and ionic strength. *Energy Procedia*, 18, 1228 – 1239.

- Zamouche, M., Arris, S. and LeHocine, M. B. (2014). Removal of rhodamine b from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1523-1531.
- Zhang, J., Hu, X., Yan, X., Feng, R., Zhou, M. and Xue, J. (2019). Enhanced adsorption of rhodamine b by magnetic nitrogen-doped porous carbon prepared from bimetallic ZIFs. *Colloids and Surfaces A*, 575, 10–17.
- Zulu, C. B., Onyango, M. S., Ren, J. and Lwesifi, T. Y. (3 - 5 May 2017). *Modified pine cone for dye pollutants removal from aqueous solution*. Proceedings of the Sustainable Research and Innovation Conference, JKUAT Main Campus, Kenya.

EKLER

EK-1. Rodamin B boyası için kalibrasyon grafiği



Şekil 1.1. Rodamin B kalibrasyon grafiği

EK-2. Adsorpsiyon verileri

Çizelge 2.1. Ham çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Ham çam kozalağı için adsorpsiyon verileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	2,64	4,49E-05	4,83	55,11
30	2,86	4,04E-05	4,35	59,62
75	3,09	3,55E-05	3,83	64,46
105	3,07	3,58E-05	3,86	64,18
120	3,10	3,54E-05	3,81	64,64
165	3,15	3,41E-05	3,68	65,85
180	3,21	3,29E-05	3,54	67,11
195	3,29	3,13E-05	3,37	68,69
210	3,30	3,12E-05	3,36	68,83
225	3,37	2,96E-05	3,19	70,36
245	3,38	2,95E-05	3,18	70,48
285	3,44	2,83E-05	3,05	71,71

Çizelge 2.2. HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyon verileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	3,72	2,23E-05	0,48	77,75
45	4,15	1,35E-05	0,29	86,54
60	4,24	1,15E-05	0,25	88,54
90	4,33	9,6E-06	0,21	90,40
105	4,39	8,35E-06	0,18	91,65
120	4,43	7,51E-06	0,17	92,49
135	4,45	7,14E-06	0,16	92,86
150	4,46	6,95E-06	0,15	93,05
165	4,46	6,81E-06	0,15	93,19

EK-2. (devam) Adsorpsiyon verileri

Çizelge 2.3. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler (T=35°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyon verileri (T=35°C, C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	3,72	2,23E-05	0,48	77,75
30	4,03	1,58E-05	0,34	84,21
45	4,19	1,25E-05	0,27	87,47
60	4,25	1,13E-05	0,25	88,68
75	4,31	1,01E-05	0,22	89,89
90	4,36	8,95E-06	0,20	91,05
105	4,40	8,21E-06	0,18	91,79
165	4,51	5,88E-06	0,13	94,12

Çizelge 2.4. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler (T=45°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyon verileri (T=45°C, C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	4,02	1,62E-05	0,35	83,84
30	4,26	1,11E-05	0,24	88,86
45	4,37	8,67E-06	0,19	91,33
60	4,41	7,93E-06	0,17	92,07
90	4,50	5,98E-06	0,13	94,02
120	4,59	4,16E-06	0,09	95,84
135	4,59	4,16E-06	0,09	95,84
165	4,62	3,65E-06	0,08	96,35

EK-2. (devam) Adsorpsiyon verileri

Çizelge 2.5. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler (T=55°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

HNO ₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için adsorpsiyon verileri (T=55°C, C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	4,18	1,27E-05	0,28	87,28
30	4,30	1,02E-05	0,22	89,79
45	4,36	8,95E-06	0,20	91,05
60	4,46	6,81E-06	0,15	93,19
90	4,52	5,74E-06	0,13	94,26
105	4,55	5,00E-06	0,11	95,00
120	4,58	4,35E-06	0,10	95,65
135	4,60	3,88E-06	0,09	96,12
150	4,62	3,60E-06	0,08	96,40
165	4,65	3,00E-06	0,07	97,00

Çizelge 2.6. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler (T=25°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

Çam kozalağı aktif karbonu için adsorpsiyon verileri (T=25°C, C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	1,16	7,57E-05	1,63	24,32
30	1,14	7,61E-05	1,64	23,85
45	1,08	7,74E-05	1,67	22,55
75	1,09	7,73E-05	1,67	22,74
105	1,17	7,55E-05	1,63	24,46

Çizelge 2.7. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler (T=35°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

Çam kozalağı aktif karbonu için adsorpsiyon verileri (T=35°C, C ₀ =1x10 ⁻⁴ M)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	1,18	7,54E-05	1,62	24,64
60	1,27	7,35E-05	1,58	26,50
90	1,14	7,62E-05	1,64	23,81
105	1,26	7,36E-05	1,59	26,36

EK-2. (devam) Adsorpsiyon verileri

Çizelge 2.8. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonu için deneysel veriler ($T=45^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Çam kozalağı aktif karbonu için adsorpsiyon verileri ($T=45^{\circ}\text{C}$, $C_0=1 \times 10^{-4} \text{ M}$)				
t (dakika)	q (mg/g)	derişim (M)	absorbans	% boya giderimi
15	1,35	7,18E-05	1,55	28,22
30	1,42	7,04E-05	1,52	29,62
45	1,40	7,08E-05	1,53	29,20
60	1,38	7,12E-05	1,53	28,83

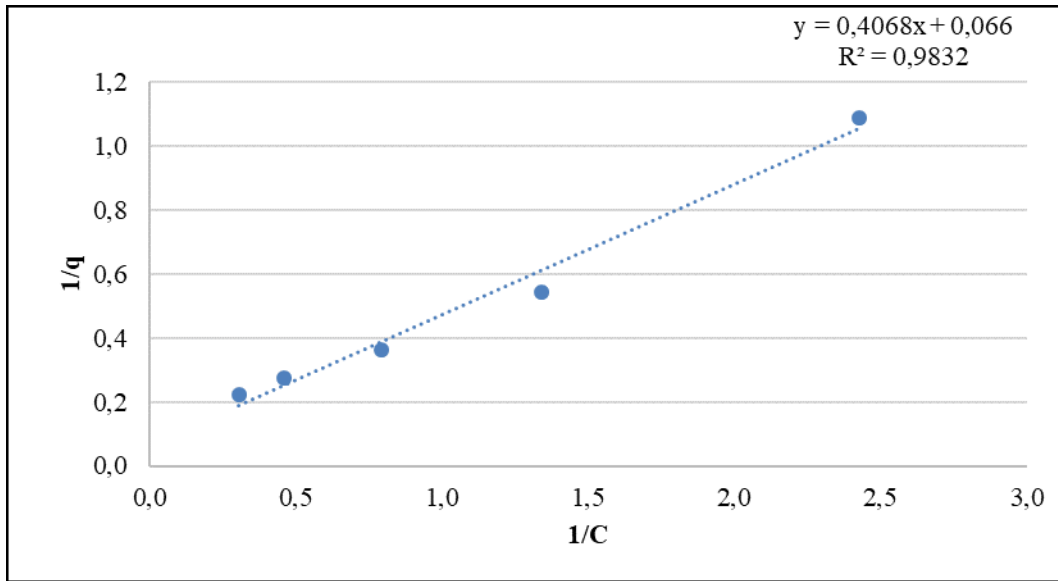
EK-3. Adsorpsiyon izotermi örnek hesaplama

Langmuir izotermi

HNO₃ ile işlem görmüş kozalak için; T=25°C’de Langmuir ve Freundlich izotermi için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

Eşitlik 3.1’den 1/C’ye karşı 1/q grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikten q_0 ve K_L bulunur. K_L ve q’nun değeri sırasıyla düz çizginin eğiminden ve kesişme noktasından hesaplanabilir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + \left(\frac{1}{K_L q_0}\right)\left(\frac{1}{C}\right) \quad (3.1)$$



Şekil 3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi (HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu, T=25°C)

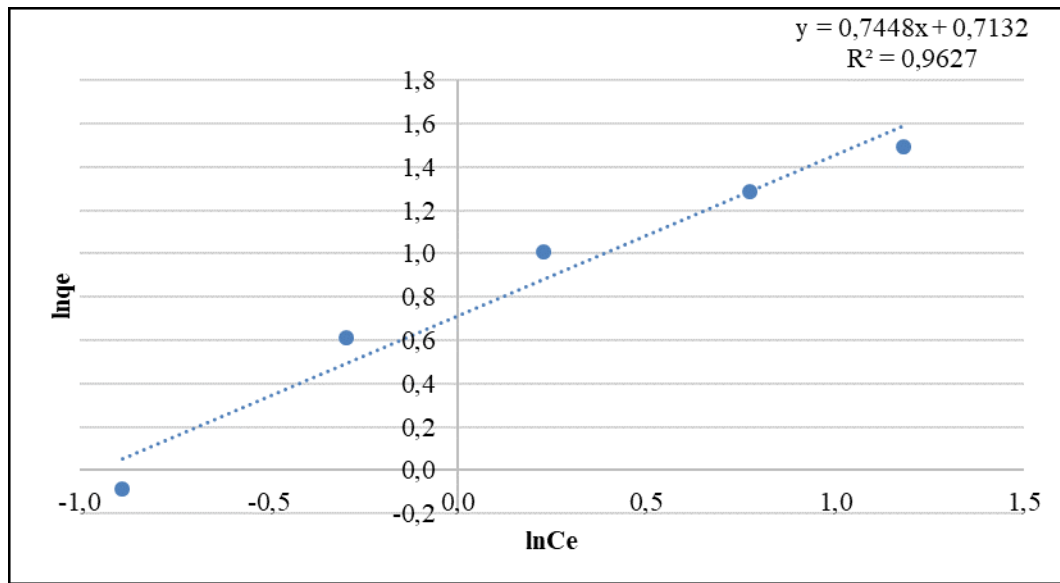
Şekil 3.1’den 1/C’ye karşı 1/q grafiğinden elde edilen doğru denkleminin $y = 0,4068x + 0,066$ ($R^2 = 0,9832$) kesişim noktasından $q_0=15$ mg/g ve eğiminden $K_L=0,16$ L/mg olarak hesaplanmıştır.

EK-3. (devam) Adsorpsiyon izotermi örnek hesaplama

Freundlich izotermi

Eş. 3.2'den $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_f$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (3.2)$$



Şekil 3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi (HNO_3 ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu, $T=25^\circ\text{C}$)

Şekil 3.2'den $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğinden elde edilen doğru denkleminin $y = 0,7448x + 0,7132$ ($R^2 = 0,9627$) kesişim noktasından $K_F=5,2$ (L/g) ve eğiminden $n=1,34$ olarak hesaplanmıştır.

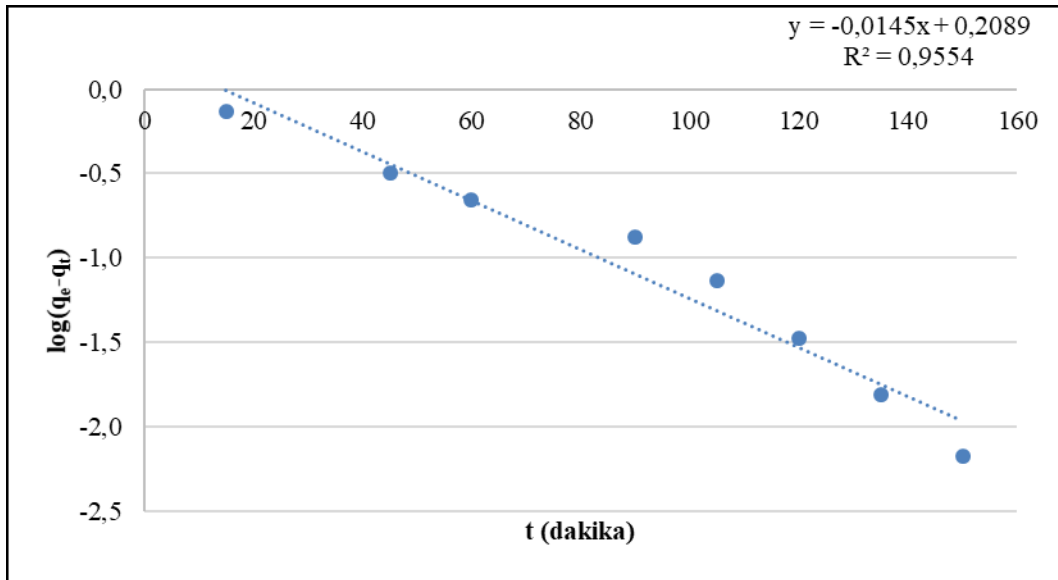
EK-4. Adsorpsiyon kinetiği için örnek hesaplama

Yalancı-birinci derece kinetik model

T=25°C’de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği hesaplamaları aşağıda verilmektedir.

Eşitlik 4.1 yardımıyla $\log (q_e - q_t)$ ’nin t’ye karşı çizilen grafiğin eğiminden k_1 hız sabiti hesaplanır, grafiğin kesişim noktasından ise q_e değeri hesaplanır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.1)$$



Şekil 4.1. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği (T=25°C, C₀=10⁻⁴ M)

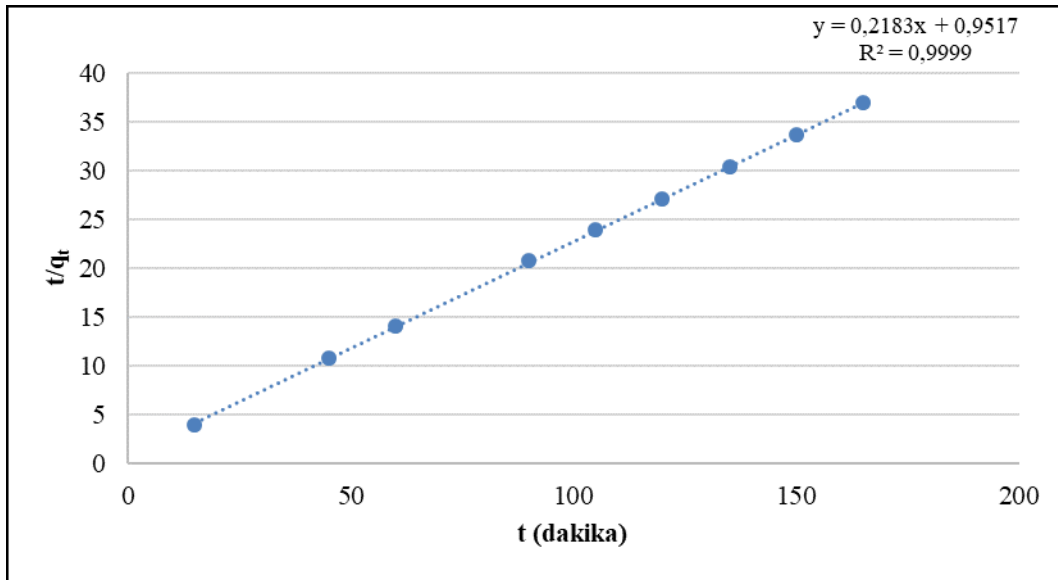
HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı birinci derece kinetiği (T= 25°C, C₀=1x10⁻⁴ M) için Şekil 4.1’de çizilen doğru denkleminin $y = -0,0145x + 0,2089$ ($R^2 = 0,9554$) eğiminden $k_1=0,0334$ (dakika⁻¹) kesim noktasından $q_e=1,618$ mg/g olarak hesaplanmıştır.

EK-4. (devam) Adsorpsiyon kinetiği için örnek hesaplama

Yalancı-ikinci derece kinetik model

T=25°C’de HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği hesaplamaları aşağıda verilmektedir. Eşitlik 4.2’ den Hız sabiti k₂ ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t ’nin t’ye karşı çizilen grafiğinin kesişimi $\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right)$ ve eğiminden $\left(\frac{1}{q_e}\right)$ hesaplanır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.2.)$$



Şekil 4.2. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği (T=25°C, C₀=1x10⁻⁴ M)

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiği (T= 25°C, C₀=1x10⁻⁴ M) için Şekil 4.2’ de çizilen doğru denkleminin y = 0,2183x + 0,9517 (R² = 0,9999) kesim noktasından; k₂=0,05 (g/mg.dakika); eğiminden q_e=4,58 mg/g olarak hesaplanmıştır.

EK 5. Adsorpsiyon termodinamiği için örnek hesaplama

Eşitlik 5.1'den hesaplanan K_C değerlerinden $\ln K_C$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiği (Şekil 5.1) çizilir ve Eşitlik 5.2' den yararlanarak eğimden ΔH° ve kaymadan ΔS° değeri elde edilir. K_C : denge sabitini, C_a : dengede adsorplanan boya derişimini (mg/L); C_e : dengede çözültide kalan boya derişimini (mg/L) göstermektedir. $\ln K$ ve $1/T$ değerleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (5.1)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.2)$$

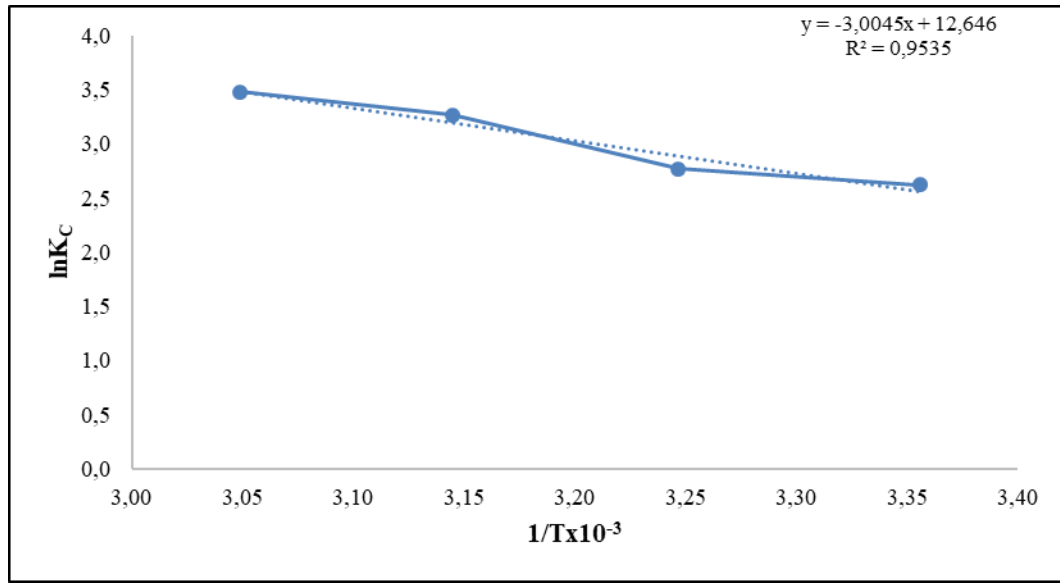
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (5.3)$$

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için $\ln K_C$ değerleri $C_o=1 \times 10^{-4}$ M'da 25°C için 2,62; 35°C için 2,77; 45°C için 3,27 ve 55°C için 3,48 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. Rodamin B boyasının HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine adsorpsiyonuna ait $\ln K_c$ ve $1/T$ değerleri ($C_o=1 \times 10^{-4}$ M)

1×10^{-4} M	$1/T$	$\ln K_c$
	0,003356	2,62
	0,003247	2,77
	0,003145	3,27
	0,003049	3,48

EK 5. (devam) Adsorpsiyon termodinamiği için örnek hesaplama

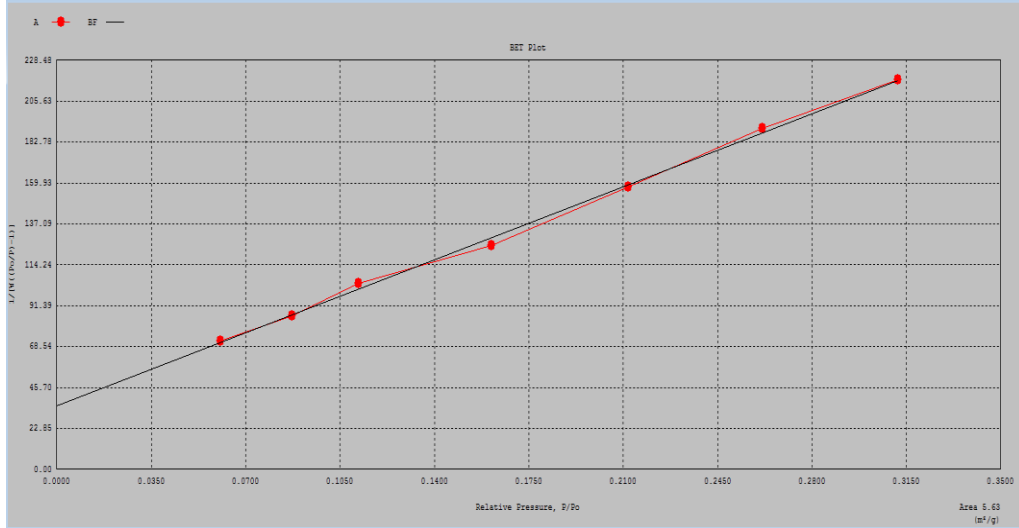


Şekil 5.1. HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için $1/T - \ln K$ grafiği ($C_0=1 \times 10^{-4}$ M)

Eşitlik 5.2'den ve Şekil 5.1'de yer alan doğru denkleminin eğiminden $\Delta H^\circ=24,98$ kJ/mol ve kaymadan $\Delta S^\circ=105$ J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 5.3'ten ΔG° değerleri 25°C için -6,49 kJ/mol, 35°C için -7,09 kJ/mol, 45°C için -8,64 kJ/mol ve 55°C için -9,48 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

EK-6. BET yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

Çam kozalağının, 400°C-700°C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanları N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları ve BET yüzey alanı grafikleri (Şekil 6.1- Şekil 6.3) aşağıda yer almaktadır.



Şekil 6.1. BET yüzey alanı grafiği (T=400°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

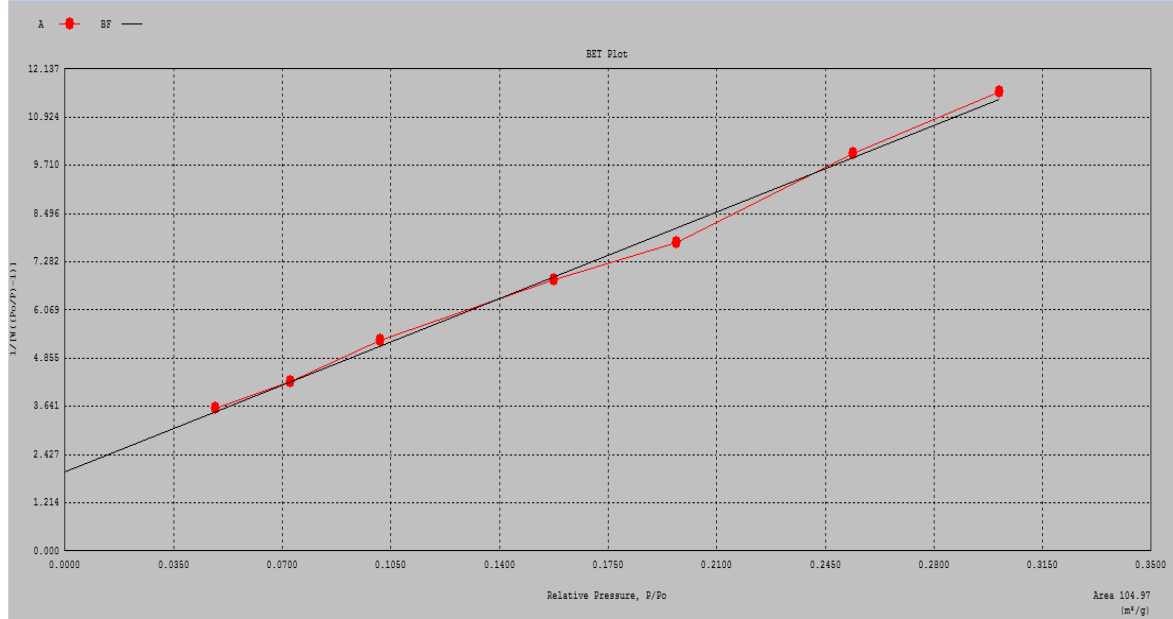
File name: C:\bet cihazı\HZKAYA(kozalak400).RAW		
Sample ID: KOZALAK 400 Description: H Z KAYA		
Comments:		
Operator: CA	Sample weight: 0.0498 g	
Analysis gas: NITROGEN	X sect. area: 16.2 Å ² /molec	Non-ideality: 6.58e-05
Adsorbate (DRP): Nitrogen	Bath Temp.: 77.40	
Outgas Temp: 200.0 °C	Outgas Time: 12.0 hrs	Analysis Time: 119.5 min
P/Po tolerance: 3	Equil. time: 2	End of run: 01/25/2018 11:57
Station #: 3	PC sw. version: 1.23	

MULTIPOINT BET		
P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
6.0949e-02	0.7216	7.197E+01
8.7438e-02	0.8936	8.580E+01
1.1206e-01	0.9717	1.039E+02
1.6131e-01	1.2318	1.249E+02
2.1203e-01	1.3635	1.579E+02
2.6189e-01	1.4918	1.903E+02
3.1203e-01	1.6677	2.176E+02

Area = 5.633E+00 m ² /g
Slope = 5.827E+02
Y - Intercept = 3.552E+01
Correlation Coefficient = 0.998932
C = 1.741E+01

Şekil 6.2. BET yüzey alanı sonucu (T=400°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları



Şekil 6.3. BET yüzey alanı grafiği (T=500°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

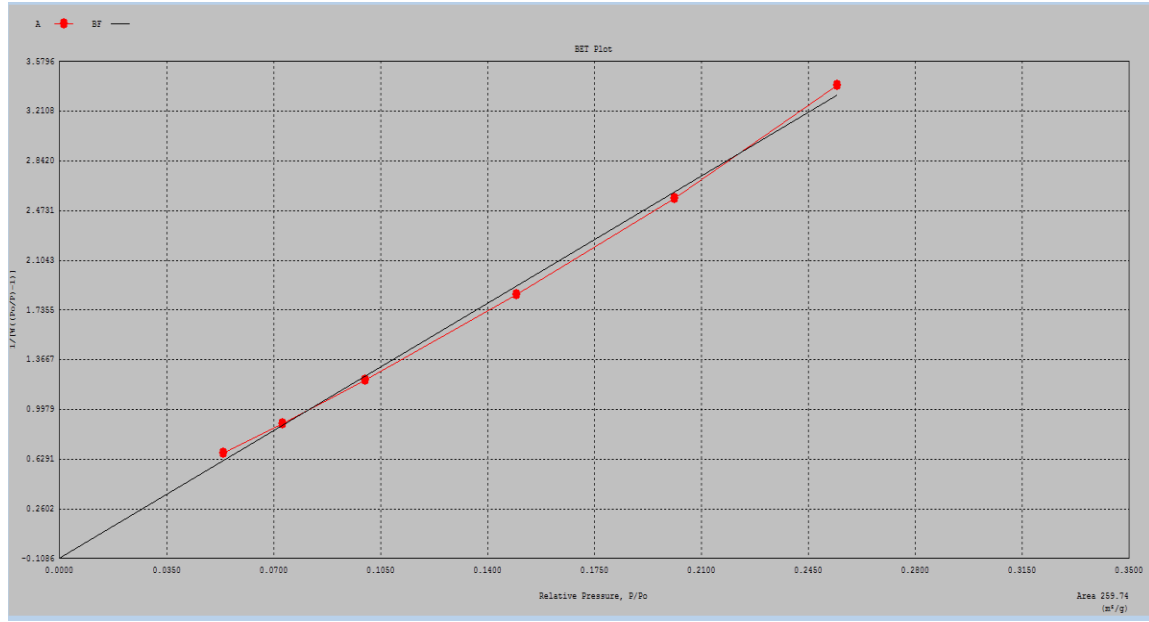
File name:	C:\bet cihazı\HZKAYA(kozalak500).RAW		
Sample ID:	KOZALAK 500	Description:	H Z KAYA
Comments:			
Operator:	CA	Sample weight:	0.0573 g
Analysis gas:	NITROGEN	X sect. area:	16.2 Å ² /molec
Adsorbate (DRP):	Nitrogen	Bath Temp.:	77.40
Outgas Temp:	200.0 °C	Outgas Time:	12.0 hrs
P/Po tolerance:	3	Equil. time:	2
Station #:	4	End of run:	01/25/2018 14:45
	PC sw. version:	1.23	

MULTIPOINT BET		
P/Po	Volume	1/(W((Po/P)-1))
	[cc/g] STP	
4.8730e-02	11.3801	3.602E+00
7.2957e-02	14.7378	4.273E+00
1.0190e-01	17.1436	5.295E+00
1.5789e-01	21.9358	6.839E+00
1.9731e-01	25.3674	7.753E+00
2.5423e-01	27.2665	1.000E+01
3.0130e-01	29.8480	1.156E+01

Area =	1.050E+02 m ² /g
Slope =	3.118E+01
Y - Intercept =	1.993E+00
Correlation Coefficient =	0.997896
C =	1.664E+01

Şekil 6.4. BET yüzey alanı sonucu (T=500°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları



Şekil 6.5. BET yüzey alanı grafiği (T=600°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

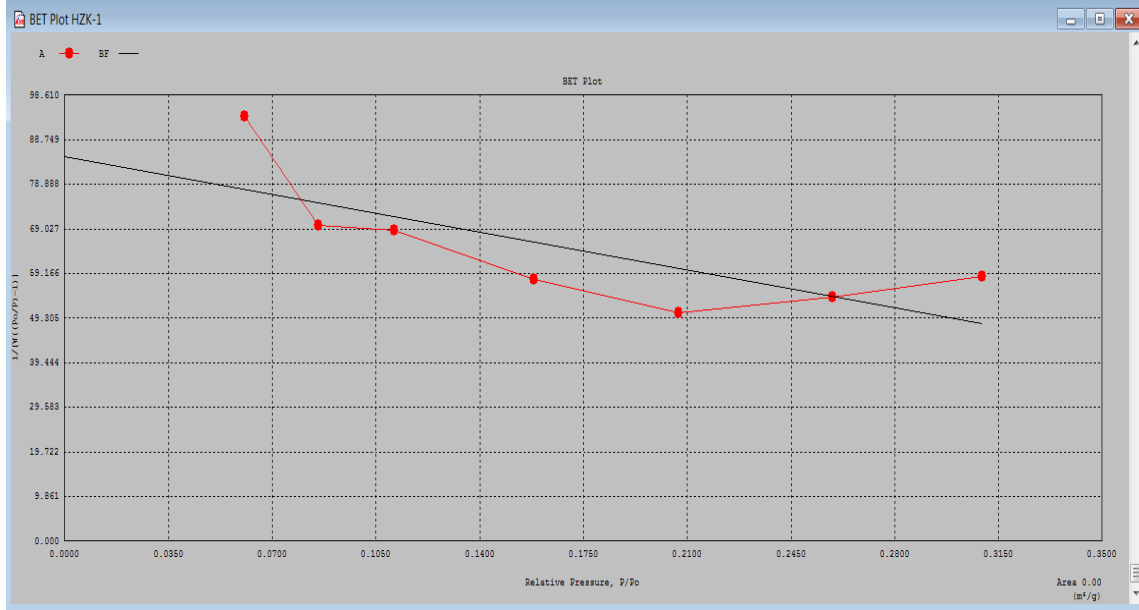
File name: C:\bet cihazı\HZKAYA(kozalak600).RAW		
Sample ID: KOZALAK 600 Description: H Z KAYA		
Comments:		
Operator: CA	Sample weight: 0.06 g	
Analysis gas: NITROGEN	X sect. area: 16.2 Å²/molec	Non-ideality: 6.58e-05
Adsorbate (DRP): Nitrogen	Bath Temp.: 77.40	
Outgas Temp: 200.0 °C	Outgas Time: 12.0 hrs	Analysis Time: 344.5 min
P/Po tolerance: 3	Equil. time: 2	End of run: 01/25/2018 15:43
Station #: 5	PC sw. version: 1.23	

MULTIPOINT BET		
P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.3803e-02	67.4718	6.743E-01
7.3175e-02	70.5935	8.949E-01
1.0023e-01	73.2928	1.216E+00
1.4970e-01	76.0873	1.851E+00
2.0135e-01	78.5920	2.567E+00
2.5470e-01	80.3288	3.404E+00

Area = 2.597E+02 m²/g
Slope = 1.352E+01
Y - Intercept = -1.086E-01
Correlation Coefficient = 0.998632
C = -1.235E+02

Şekil 6.6. BET yüzey alanı sonucu (T=600°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları



Şekil 6.7. BET yüzey alanı grafiği (T=700°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

File name:	C:\QCdata\PhysData\HZK-1.RAW
Sample ID:	1
Description:	H. Z. KAYA
Comments:	
Operator:	KB
Sample weight:	0.0799 g
Analysis gas:	NITROGEN
X sect. area:	16.2 Å ² /molec
Non-ideality:	6.58e-05
Adsorbate (DRP):	Nitrogen
Bath Temp.:	77.40
Outgas Temp:	200.0 °C
Outgas Time:	12.0 hrs
Analysis Time:	61.0 min
P/Po tolerance:	3
Equil. time:	2
End of run:	02/23/2018 10:18
Station #:	2
PC sw. version:	1.23

SINGLE POINT BET		
Single point area = 18.42 m ² /g at P/Po = 0.30970		
MULTIPOINT BET		
P/Po	Volume	1/(W((Po/P)-1))
	[cc/g] STP	
6.0859e-02	0.5521	9.391E+01
8.5800e-02	1.0748	6.986E+01
1.1137e-01	1.4596	6.870E+01
1.5857e-01	2.6096	5.778E+01
2.0724e-01	4.1395	5.053E+01
2.5926e-01	5.1949	5.391E+01
3.0970e-01	6.1312	5.855E+01
Area = 0.000E+00 m ² /g		
Slope = -1.192E+02		
Y - Intercept = 8.506E+01		
Correlation Coefficient = 0.749810		
C = -4.010E-01		

Şekil 6.8. BET yüzey alanı sonucu (T=700°C’de piroliz işlemi uygulanan çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

Ham çam kozalağı için spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür ve analiz sonuçları aşağıda yer almaktadır.

File name: G:\Kemal Behlülgi\QCdata\PhysData\BC-2.RAW					
Sample ID: 2		Description: B. CELIK			
Comments:					
Operator: KB		Sample weight: 0.0844 g			
Analysis gas: NITROGEN		X sect. area: 16.2 Å ² /molec		Non-ideality: 6.58e-05	
Adsorbate (DRP): Nitrogen		Bath Temp.: 77.40			
Outgas Temp: 200.0 °C		Outgas Time: 12.0 hrs		Analysis Time: 281.5 min	
P/Po tolerance: 3		Equil. time: 2		End of run: 11/13/2018 18:30	
Station #: 3		PC sw. version: 1.23			

Isotherm

P/Po	Volume	P/Po	Volume	P/Po	Volume
[cc/g] STP		[cc/g] STP		[cc/g] STP	
2.2336e-02	0.0803	6.1163e-01	4.0921	6.3388e-01	5.6255
3.2738e-02	0.1185	6.6178e-01	4.3533	5.8860e-01	5.1885
4.2768e-02	0.1483	7.1164e-01	4.6191	5.3870e-01	4.7474
5.2431e-02	0.2696	7.6156e-01	4.8299	4.8856e-01	4.2965
6.2703e-02	0.3490	8.1169e-01	5.0229	4.3854e-01	3.8594
1.1209e-01	0.6784	8.6146e-01	5.2245	3.8860e-01	3.3920
1.6198e-01	0.9953	9.1181e-01	5.3674	3.3848e-01	2.9281
2.1203e-01	1.2715	9.5440e-01	7.3548	2.8849e-01	2.4581
2.6191e-01	1.5507	9.9365e-01	12.6626	2.3702e-01	2.3286
3.1196e-01	1.7917	9.5074e-01	7.2080	1.8852e-01	1.7744

P/Po	Volume	P/Po	Volume	P/Po	Volume
[cc/g] STP		[cc/g] STP		[cc/g] STP	
3.6197e-01	1.9980	8.9783e-01	6.6461	1.3853e-01	1.2072
4.1211e-01	2.1807	8.4333e-01	6.1496	8.8570e-02	0.6084
4.6207e-01	2.3591	7.8895e-01	5.7255	2.7848e-02	0.1004
5.0836e-01	3.4891	7.3861e-01	5.3432	1.7862e-02	0.0638
5.6164e-01	3.7988	6.8911e-01	4.8420		

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
10.82	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
13.17	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
16.33	1.429E-03	3.501E+00	5.653E-04	1.384E+00	2.122E-02	5.196E+01
18.83	2.991E-03	6.818E+00	6.355E-04	1.350E+00	2.751E-02	5.844E+01
21.28	4.659E-03	9.955E+00	6.814E-04	1.281E+00	3.335E-02	6.269E+01
23.88	4.659E-03	9.955E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
26.73	5.916E-03	1.183E+01	4.291E-04	6.422E-01	2.638E-02	3.948E+01
29.83	7.160E-03	1.350E+01	3.807E-04	5.106E-01	2.612E-02	3.503E+01
33.31	8.421E-03	1.502E+01	3.413E-04	4.099E-01	2.615E-02	3.141E+01
37.30	9.568E-03	1.625E+01	2.675E-04	2.868E-01	2.295E-02	2.461E+01

Şekil 6.9. BET yüzey analizi sonucu (Ham çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [m ² /Å/g]	Ds(d) [cc/g]	Dv(log d) [m ² /g]	Ds(log d)
41.98	1.075E-02	1.737E+01	2.322E-04	2.212E-01	2.242E-02	2.136E+01
47.59	1.188E-02	1.832E+01	1.850E-04	1.555E-01	2.025E-02	1.702E+01
54.07	1.301E-02	1.916E+01	1.642E-04	1.215E-01	2.042E-02	1.511E+01
62.89	1.301E-02	1.916E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
74.91	1.417E-02	1.978E+01	8.810E-05	4.705E-02	1.516E-02	8.093E+00
91.22	1.499E-02	2.014E+01	4.229E-05	1.854E-02	8.849E-03	3.880E+00
117.98	1.585E-02	2.043E+01	2.526E-05	8.565E-03	6.814E-03	2.310E+00
169.43	1.681E-02	2.066E+01	1.384E-05	3.268E-03	5.324E-03	1.257E+00
307.08	1.778E-02	2.078E+01	4.740E-06	6.174E-04	3.221E-03	4.196E-01
1725.10	2.656E-02	2.099E+01	3.338E-06	7.740E-05	1.009E-02	2.340E-01
AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY						
SURFACE AREA DATA						
Multipoint BET..... 8.406E+00 m ² /g						
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 1.442E+01 m ² /g						
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 2.099E+01 m ² /g						
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 1.473E+01 m ² /g						
DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 2.300E+01 m ² /g						
DR Method Micro Pore Area..... 7.044E+00 m ² /g						
PORE VOLUME DATA						
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 2.340E-02 cc/g						
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 2.656E-02 cc/g						
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 2.275E-02 cc/g						
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 2.687E-02 cc/g						
DR Method Micro Pore Volume..... 2.509E-03 cc/g						
HK Method Cumulative Pore Volume..... 1.446E-03 cc/g						
SF Method Cumulative Pore Volume..... 1.585E-03 cc/g						
PORE SIZE DATA						
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.922E+01 Å						
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.128E+01 Å						
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.922E+01 Å						
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.128E+01 Å						
DR Method Micro Pore Width 7.342E+01 Å						
DA Method Pore Diameter (Mode)..... 3.420E+01 Å						
HK Method Pore Width (Mode)..... 1.323E+01 Å						
SF Method Pore Diameter (Mode)..... 2.468E+01 Å						

Şekil 6.9. (devam) BET yüzey analizi sonucu (Ham çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür ve analiz sonuçları aşağıda yer almaktadır.

File name: G:\Kemal Behlülgi\QCdata\PhysData\BC-1.RAW

Sample ID: 1

Description: B. CELIK

Comments:

Operator: KB

Sample weight: 0.109 g

Analysis gas: NITROGEN

X sect. area: 16.2 Å²/molec

Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen

Bath Temp.: 77.40

Outgas Temp: 200.0 °C

Outgas Time: 12.0 hrs

Analysis Time: 276.2 min

P/Po tolerance: 3

Equil. time: 2

End of run: 11/13/2018 18:26

Station #: 2

PC sw. version: 1.23

Isotherm

P/Po	Volume	P/Po	Volume	P/Po	Volume
	[cc/g] STP		[cc/g] STP		[cc/g] STP
2.1767e-02	0.2512	6.0668e-01	8.8280	6.4017e-01	9.9984
3.2399e-02	0.3679	6.5991e-01	9.5839	5.9074e-01	8.8713
4.1958e-02	0.5841	7.0933e-01	10.4857	5.3971e-01	8.0677
5.2340e-02	0.7364	7.5950e-01	11.3557	4.8645e-01	7.9146

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

P/Po	Volume	P/Po	Volume	P/Po	Volume
	[cc/g] STP		[cc/g] STP		[cc/g] STP
6.2309e-02	0.8865	8.1009e-01	11.9943	4.3948e-01	7.1584
1.1108e-01	1.4876	8.6021e-01	12.5962	3.8959e-01	6.3512
1.6089e-01	2.1066	9.1008e-01	13.2050	3.3959e-01	5.5286
2.1081e-01	2.7182	9.5967e-01	13.9636	2.8958e-01	4.7194
2.5949e-01	3.5939	9.9421e-01	17.9768	2.3953e-01	3.9083
3.1039e-01	4.3032	9.4799e-01	14.9741	1.8954e-01	3.0724
3.6057e-01	4.9622	8.9583e-01	14.0389	1.3952e-01	2.2475
4.1055e-01	5.6113	8.4344e-01	13.1949	8.8871e-02	1.5233
4.6044e-01	6.2470	7.9052e-01	12.4363	2.8491e-02	0.4139
5.1044e-01	6.8765	7.3992e-01	11.6611	1.8103e-02	0.2110
5.6035e-01	7.5082	6.8976e-01	10.8965	1.1450e-02	0.1380

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m²/g]	[cc/Å/g]	[m²/Å/g]	[cc/g]	[m²/g]
9.99	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
10.86	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
13.21	6.243E-04	1.891E+00	1.663E-04	5.035E-01	5.022E-03	1.521E+01
16.37	1.483E-03	3.991E+00	3.354E-04	8.199E-01	1.261E-02	3.083E+01
18.88	3.320E-03	7.882E+00	7.467E-04	1.582E+00	3.241E-02	6.868E+01
21.37	5.422E-03	1.182E+01	8.316E-04	1.557E+00	4.087E-02	7.650E+01
23.98	7.522E-03	1.532E+01	7.797E-04	1.301E+00	4.301E-02	7.174E+01
26.79	9.670E-03	1.853E+01	7.319E-04	1.093E+00	4.511E-02	6.734E+01
29.89	1.189E-02	2.150E+01	6.804E-04	9.104E-01	4.679E-02	6.260E+01
33.38	1.406E-02	2.410E+01	5.862E-04	7.025E-01	4.501E-02	5.394E+01

Şekil 6.10. BET yüzey analizi sonucu (HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için)

EK-6. (devam) Bet yüzey alanı ve gözenek analizi sonuçları

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
37.24	1.608E-02	2.627E+01	5.030E-04	5.403E-01	4.309E-02	4.628E+01
41.94	1.608E-02	2.627E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
47.79	1.802E-02	2.790E+01	3.074E-04	2.573E-01	3.377E-02	2.827E+01
54.76	2.091E-02	3.001E+01	3.790E-04	2.769E-01	4.771E-02	3.485E+01
63.50	2.309E-02	3.138E+01	2.209E-04	1.392E-01	3.224E-02	2.031E+01
75.19	2.485E-02	3.232E+01	1.301E-04	6.923E-02	2.247E-02	1.195E+01
91.80	2.657E-02	3.306E+01	8.713E-05	3.796E-02	1.835E-02	7.994E+00
118.40	2.816E-02	3.360E+01	4.756E-05	1.607E-02	1.288E-02	4.351E+00
167.60	2.984E-02	3.400E+01	2.589E-05	6.179E-03	9.864E-03	2.354E+00
294.77	3.156E-02	3.424E+01	9.055E-06	1.229E-03	5.928E-03	8.044E-01
1860.47	3.637E-02	3.434E+01	1.637E-06	3.520E-05	5.167E-03	1.111E-01
AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY						
SURFACE AREA DATA						
Multipoint BET..... 2.339E+01 m ² /g						
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 2.952E+01 m ² /g						
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 3.434E+01 m ² /g						
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 3.000E+01 m ² /g						
DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 3.519E+01 m ² /g						
DR Method Micro Pore Area..... 1.613E+01 m ² /g						
PORE VOLUME DATA						
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 3.532E-02 cc/g						
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.637E-02 cc/g						
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 3.442E-02 cc/g						
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 3.563E-02 cc/g						
DR Method Micro Pore Volume..... 5.745E-03 cc/g						
HK Method Cumulative Pore Volume..... 3.103E-03 cc/g						
SF Method Cumulative Pore Volume..... 3.383E-03 cc/g						
PORE SIZE DATA						
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 2.242E+01 Å						
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.137E+01 Å						
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 2.242E+01 Å						
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 2.137E+01 Å						
DR Method Micro Pore Width 6.832E+01 Å						
DA Method Pore Diameter (Mode)..... 3.240E+01 Å						
HK Method Pore Width (Mode)..... 1.242E+01 Å						
SF Method Pore Diameter (Mode)..... 2.302E+01 Å						

Şekil 6.10. (devam) BET yüzey analizi sonucu (HNO₃ ile aktifleştirilen çam kozalağı için)



GAZİ GELECEKTİR..