



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FISTIK ÇAMI (PİNUS PİNEA) KABUKLARININ BOYAR
MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

MEHMET KAVAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Doç. Dr. Serpil SAVCI

OCAK – 2025

YOZGAT

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FİSTİK ÇAMI (PİNUS PİNEA) KABUKLARININ BOYAR
MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI

MEHMET KAVAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Doç. Dr. Serpil SAVCI

OCAK – 2025

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU

T.C.

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet KAVAS'ın hazırladığı “Fıstık Çamı (Pinus Pinea) Kabuklarının Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımının Araştırılması” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 10/01/2025 Cuma günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Osman GÖKDOĞAN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Serpil SAVCI

(Danışman)

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ERBAKAN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Ümit BUDAK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mehmet KAVAS

10/01/2025

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı programında “Fıstık Çamı (Pinus Pinea) Kabuklarının Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımının Araştırılması” başlıklı yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez konumun belirlenmesi, laboratuvar çalışmalarının yürütülmesi ve yazım aşamasında beni her zaman yönlendiren ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Serpil SAVCI'ya, en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca değerli jüri üyelerim Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ERBAKAN ve Prof. Dr. Osman GÖKDOĞAN Hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Mehmet Kavas

.../.../...

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FISTIK ÇAMI (PINUS PİNEA) KABUKLARININ BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

MEHMET KAVAS

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. SERPİL SAVCI

Bu çalışmada, adsorban olarak doğa dostu ve ekonomik bir malzeme olan çam fıstığı kabuğu kullanılarak sentetik atıksulardan malachite green boyar maddesinin (MG) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çam fıstığı (Pinus pinea) kabuklarının maksimum MG adsorpsiyon kapasiteleri pH 10'da 25.641 mg/g olarak hesaplanmıştır. SEM görüntüleri önemli düzeyde gözeneklilik göstermiş ve yüzeyde malachite green boyar maddesinin adsorpsiyonunu doğrulamıştır. Adsorpsiyondan sonra SEM sonuçları, çam fıstığı kabuklarının adsorban olarak yüzeyinin MG molekülleri tarafından kaplandığını göstermektedir. Adsorpsiyon parametrelerinin, başlangıç boya konsantrasyonunun, termodinamik parametrelerin ve pH'ın etkisi hesaplanmıştır. Sistemin Langmuir İzotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Gibbs serbest enerji değişim değeri 6,041 KJ/mol'dür (298 K). Böylece çam fıstığı kabuklarının sentetik atık sulardan MG boyar maddesi için çevre dostu, ekonomik ve umut verici bir adsorban olarak kullanılabilceği gösterilmiştir.

2025, xiii + 41 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Sem, Bazik boya

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF THE USE OF PINUS PINEA SHELLS IN DYE ADSORPTION

MEHMET KAVAS

YOZGAT BOZOK UNIVERSITY

FACULTY OF ENGINEERING AND ARCHITECTURE

BIOSYSTEMS ENGINEERING DEPARTMENT

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SERPİL SAVCI

In this study, the adsorption of malachite green dye (MG) from synthetic wastewater was investigated by using pine nut shell, which is an environmentally friendly and economical material, as an adsorbent. The maximum MG adsorption capacity of pine nut (*Pinus pinea*) shells was calculated as 25.641 mg/g at pH 10. SEM images showed significant porosity and confirmed the adsorption of malachite green dye on the surface. After adsorption, SEM results show that the surface of pine nut shells as adsorbent is covered by MG molecules. The effect of adsorption parameters, initial dye concentration, thermodynamic parameters and pH was calculated. It has been observed that the system fits better with the Langmuir Isotherm and the pseudo-second order kinetic model. The Gibbs free energy change value is 6.041 kJ/mol (298 K). Thus, it has been shown that pine nut shells can be used as an environmentally friendly, economical and promising adsorbent for MG dyestuff from synthetic wastewater.

2025, xiii + 41 Pages

Keywords: Adsorption, Sem, Basic dye

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAY SAYFASI	ii
TEZ BEYANI.....	iv
ÖN SÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
RESİMLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Adsorpsiyon	2
2.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	2
2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler	3
2.3.1. Yüzey Alanı	3
2.3.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri	4
2.3.3. pH.....	4
2.3.4. Sıcaklık.....	4
2.4. Adsorpsiyon Çeşitleri	5
2.4.1. Kimyasal Adsorpsiyon	5
2.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	5
2.4.3. İyonik Adsorpsiyon.....	6
2.5. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler	7
2.6. Adsorpsiyon İzotermi	7

2.6.1. Langmuir İzotermi	8
2.6.2. Freundlich İzotermi.....	9
2.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği	10
2.6.4. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
2.7. Fıstık Çamı (Pinus pinea)	14
2.7.1. Fıstık Çamı (Pinus pinea) Kabuğu	16
2.8. Önceki Çalışmalar.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1. pH Etkisi	25
4.2. Konsantrasyonun Etkisi	25
4.3. Alıkonma Zamanının Etkisi.....	26
4.4. Adsorpsiyon İzotermi	26
4.5. Kinetik Modelleme	27
4.6. Termodinamik Parametreler	28
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	30
6. KAYNAKLAR.....	31

TABLULAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Kimyasal ve Fiziksel Adsorpsiyon Farkları.....	6
Tablo 2.2. RL Değeri İçin İzoterm Tipleri.....	9
Tablo 3.1. DeneYlerde Kullanılan Boyar Maddenin zellikleri.....	24
Tablo 4.1. Langmuir İzoterm Katsayıları.....	26
Tablo 4.2. Frundlich İzoterm Katsayısı.....	27
Tablo 4.3. Pseudo Second Order Kinetik Model Katsayıları.....	27
Tablo 4.4. Gibbs serbest enerji değerleri.....	29



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu	3
Şekil 3.1. Adsorpsiyon Prosesinin Şematik Diyagramı	23
Şekil 3.2. Fıstık çamı kabuklarının adsorpsiyondan önceki fotoğrafı (a), adsorpsiyondan sonraki fotoğrafı (b)	24
Şekil 4.1. pH etkisi	25
Şekil 4.2. Boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($C=25-900$ mg/L; $T=25$ °C; $t=24$ h; $V=30$ mL; $m=0,3$ g; $pH=10$)	25
Şekil 4.3. Alıkonma Zamanının Etkisi	26
Şekil 4.4. Langmuir İzotermi	27
Şekil 4.5. Freundlich İzotermi	27
Şekil 4.6. Pseudo second order izoterm model ($t=120$ min; $V=30$ mL; $m=0,3$ g; $pH=10$; $C_0=50$ mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L)	28

RESİMLER LİSTESİ

<u>Resim</u>	<u>Sayfa</u>
Resim 2.1. Fıstıkçamı (Pinus pinea) ağacı.....	16
Resim 2.2. Fıstıkçamı (Pinus pinea).....	18



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

Simgeler	Açıklamalar
aL	: Langmuir sabiti (L/mg)
C₀	: Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)
Ca	: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
Ce	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi (kJ/mol K)
KF	: Freundlich izotermde adsorpsiyon kapasitesi
k_{1,ad}	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
k_{2,ad}	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dakika)
k	: Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman ⁻¹)
kc	: Denge sabiti
kp	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika ^{0.5})
qe	: Adsorbanın birim kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)
qt	: Belirli bir zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
RL	: Dağılma sabiti (adsorpsiyon elverişliliğini ifade eder)
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
t	: Zaman (dakika)

Kısaltmalar	Açıklamalar
L	: Litre
mg	: Miligram
g	: Gram
J	: Joule (enerji birimi)
mol	: Mol (madde miktarı birimi)
kJ	: Kilojoule (1000 Joule)
zaman⁻¹	: Zamanın tersine bağı ifade eder



1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, insan sağlığı üzerinde önemli etkilere sahip olan ve ciddi bir sorun teşkil eden bir konudur. Çevre kirliliği, hava, su ve toprak gibi unsurlarla doğal çevrenin olumsuz etkilenmesini ifade eder. Bu kirlilik türleri genellikle endüstriyel faaliyetler, enerji üretimi, araç emisyonları, atık yönetimi, tarım uygulamaları ve kimyasal maddelerin kullanımı gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanır. Ayrıca, çevre kirliliği çeşitli boyutlarda ve çok yönlü olarak ortaya çıkan ve genellikle insan kaynaklı bir sorundur. Ülkemizde de, dünyada olduğu gibi, hızla gelişen sanayileşme, bilim ve teknolojinin ilerlemesi ile birlikte artan nüfus gibi faktörler, sanayi kökenli kirleticilerin sayısını artırmaktadır. Ancak, yeterli atık arıtım tesislerinin bulunmaması, hızla artan çevre kirliliğinin tehlikeli boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır (Özmetin, 2007). Çevre kirliliğine neden olan boyar maddelerin giderilmesine yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bu çalışmaların büyük bir kısmı, boyar madde içeren atık sular üzerinde odaklanmaktadır. Çünkü üretilen boyar maddelerin yaklaşık %10-15'i atık olarak boşaltılmaktadır. Renkli ürünlere olan talebin artmasıyla birlikte, bu oranın da artacağı kesindir. Renkli bileşikler, atık suların organik maddeler açısından genellikle küçük bir kısmını oluştursa da, deşarj noktalarında öncelikle ortamın boyar maddelerle kirlenmesine neden olmaktadır. Deşarj edilen renkli atık sular, suda yaşayan temel üreticilerin (örneğin fitoplankton) fotosentezi için gerekli olan ışığın geçirgenliğini azaltarak ekosisteme önemli zararlar vermektedir (Kocaer & Alkan, 2002).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, atık su arıtım tesislerinde işlem sırasında bazı parçalanmalara uğramalarına rağmen genellikle önemli bir değişime uğramazlar. Parçalandıklarında, boyar maddelerin oluşturduğu parçalar daha zehirli ve toksik hale gelebilir. Kumaş boyama işlemleri, tekstil sanayisinde atık suların en fazla olduğu kısımdır. Bu atık sular, çözülmüş organik maddeler ve yüksek miktarda renk içeren katı maddeler içermektedir. Kirleticilerin çoğu, boyalar dışındaki maddeler fiziksel veya kimyasal yöntemlerle giderilebilir (Chern & Huang 1998; Al-Degs vd., 2000; Yoo vd., 2001).

Bu çalışma *Pinus pinea* kabuklarının adsorban olarak kullanıldığı ilk çalışma niteliğindedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Adsorpsiyon

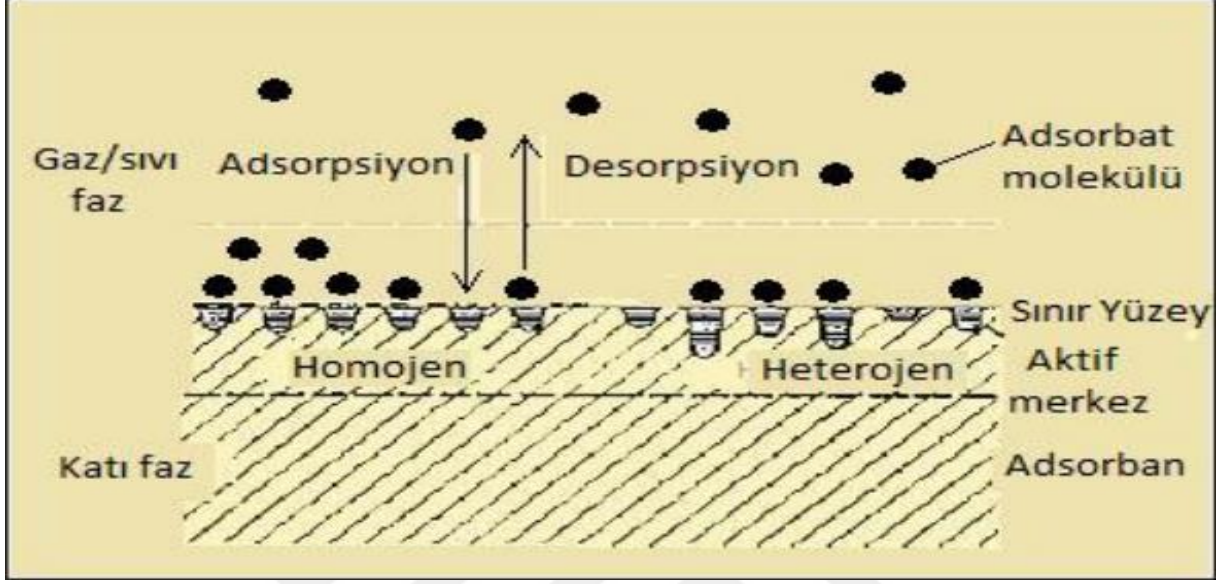
Adsorpsiyon, atom, iyon veya moleküllerin katı bir yüzeyde tutunmalarını ifade ederken, desorpsiyon, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılma sürecini ifade eder. Katı maddeye adsorpsiyon yapabilen maddelere adsorplayıcı denir, adsorpsiyon işlemi sonucunda yüzeyde tutunmuş olan maddelere ise adsorplanan adı verilmektedir (Sarıkaya, 1993). Adsorpsiyon, maddelerin faz yüzeylerinde değil, özümleyerek fazın yapısına girmesini ifade eden bir terimdir. Bu süreçte, bir madde diğer bir fazda çözülebilir veya dağılılabılır, moleküler veya atomik seviyede etkileşime girebilir. Adsorpsiyon, genellikle bir gazın bir sıvıya veya bir katıya çözünmesi, emilmesi veya yayılması gibi durumları içerir. Bu işlem, madde moleküllerinin veya atomlarının fazın içine geçerek, moleküler düzeyde bir etkileşim oluşturmasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyon, yüzeyi etkileyen bir durum olduğundan, bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişikliği olarak da tanımlanabilir. Bu süreçte, bir madde diğer bir maddeye bağlanarak veya tutunarak, sınır yüzeyinde birikir ve konsantrasyonu bu bölgede artar. Adsorpsiyon olayı, moleküler düzeyde gerçekleşen etkileşimler sonucunda meydana gelir ve bu durum, katı veya sıvı fazın yüzey özellikleriyle ilişkilidir. Yüzeydeki konsantrasyon değişikliği, adsorplanan maddenin konsantrasyonunun sınır yüzeyinde artması ve adsorplayıcı ile etkileşimlerinin sonucunda ortaya çıkar (Kalaycı, 2008; Choy vd., 1999).

Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin türü ve derecesine bağlı olarak değişkenlik gösteren bir fenomen olarak tanımlanır. Bir katı tarafından adsorplanan gazın miktarı, adsorbentin ve adsorbatın yapısına, adsorbentin yüzey özelliklerine, sıcaklık ve gazın basıncı gibi faktörlere bağlıdır. Adsorbe eden katı madde, ne kadar küçük parçalara ayrılırsa yüzey alanı da o derece büyür ve adsorpsiyon miktarı artar. Bu nedenle, daha ince parçacıklara sahip olan adsorbentler, daha yüksek yüzey alanı sağlar ve daha fazla molekülün adsorplanmasına imkan verir, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artar (Kalaycı, 2008; Perrich, 1981; Singer, 1980).

2.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Katı bir yüzeyde, çözücü içinde çözünen maddenin veya gazın temasıyla adsorpsiyon gerçekleşir. Bu durumda, katı yüzeyindeki molekül veya atom dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altındadır. İçeride doğru çeken kuvvetler, dışarı doğru çeken kuvvetlerden daha büyük olduğundan, molekül veya atom daralma ve küçülme eğilimi gösterir. Bu çekim kuvveti,

yüzeyde oluşan gerilmeleri meydana getirir. Gerilmenin azalması, moleküllerin adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Sonuç olarak, sistemdeki yüzey enerjisi kendiliğinden azalır. Serbest enerjideki azalma, adsorpsiyon olayının spontan olarak meydana geldiğini gösterir (Ketenoglu, 1977).



Şekil 2.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu (Kaynak: Kimyaevi.org, 2013)

2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler şunlardır:

2.3.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon, bir yüzey olayı olarak tanımlanır ve adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplama işlemi için kullanılan alanın, adsorbentın toplam yüzey alanına oranıyla ifade edilir. İdeal bir adsorbent, geniş bir yüzey alana, belirli bir gözenek hacmine ve gözeneklerin belirli bir dağılımına sahip olmalıdır. Ayrıca, parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Bu şekilde, adsorbentın parçacık boyutu azaldıkça adsorplama kapasitesi artar.

Adsorpsiyon hızı, adsorbantın parçacık çapıyla ilişkilidir. Parçacık çapı küçüldükçe adsorplanan madde miktarı artar. Bu durum, daha küçük parçacıkların daha fazla aktif yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle gerçekleşir. Ayrıca, adsorpsiyon hızı çapın ters karesiyle değişir, yani çap küçüldükçe adsorpsiyon hızı artar. Bu nedenlerle, adsorpsiyon sürecinde spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve parçacık boyutu gibi

faktörlerin dikkate alınması önemlidir. Bu faktörlerin optimize edilmesi, daha etkili ve verimli adsorpsiyon işlemlerine olanak sağlar.

2.3.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Çözünmüş maddenin, çözücü sisteme ne kadar güçlü bir şekilde bağlandığı, yani hidrofobik özelliklerinin ne kadar zayıf olduğu, yüzeye tutunma eğilimini etkiler. Hidrofilik yapılarından dolayı, genellikle inorganik bileşikler az miktarda adsorplanırken, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha fazla adsorplanma eğilimindedir. Bir diğer faktör ise polariteye bağlıdır. Polar bir çözünen, daha polar bir ortamı tercih eder. Bu nedenle, polar bir çözünen daha iyi adsorplanır. Ayrıca, çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Yani, adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin çözelti içindeki yoğunluğuna bağlıdır. Daha yüksek konsantrasyonlar, daha hızlı adsorpsiyon hızına yol açar. Çözünmüş maddenin hidrofobik özellikleri, polaritesi ve çözelti içindeki konsantrasyonu adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli faktörlerdir.

2.3.3. pH

Ortamın pH değeri, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametre olarak birçok nedenden dolayı rol oynamaktadır. Hidrojen iyonları (H⁺) ve hidroksil iyonları (OH⁻) güçlü bir şekilde adsorplandıklarından dolayı, diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyon sürecinde, farklı iyonların farklı pH değerlerinde farklı adsorplama kapasitelerine sahip olduğu gözlenmektedir. Katyonik metal iyonlarının adsorpsiyonu genellikle belirli pH değerlerinde önemli hale gelirken, anyonik iyonların adsorpsiyonu daha çok düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Bu, pH değerinin, yüzey yüklerini ve adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimleri etkilediğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecindeki pH değeri, çözelti bileşimi ve iyonlaşma durumu gibi faktörler dikkate alınarak, adsorpsiyonun optimize edilmesi ve istenen sonuçların elde edilmesi sağlanabilir.

2.3.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, önemli bir parametre olup, adsorpsiyonun tipini ve büyüklüğünü belirlemede etkilidir. Genellikle adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir karaktere sahip olduğundan, adsorpsiyon miktarı genellikle sıcaklığın azalmasıyla artar. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, entalpideki değişiklikler yoğunlaşma veya kristalizasyon

reaksiyonlarının derecesinde olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin termodinamik özelliklerinden kaynaklanır. Daha düşük sıcaklıklarda, adsorbat molekülleri genellikle adsorbent yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanır ve bu da adsorpsiyon miktarının artmasına neden olur. Bu durum, adsorpsiyonun daha istikrarlı hale gelmesi ve daha fazla molekülün yüzeye tutunması anlamına gelir. Ancak, sıcaklık artışı, adsorpsiyonun tersine çevrilebilir bir süreç olduğu için genellikle adsorpsiyon miktarını azaltır. Yüksek sıcaklıklarda, adsorbat molekülleri daha fazla kinetik enerjiye sahip olduğundan, adsorbent yüzeyine zayıf bir şekilde bağlanır ve adsorpsiyon miktarı azalır. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi üzerindeki sıcaklık etkisi, adsorpsiyonun termodinamik ve kinetik özelliklerini belirleyerek, adsorpsiyonun optimize edilmesi ve kontrol edilmesi için önemli bir parametre olarak kabul edilir. Ancak, sıcaklık değişikliklerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi genellikle küçüktür ve sıcaklıkta önemli bir değişim olmaması durumunda adsorpsiyon miktarında anlamlı bir değişiklik oluşmaz (Canbazoğlu, 1996; Öztekin, 2009; Yılmaz, 2007).

2.4. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, temel olarak kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç ana kısımda incelenir. Bu kısımlar, adsorbatın adsorbent yüzeyine bağlanma mekanizmalarına ve etkileşim türlerine bağlı olarak tanımlanır.

2.4.1. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbant molekülleri fiziksel adsorpsiyondaki Van der Waals kuvvetlerine göre daha güçlü iyonik veya kovalent bağlarla adsorbent yüzeyine bağlanır. Bu süreçte adsorbantın elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde değişir ve adsorban yüzeyindeki moleküller bir tabaka oluşturur. Adsorbanın yüzeyi tamamen moleküler bir tabakayla kaplandığında, adsorplama kapasitesi dolmuş olur. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleştiği için kuvvetli bağlarla kimyasal yapıları değiştirir ve geri dönüşümsüz bir işlem gerçekleşir. Bu nedenle, kullanılan adsorban veya adsorbatın geri kazanımı mümkün olmaz (Sarıkaya, 2003).

2.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu bir adsorpsiyon şeklidir. Bu adsorpsiyon tipinde adsorbat ile adsorban arasında elektron alışverişi veya elektron

paylaşımı gerçekleşmez. Adsorbanın yüzeyinde gevşek bir tabaka şeklinde yer alan adsorbat molekülleri hareketli bir durumda olduğunda desorpsiyon süreci gerçekleşir. Bu süreç fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir ve desorpsiyon olarak da adlandırılır. Bu durumda, katı yüzeyde yoğunlaşmış olan moleküller, katı yüzeyinden diğer fazlara doğru hareket eder (Dinçer, 2007; Başural, 1996).

Tablo 2.1. Kimyasal ve Fiziksel Adsorpsiyon Farkları

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Katıların tamamı	Katıların bazıları
Adsorbat	Gazlar (Kritik Sıcak Altında)	Gazlar (Kimyasal Olarak Reaktif)
Sıcaklık	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Isı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Aktifleşmemiş : Düşük Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Tersinir (Yüksek Oranda)	Sıcaklıkla Tersinmez
Önem	Yüzey Alanı Tayini Gözenek Boyutu	Aktif Merkez Alan Tayini Yüzey Reaksiyon Kinetiklerinin Tanımlanması

(Kaynak: Özer, 2004)

2.4.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, çözeltilerde bulunan iyonik karakterdeki adsorplananın yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetlerle çekilmesi sonucunda meydana gelir (Özmert, 2005). İyon değişim olayı, fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon ile tam olarak açıklanamaz. İyon değişimi, özel bir adsorpsiyon mekanizmasıdır ve fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon kavramlarıyla doğrudan ilişkilendirilemez. Bunun nedeni

maddelerin düşük sıcaklıkta fiziksel, yüksek sıcaklıkta ise kimyasal olarak adsorplanmalarıdır (Noll vd., 1992; Weber, 1972).

2.5. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon prosesi yüksek derecede saflaştırma sağladığı için arıtma sürecinin genellikle en son basamağını oluşturur. Bu yöntem, istenmeyen bileşikler veya kirleticileri hedeflenen maddeden ayırarak daha saf bir ürün elde etmeyi amaçlar (Noll vd., 1992; Weber, 1972).

Kullanılan Adsorpsiyon prosesleri şu şekilde sıralanabilir; (Özer, 2004).

- Fraksiyon'lama işlemlerinde kullanılır
- Sıvıların renginin giderilmesin de ve saydamlaştırılmasın da,
- Gazları gazlardan ayrılma,
- Buharları gazlardan ayrılma,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması
- Suyun sertliğinin giderimin de,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılmada,

2.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesini matematiksel olarak yorumlamak ve analiz etmek için kullanılan modeller adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Mutlu, 2009).

Adsorpsiyonun daha etkin ve maliyet açısından daha avantajlı hale getirilmesi için birçok araştırmacı, düşük maliyetli ve yenilenebilir adsorbanlar elde etmek için çalışmaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyonun yapısının daha iyi anlaşılması önemli bir adımdır. Adsorpsiyonun yapısının anlaşılması, daha etkin ve verimli adsorbanlar geliştirilmesine olanak sağlar. Adsorpsiyon işleminin performansının ölçülebilmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri izoterm çalışmalarıdır.

Adsorplanabilir madde miktarı, çözeltideki konsantrasyon ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Genellikle, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, çözelti konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kabul edilir. Bu fonksiyona “adsorpsiyon izotermi” denir. Birçok araştırmacı, adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade etmek için farklı denklemler geliştirmiştir (Nalçak, 2012). En yaygın kullanılan modeller arasında

Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi bulunur. Ayrıca, BET (Brunauer, Emmett, Teller) modeli, her bir tabakaya Langmuir İzotermi uygulanmış şekliyle birlikte çok tabakalı adsorpsiyonu açıklar (Sawyer & McCarty, 1978).

2.6.1. Langmuir İzotermi

Tek tabaka adsorpsiyonun en basit modelidir. Bu izotermde,

- Tüm noktalar (katı yüzeyindeki) aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir.
- Birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarı adsorpsiyon hızını etkilememektedir.
- Adsorpsiyon tek tabakalıdır.

Langmuir izoterm modelinin matematiksel eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

Eşitliklerde;

qe: Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

aL: Langmuir sabiti (L/mg),

KL : Adsorbat' ın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

Qmax: Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Ce/qe'nin, Ce'ye karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi aL/KL değerini verirken kesim noktası da 1/KL değerini verecektir. Özellikle adsorpsiyonun tek tabaka olarak meydana geldiği heterojen sistemlerde adsorpsiyonun elverişliliği için boyutsuz RL (dağılma) sabiti aşağıdaki denklem ile hesaplanır. Elverişlilik durumunun sağlandığını bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması ile belirlenir (Aksu & Yener, 2001; Başıbüyük & Forster, 2003). RL değerleri için izoterm tipleri Tablo 2. 2'de ifade edilmiştir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

a_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Başlangıç çözünen derişimi (mg/l)

Tablo 2.2 RL Değerleri İçin İzoterm Tipleri

RL (Dağılma Sabiti)	İzoterm Tipi
$RL > 1$	Uygun Olmayan
$RL = 1$	Lineer
$0 < RL < 1$	Uygun
$RL = 0$	Tersinmez

2.6.2. Freundlich İzotermi

Heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eden Freundlich izoterm modelinin matematiksel denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Singer, 1980).

Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) denkleminde verilen eşitliğin her iki tarafının dalogaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle $\log q_e$ denklemi elde edilmiştir.

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

Logqe'nin logCe'ye karşı değişimi grafiğe geğirilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Chiou & Ya-Lı, 2002).

2.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızına etki eden mekanizmaların anlaşılması için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılması gerekmektedir. Kinetik alışmaları, alıkonma süresi olarak da bilinen etkin adsorbat-adsorban temas süresinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu alışmalar, adsorbanın yüzeyindeki adsorbatın hızlı bir şekilde bağlanma veya serbest bırakılma mekanizmalarını anlamamızı sağlar. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon hızının zamanla nasıl değiştiğini ve adsorpsiyon sürecinin hızını etkileyen faktörleri inceleyerek, adsorpsiyonun temel süreçlerini anlamamıza yardımcı olur (Ho & Mckay, 1999).

Adsorban tarafından adsorbatın adsorplanması işlemi 4 şekilde tanımlanır (Sawyer & Mccarty, 1978; Chu & Chen, 2002; Keskinan vd., 2003).

1. Sıvı ya da gaz halinde bulunan adsorbat, adsorbanı çevreleyen filmtabakasına doğru difüze olur. Bu basamak genellikle ihmal edilir çünkü adsorpsiyon sistemlerinde belirli bir hareketlilik veya karıştırma bulunmaktadır. Bu hareketlilik, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine etkin bir şekilde ulaşmasını sağlar. Dolayısıyla, adsorpsiyon sürecindeki difüzyon basamağındaki etkiler genellikle ihmal edilerek, daha çok adsorbanın yüzey etkileşimi ve adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanması gibi faktörlere odaklanılır.

2. Adsorbat film tabakasına ulaştığında, burada bulunan durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu süreç sınır tabakası difüzyonu olarak adlandırılır. Sınır tabakası difüzyonu, adsorbatın film tabakasının içindeki moleküler hareketlilik ve gözenekler arasındaki boşluklardan geçişini ifade eder. Bu difüzyon basamağı, adsorbatın adsorban yüzeyine ulaşmasını ve gözeneklere nüfuz etmesini sağlar.

3. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeyde, adsorbanın gözenek boşlukları içerisinde hareket ederek ilerlediği bir difüzyon türüne parçacık içi difüzyon denir. Parçacık içi difüzyon, adsorbanın gözenek yapısı içindeki boşluklardan geçerek adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzeye doğru hareket etmesini sağlar. Bu difüzyon süreci, adsorbanın i yapısındaki gözeneklerin büyüklüğü ve şekli, adsorbanın porozite özellikleri ve adsorbat moleküllerinin boyutu gibi faktörlerden etkilenir.

4. Son aşamada, kirletici madde adsorbanın gözenekli yüzeyine tutunur. Bu adım, adsorpsiyon sürecinin tamamlanması için önemlidir ve adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanma veya adsorbanın kimyasal yapısıyla etkileşime girme sonucunda gerçekleşir. Kirletici moleküller adsorbanın yüzeyine adsorbe olur ve burada tutunarak adsorpsiyon işlemi tamamlanır. Sorpsiyon adımı, kirleticinin aktif yüzeye güçlü bir şekilde bağlanması ve adsorbanın kirleticiyi tutma kapasitesinin dolmasıyla sonuçlanır.

Eğer adsorban hareketsiz bir fazda bulunuyorsa, adsorpsiyon hızını belirleyen en yavaş basamak genellikle birinci basamaktır. Ancak, adsorpsiyon hızı akışkanın hareket ettirilmesiyle artar. İlk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek, son basamakta ise adsorpsiyon hızını ölçmek zor olabileceği ve adsorbanın hız üzerinde aksi bir etkisi olmayacağı için, hızı belirleyen faktörler genellikle ikinci ve üçüncü basamaklardır. Bu basamaklar, adsorbanın gözenek yapısına ve adsorbatın hareket ettiği sınır tabakasına olan etkileriyle hızı belirler (Başbüyük & Forster, 2003; Chu & Chen, 2002; Keskin vd., 2004).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için $(-kt)$ denklem $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Çizilen eğrinin doğrusallığı ne kadar 1'e yakınsa sınırtabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise qt değerinin zamanın kareköküne (k_p denklem) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verir (Waranusantıgul vd., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0}$$

C_t : Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/l).

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}}$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

kp: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Başbüyük & Forster, 2003; Keskinan vd., 2003; Keskinan vd., 2004; Ho vd., 1996; Benguella & Benaissa, 2002; Rajı & Anırudhan, 1998; Zhang vd., 1998; Kapoor vd., 1999).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad}t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad}q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}}t$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

k_{1,ad}: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_{2,ad}: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq}: Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

log(q_e-q_t), t/q_t ve 1/(q_e-q_t) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğekonulmalarıyla k_{1,ad}, k_{2,ad} ve k değerleri hesaplanır.

Deneylelerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.6.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilme için serbest enerji değişimi (ΔG^0) ΔH ve ΔG değerlerinin negatif (egzotermik) olması gerekir (Tünay & Kabdaşlı, 1996; Nollet vd., 2003; Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Gibbs serbest enerjisinin bulunması için belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin öncelikle denge sabiti olan K_c denklemi ile hesaplanmaktadır (Nollet vd., 2003; Dakiky vd., 2002; Aksu, 2002).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

K_c denklemi yardımı ile bulunan K_c 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek hesaplanan K_c^0 denklemi yerine konularak adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Nollet vd., 2003; Dakiky vd., 2002; Aksu, 2002).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$\ln K_c0$ denklem kullanılarak, $\ln K_c0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH_0 ve ΔS_0 hesaplanmaktadır (Nollet vd., 2003; Dakiky vd., 2002; Aksu, 2002).

ΔH_0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG_0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu gösterir. ΔS_0 'nin pozitif değerleri katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışıyla sonuçlanmaktadır.

2.7. Fıstık Çamı (Pinus pinea)

Fıstık çamı (Pinus pinea), Akdeniz havzasında, özellikle kıyı bölgelerinde ve Güney Batı Avrupa'da bol miktarda bulunan bir ağaç türüdür. Bu ağaçlar genellikle şemsiye şeklinde büyür ve 25-30 metre yüksekliğe ulaşabilir. Yapraklarını dökmeyen bir iğne yapraklı ağaç olan fıstık çamının iğneleri 2-4 yıl dayanabilir. İğneler maviye yakın yeşil renkte olup, iki demet halinde bulunurlar ve genellikle 8-15 cm uzunluğundadırlar. Ayrıca, iğnelerin karakteristik bir soğan kokusu vardır. Fıstık çamının gövdesi geniş ve kırmızımsı kahverengi renkte olup derin çatlaklara sahiptir (Viñas vd., 2016). Genellikle termo ve mezo-Akdeniz iklim bölgelerinde ve yarı nemli biyoiklimlerde bulunan meşcerelerde yetişir. Bu bölgelerde sıcak ve kurak yazlar (5 aya kadar kuraklık) ile yağışlı ve ılıman kışlar (0°C 'nin üzerinde en soğuk ayın ortalama sıcaklığı ve yağış miktarı 600-800 mm/yıl arasında) karakteristiktir. Fıstık çamı, hafif kireçli zeminleri tolere edebilmesine rağmen asidik veya nötr kumlu toprakları tercih eder. Bu tür topraklarda daha iyi büyüme ve gelişme gösterir (Fady vd., 2004). Erkek ve dişi çiçekler aynı ağaç üzerinde bulunur, bu duruma "monoeci" denir. Polenler genellikle rüzgârla taşınarak dişi çiçeklere ulaşır. Döllenme, polenlerin dişi çiçeklere ulaşmasından yaklaşık 2 yıl sonra gerçekleşir. Bu süreçte tozlaşma ve döllenme işlemleri gerçekleşir. Olgunlaşmış kozalaklar ise genellikle 3 yıl gibi bir sürede oluşur (Fady vd., 2004). Ayrıca fıstık çamı (Pinus pinea) türüne ait tohum kozalakları ovalküresel bir şekle sahiptir. Gençken yeşil renkte olan kozalaklar, olgunlaştıklarında kırmızımsı kahverengi bir renk alır. Olgunlaşma süreci genellikle üç yıl sürer ve bu süreçte kozalaklar tamamen olgunlaşır. Kozalaklar genellikle 8-12 cm uzunluğunda olabilir (Viñas vd., 2016). Akdeniz havzasında yaygın olarak bulunan bir ağaç türüdür. Kalın kabuğu ve 19 yüksek tepesi sayesinde diğer çam türlerine göre yangına daha az duyarlı hale gelir. Fıstık çamı için en büyük tehdit orman yangınlarıdır (Viñas vd., 2016). Akdeniz ülkelerinin peyzajında önemli bir ögedir. Bu ağaç türü, vatanı Portekiz'den başlayarak Anadolu'ya kadar uzanan tüm Akdeniz sahil kesiminde yaygın bir şekilde

bulunur. Akdeniz iklimine ve bölgenin doğal koşullarına uyum sağlamış olan fıstık çamı, bu coğrafi alanda yaygın olarak yetişir ve peyzajın belirgin bir parçasını oluşturur (Yaltırık & Efe, 2000).

Pinus pinea (fıstık çamı), dağılım alanı olarak Portekiz'den Suriye'ye kadar tüm kuzey ve doğu Akdeniz'in yanı sıra Karadeniz'in bazı kıyı bölgelerine yayılmıştır. Bu ağaç türü, genellikle düzensiz bir şekilde dağılmıştır, yani homojen bir şekilde bulunmaz , Kuzey Akdeniz'de fıstık çamı deniz seviyesinden başlayarak yaklaşık 500-600 metre yüksekliğe kadar yetişebilir. Doğu Akdeniz'de ise daha yüksek rakımlarda bulunabilir ve genellikle 800-1400 metre arasında yer alır (Fady vd., 2004). Şekil 2.'de Fıstıkçamı ağacı görülmektedir.



Resim 2.1. Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) ağacı (Kaynak: Viñas vd., 2016).

Pinus pinea (fıstık çamı), tarih boyunca yenilebilir tohumları nedeniyle Etrüskler, Yunanlılar, Romalılar ve Araplar tarafından Akdeniz çevresinde yaygın bir şekilde yetiştirilmiştir. İspanyol Paleolitik yerleşimlerinde, *Pinus pinea*'ya ait yaklaşık 50.000 yıllık kozalak ve odun kömürü parçaları bulunmuştur. Bu, fıstık çamının uzun bir geçmişe sahip olduğunu göstermektedir. Anadolu, Lübnan ve İber Yarımadası, *Pinus pinea*'nın muhtemel orijinal bölgeleridir. Bununla birlikte, fıstık çamı Arjantin, Güney Afrika ve Kuzey Afrika'ya da yayılmıştır. Kuzey Afrika'da özellikle Tunus, Cezayir ve Fas'ta

bulunur. Fıstık çamının diğer bölgelerde bulunması genellikle park ve bahçelerle sınırlıdır. Örneğin, Kaliforniya, İskoçya ve Güney İngiltere gibi bölgelerde de fıstık çamı yetiştirilmektedir, ancak bu daha sınırlı bir dağılım göstermektedir. *Pinus pinea*, tarihi ve kültürel önemiyle birlikte, sağladığı yenilebilir tohumlar ve karakteristik görüntüsü nedeniyle dünya genelinde değerli bir ağaç türü olarak kabul edilmektedir (Fady vd., 2004).

İber Yarımadası, toplam *Pinus pinea* meşcerelerinin yaklaşık %75'ini barındırmaktadır. İspanya'da 464.000 hektarlık bir alana yayılan *Pinus pinea* meşcereleri, bu türün en yoğun olduğu bölgelerden biridir. Ayrıca, Portekiz'de de 130.300 hektarlık bir alanda *Pinus pinea* meşcereleri bulunmaktadır. Diğer ülkelerde de dağılım şu şekildedir. Türkiye'de 40.000 hektarlık bir alanda, İtalya'da 40.000 hektarlık bir alanda, Tunus'ta 15.000 hektarlık bir alanda, Fransa'da 13.515 hektarlık bir alanda, Fas'ta 3.000 hektarlık bir alanda ve İsrail'de 2.000 hektarlık bir alanda bulunmaktadır. Bu veriler, *Pinus pinea*'nın Akdeniz bölgesinde yaygın ve önemli bir ağaç türü olduğunu göstermektedir. Bu bölgelerdeki *Pinus pinea* meşcereleri, hem doğal ekosistemlerde hem de ticari amaçlarla yetiştirilmektedir (Miranda vd., 2017; Loewe vd., 2011). İspanya ve Portekiz, yıllık olarak yaklaşık 7000 ton çam fıstığı üretimi gerçekleştirmektedir. Bu üretim, dünya çapındaki çam fıstığı üretiminin %40 ila 60'ını temsil etmektedir. Bu da İspanya ve Portekiz'in çam fıstığı üretiminde önde gelen ülkeler olduğunu göstermektedir (Miranda vd., 2017).

2.7.1. Fıstık Çamı (*Pinus pinea*) Kabuğu

Çam kabuğunun terapötik kullanımına dair bazı göstergeler tarihsel kaynaklarda bulunabilir. Örneğin, ünlü antik Yunan hekimi Hippocrates, MÖ 4. yüzyılda çam kabuğunu iltihaplı hastalıkların tedavisinde kullandığını belirtmiştir (Nunes vd., 1999; Packer vd., 1999). Eczacı H. Miner'in 1479'da çam kabuğunun yara iyileşmesiyle ilgili kullanıldığına dair bilgiler bulunmaktadır (Packer vd., 1999; Minner, 1479).

Çam fıstığı dünya çapında büyüyen bir pazarı olan önemli bir ağaç yemişidir. *Pinus pinea*, dünya genelindeki dokuz ana ağaç yemiş türünden biridir ve tohumları yüksek besin içeriğine sahiptir. Özellikle protein (%32), yağlar (%45) ve B1 ve B2 vitaminleri açısından zengindir. Ayrıca, çam fıstığı tohumları lif, karbonhidratlar, mineraller ve diğer vitaminler de içerir. Bu zengin besin içeriği nedeniyle çam fıstığı, sağlıklı bir beslenme için değerli bir kaynak olarak kabul edilir. Çam fıstığı, çeşitli yemeklerde, tatlılarda, salatalarda ve atıştırmalıklarda kullanılarak beslenmede çeşitlilik sağlar (Fady vd., 2004).

Çam kabuğu, çam ağacının gövdesinin yaklaşık %10-20'sini oluşturan bir kalıntıdır (Vieito vd., 2019; Braga vd., 2008). Ağaç endüstrisinde çam ağaçları işlendikten sonra geriye kalan büyük miktarlarda çam kabuğu ortaya çıkar. Bu nedenle, çam kabuğu genellikle bir yan ürün olarak değerlendirilir ve çeşitli endüstrilerde kullanılır (Vieito vd., 2019; Jablonsky vd., 2017).

Çam kabuğu, önemli fitokimyasal bileşenlerle beraber atıkların dünya üzerinde geri kazanılması, geri dönüştürülmesi ve iyileştirilmesi eğiliminin ardından yenilenebilir bir kaynak olarak kullanılabilmesi gözlemlenmiştir (Vieito vd., 2019 ; Braga vd., 2008). Şekil 3'te hem çam fıstığı hem de ağaçlar gösterilmektedir.



Resim 2.2. Fıstıkçamı (*Pinus pinea*)

2.8. Önceki Çalışmalar

Atık suların arıtılması zor ve maliyetli bir süreç olmasının nedeni, içerisinde organik ve inorganik maddeler ile boyar maddeler gibi bazı kimyasalların bulunmasıdır. Tekstil ürünlerinin farklı özelliklere sahip olmasından dolayı, kullanılan boyar maddeler de çeşitli tiplerde olabilir. Bu boyar maddeler asidik, bazik, pigment, azo ve benzeri şekillerde sınıflandırılır ve kimyasal yapıları farklılık gösterir (Işık & Sponza, 2001). Araştırmacılar, daha düşük maliyetli adsorbanlarla çalışmayı tercih etmişlerdir. Bu çalışmalardan bazıları, Vermikompost/ bazik boyalar (Yang vd., 2015), Kil kompozit/asidik ve bazik boyalar (Bellaj vd., 2024), fosfomolibdat/tungsten disülfür kompozitleri/boyar madde karışımları (Zhou vd., 2024), mısır kabuğu/metilen blue (Handayani vd., 2024), hindistan cevizi kabuğu biyokompozitleri /metil green (Abegunde vd., 2024), balık kılçığı/malachite green (Savcı & Kemiklioğlu, 2017), hibrit maddeler ve pirinç kabuğu/ Golden yellow (Aliyam vd., 2024), yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Ayrıca atık portakal kabuğu (Navasıyayam vd., 1996), mısır koçanı(Nassar & El-Geundi, 1991), hurma 2 salkımı (Nassar, vd., 1995 ;

Nassar, 1999) ve sucul bitkiler (Low vd., 1993) farklı boyar maddelerin giderimi için kullanılmaktadır.

Essekri vd. (2024) argan kabuğu kristal violet boyar maddesinin giderimi için biosorbent olarak kullanılmıştır. Argan kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 221,72 mg/g'dan sitrik asit ile iyileştirme yapıldıktan sonra 312,71 mg/g olduğu görülmüştür. Sonuçta sitrik asitle muamele edilen argan kabuklarının boyar maddelerin giderimi için verimli, geri dönüştürülebilir bir adsorban olduğu tespit edilmiştir (Essekri vd., 2024).

Yazid vd. (2024) ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasıyla iki katyonik boyar madde olan safranin ve malaşit greenin giderimini araştırmışlardır. Her iki sistem için de en iyi giderim sonuçları pH 7'de elde edilmiştir. Langmuir modeli hem basit hem de ikili sistemlerde boyaların uzaklaştırılmasını açıklamak için en uygun yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Kinetik çalışmanın sonuçlarına göre sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. malaşit green ve safranin boyar maddelerinin giderim oranları sırasıyla % 93,12 ve % 78,41 olarak tespit edilmiştir (Yazid vd., 2024).

Husain vd. (2024) ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonu adsorban olarak kullanarak Rodamin B boyar maddesinin giderimini çalışmışlardır. Boyar maddenin gideriminde en uygun koşulların pH 7,2 temas süresi 180 dakika ve başlangıç boya konsantrasyonu 20 mg/L olarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, 0,99'lık en yüksek korelasyon katsayısı (R^2) değeri ile kanıtlandığı gibi, Langmuir izotermine dikkat çekici bir uyum ortaya koymaktadır. Ayrıca kinetik çalışmalar, maksimum R^2 değerinin 0,99 olduğunu göstererek, yalancı ikinci dereceden modelle olumlu bir uyum olduğunu göstermektedir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon araştırmalarında RhB boyasının %87,35'ini etkili bir şekilde serbest bıraktığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada bu bulgular, çok yönlü uygulamalarla sürdürülebilir malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunarak döngüsel ekonomi arayışında atık değerlendirilmesinin önemini vurgulamaktadır (Husain vd., 2024).

Kaur vd. (2024) pamuk kabuğundan üretilmiş aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasıyla Rhodamine B (Rh B), ve Kristal violet (CV) boyar maddelerinin giderimini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada optimum koşullar altında, sırasıyla 60 ve

10 dakikalık alıkonma süreleri içerisinde Rh B (%87,6) ve CV (%99,8) için yüksek giderim verimliliği elde edildiğini göstermişlerdir (Kaur vd., 2024).

Tcheka vd. (2024) *Hyphaene thebaica* kabuklarından elde ettikleri kömürü adsorban olarak kullanarak metil orange (MO) boyar maddesinin gideriminde kullanmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında (pH 2, 0,03 adsorban dozu, 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 313 K, 270 rpm), adsorban üzerine MO boyar maddesi için maksimum Langmuir tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesinin 264,922 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Termodinamik parametrelere göre adsorban üzerindeki adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden oluştuğunu rapor etmişlerdir (Tcheka vd., 2024).

Rose vd. (2023) sulu çözeltilerden congo red boyar maddesini ceviz kabuğunu adsorban olarak kullanarak giderimini araştırmıştır. Ham ceviz kabuğunun maksimum giderim verimi %94,12 olarak elde edilmiştir. Temkin ve Yalancı ikinci dereceden izoterm modelinin sisteme en uygun izoterm olduğunu belirlemişlerdir. Çalışma sonunda modifiye edilmiş ceviz kabuklarının congo red boyar maddesinin gideriminde etkili olduğu gösterilmiştir (Rose vd., 2023).

Obayomi vd. (2023) mısır kabuğundan elde edilen aktif karbonu adsorban olarak kullanmışlar ve sulu çözeltilerden metilen blue boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 318 K'de 666,67 mg/g olarak tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalarda, sistemin kendiliğinden, uygulanabilir ve endotermik bir yapıda olduğu belirlenmiştir (Obayomi vd., 2023).

Boulika vd. (2023) badem kabuklarından elde edilmiş aktif karbon ile sulu çözeltilerden malachite green ve metil red boyar maddelerinin giderimini araştırmışlardır. İzoterm ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sistemin Langmuir ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller en iyi uyum sağladığı görülmüştür. Malachite Green'in maksimum giderimi %93,81 ve Metil Red'in giderimi %82,81 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyondan sonra aktif karbonun karakterizasyonu, boyar maddelerin gideriminde etkili olduğunu göstermiştir (Boulika vd., 2023).

Li vd. (2020) congo red ve metilen mavisi boyalarının sulu çözeltideki adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için Ashitaba atığı ve ceviz kabuğundan aktif karbonlar hazırlanmışlardır. Bu adsorbanlar XRD, FTIR ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiş ve üç sıcaklıktaki boya adsorpsiyon izotermi ölçülmüştür. Test edilen boyaların ve adsorbanların adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak için istatistiksel bir fizik modeli

uygulanmıştır. Modelleme sonuçları, bu boyaların çözelti içinde pratik olarak ayrıldığını göstermiştir. Boya moleküllerinin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon yönelimleri, sistemin sıcaklığına ve doğasına bağlı olarak değişmiştir. Congo red boyar maddesinin giderilmesi için Ashitaba atığı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu boya ile test edilen adsorban arasında güçlü bir etkileşim görülmüştür. Hesaplanan adsorpsiyon enerjisi 7,25 ila 20,43 kJ/mol arasında değişmiştir ve her iki adsorbatın adsorpsiyonunun, uzaklaştırma işleminin endotermik olduğu farklı sıcaklıklardaki fiziksel etkileşimler yoluyla gerçekleştiği gösterilmiştir (Li vd., 2020).

Prajapati ve Mondal (2020) atık Hindistan cevizi kabuğunu adsorban olarak kullanarak metilen blue boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Sips modelleri gibi geleneksel izoterm modellerine uyarlanmıştır. İzoterm modellerinin sonuçları, deneysel verilerin Sips > Langmuir > Freundlich sırasına uyduğunu göstermiştir. Sips modeline göre, CuO-NPAC nanokompozitinin Metilen Blue boyar maddesini adsorbe etme konusundaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), 318 K sıcaklıkta 464,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metilen Blue boya adsorpsiyonuna yönelik yeniden kullanılabilirlik açısından iyi bir termodinamik davranış göstermiştir (Prajapati & Mondal, 2020).

Khalek vd. (2017) yaptıkları çalışmanın amacı, boyalardan renk giderimi için yumurta kabuğu matrisinin (yumurta kabuğu + membran) potansiyel ve düşük maliyetli bir biyosorbent olarak kullanılmasının fizibilitesini araştırmaktır. Test edilen iki boya (Metilen mavisi (MB) ve Kongo kırmızısı (CR)), adsorban yüzeyi ile bu moleküller arasındaki etkileşimin karmaşık doğasını yansıtan farklı adsorpsiyon davranışlarını ortaya çıkarmıştır. İşlenmemiş yumurta kabuğu tozunun ve adsorbe edilmiş yumurta kabuğunun fonksiyonel grupları ve yüzey morfolojileri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile analiz edilmiştir. Boyaların yumurta kabuğu yüzeyindeki adsorpsiyonu ikinci dereceden kinetiği takip ederken, adsorpsiyon izotermi Freundlich modeline uyumuş ve çok katmanlı adsorpsiyon sergilemiştir. Oda sıcaklığında 1000 mg/l konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin MB ve CR için sırasıyla 94,9 mg/g ve 49,5 mg/g olduğu tespit edilmiştir (Abdel-Khalek vd., 2017).

Liu vd. (2018) yer fıstığı kabuğu ile kristal viyole boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Sistem Langmuir, birinci ve ikinci derece kinetik modellere uyum

sağlamıştır. Doğal durumdaki tarımsal atık yer fıstığı kabuğunun, sulu çözeltiden boyanın uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 256 mg/g olarak tespit edilmiştir (Liu vd., 2018).

Ait Ahsaine vd. (2018) badem kabuklarını potasyum hidroksit kullanarak aktive etmişler ve metilen blue ve kristal violet boyar maddelerinin sulu çözeltilerden gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Sistem Langmuir izotermine en iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Metilen Mavisi ve Kristal viole boyar maddeleri için sırasıyla 833,33 ve 625,0 mg/g olarak hesaplanmıştır (Ait Ahsaine vd., 2018).

Salman vd. (2024) düşük maliyetli bir tarımsal atık adsorban olarak Cycas yaprak tozunu, atık sulardan Malachite Green (MG) ve İndigo Carmin (IC) boyasının giderilmesi için araştırmışlardır. Cycas yaprakları tozu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) teknikleriyle ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkilerini belirlemek için temas süresi, boyar madde konsantrasyonları ve adsorban miktarı dahil olmak üzere adsorpsiyon parametreleri araştırılmıştır. Sonuçlar, Freundlich izoterm modeliyle iyi uyum sağladığını ve adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden modeli takip ettiği görülmüştür. ΔH° , ΔS° ve ΔG° dahil olmak üzere termodinamik parametreler belirlenmiş ve adsorpsiyon süreci, MG ve endotermik IC boya için spontan olmayan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, adsorbanın tekstil atıklarından kaynaklanan endüstriyel boyaların arıtımı için uygun maliyetli ve ucuz bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Salman vd., 2024).

Chan vd. (2024) araştırmalarında, aktif karbon üretmek için tarımsal bir atık olan hindistancevizi kabuğu (CS) kullanmışlardır. Düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon (HTC) tekniği yoluyla kompozit malzemeler, grafen oksit (GO) dahil edilerek ve alkaline aktivasyonuna tabi tutularak katyonik boyanın adsorpsiyonu için yeni bir CS bazlı aktif karbon hazırlanmışlardır. Çalışmada, nispeten düşük sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon yoluyla hindistancevizi kabuklarından iki tür yeşil aktif karbon (AC) başarıyla sentezlenmiştir. Her iki adsorban da endüstriyel atıksuların arıtımında çok iyi performans göstermiştir. Çalışmada maliyet etkinliği, uygulanabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yenilenebilirlik, kolay erişilebilirlik, bolluk, çevre dostu olma ve yeniden kullanılabilir özelliklere sahip adsorbanlar geliştirmişlerdir (Chan vd., 2024).

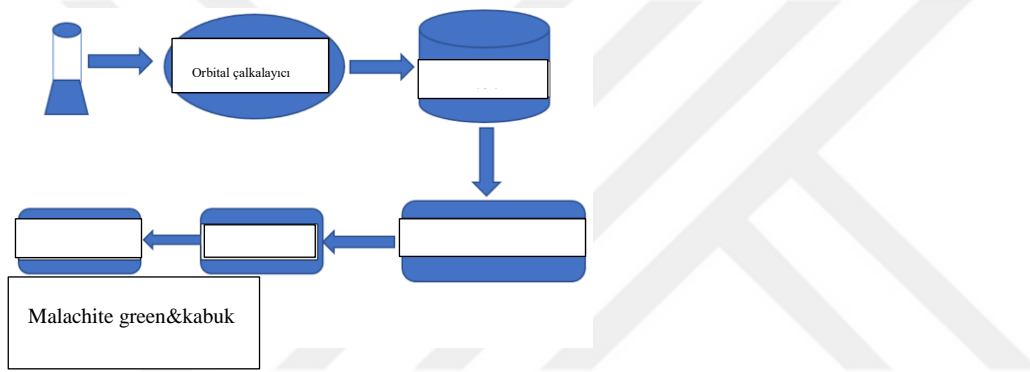
Tolkou vd. (2024) muz, portakal ve nar kabukları gibi sıfır amliyetli adsorbanlar kullanmışlar ve katyonik (MB) ve anyonik boyaların (RR120, RB5 ve RBBR) dörütlü karışım çözeltilisinden eş zamanlı olarak uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Optimum uzaklaştırma oranlarına pH 2,0'da ve 6,0 g/L'lik bir dozda ulaşılmıştır. Doğal adsorbanların ayrı ayrı ve eş zamanlı olarak çözeltili içinde boya giderimindeki karşılaştırmalı sonuçları, anyonik boyaların varlığında muz ve portakal kabuklarındaki MB adsorpsiyonunun sırasıyla % 89'dan % 96'ya ve % 43'ten % 87'ye arttığını göstermişlerdir. Muz kabukları, tüm boyaarı içeren dörütlü bir boya karışımında daha ileri çalışmalar için adsorban malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmada pH çözeltilisi, boyaların başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi boya adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiştir (Tolkou vd., 2024).

Hashem vd. (2024) çalışmada alternatif ve etkili adsorbanlar oluşturmak amacıyla *Aspergillus oryzae* (A. Oryzae) biyokütlesi ve atık şeftali çekirdeği kabukları (PPSS) kullanmışlardır. Asit Viöle 90 (AVD) boyası, hazırlanan adsorbanlar kullanılarak atık sudan uzaklaştırılmıştır. pH (2–11), temas süresi (0–180 dakika) ve adsorban kütlesi (0,2–2,0 g/L) gibi farklı süreç değişkenleri incelenmiştir. A. Oryzae ve PPSS için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) sırasıyla 55,0 ve 94,92 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki adsorbanın da boya madde gideriminde etkili olduğu vurgulanmıştır (Hashem vd., 2024).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çam fıstığı Mersin'deki fıstık çamı ağaçlarından toplanmıştır. Adsorban olarak Mersin'den temin edilen çam fıstığı kabukları kullanılmıştır. Kabuklar gün ışığında yıkayıp kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş kabuklar öğütülmüştür (65 mesh). Adsorpsiyon deneylerini kullanmak için küçük cam şişelerde saklanmıştır.

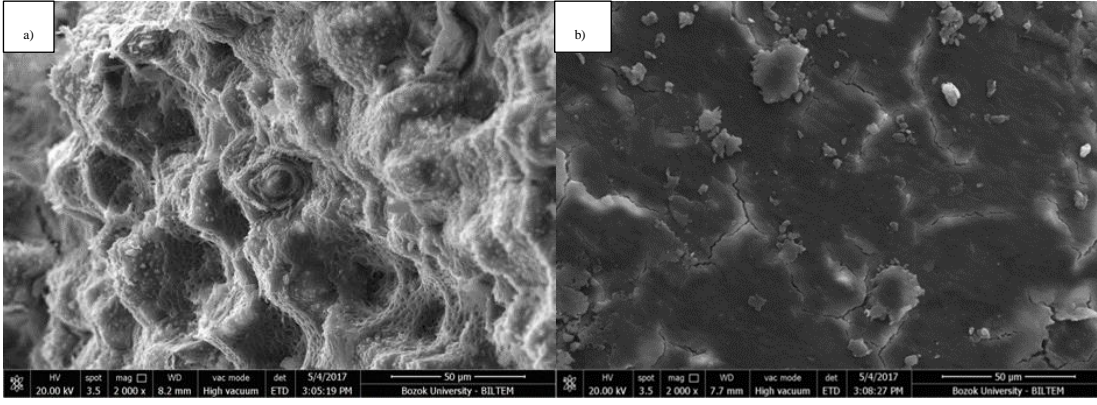
Malachite Green, Carlo Erba Firmasından satın alınmıştır . Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. pH değerleri 0,1 M HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır. Şekil 4'te çam fıstığı kabuklarının adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM fotoğrafları gösterilmektedir. 0,3 g çam fıstığı kabuğu erlenlere (250 mL) konulmuş ve 250 rpm hızla çalkalanmıştır (VWR). Şekil 3.1, adsorpsiyon prosesinin şematik diyagramını göstermektedir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon Prosesinin Şematik Diyagramı (Kaynak: Savcı & Kavas, 2024).

Çözeltideki katyonik boya Malachite Green'in santrifüjden sonra geriye kalan boyar madde konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Laboratuvarda kullanılan spektrofotometrenin markası Shimadzu UV 1208'dir. Daha sonra boya çözeltisinin pH'ı ölçülmüştür. Laboratuvarda kullanılan dijital pH metrenin markası da WTW 82362 Weilheim'dir. Tüm deneyler üç kez tekrar edilmiştir.

Şekil 3.2'te fıstık kabuklarının adsopsiyondan önceki ve sonraki fotoğrafları verilmiştir. Şekil 3.2 (a)'da görüldüğü gibi fıstık çamı kabuklarının gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Oysa adsorpsiyondan sonra boyar maddenin kabuğun yüzeyine adsorbe olduğu ve yüzey şeklinin değiştiği görülmüştür. Benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Ikhtiyarova vd., 2012; Savcı vd., 2023).



Şekil 3.2. Fıstık çamı kabuklarının adsorpsiyondan önceki fotoğrafı (a), adsorpsiyondan sonraki fotoğrafı (b)

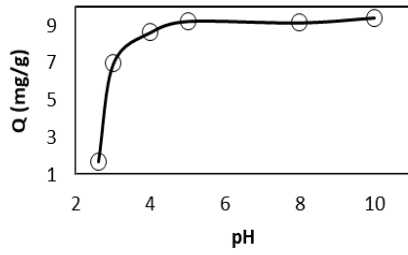
Tablo 3.1. Deneilerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

Malachite Green	
Molekül ağırlığı (g/mol)	364.90
λ_{\max} (nm)	619
Renk	Green
Kimyasal Formül	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Safılık	<90%
Kimyasal Yapı	

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. pH Etkisi

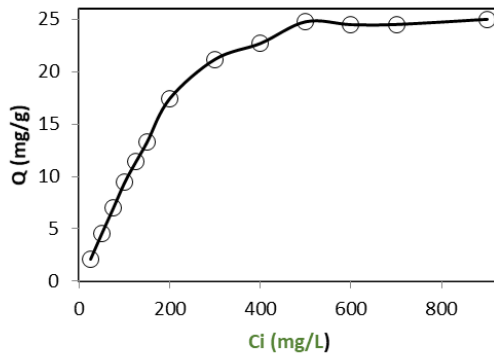
Malachite green boyar maddesinin çam fıstığı kabukları üzerine olan pH etkisi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH=10'da ulaşılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1'da gösterilmektedir. pH değerlerinin artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde bir artış gözlenmiştir. Bu, pH yükseldikçe yüzeydeki anyonik aktif bölgelerin içeriğinin artmasıyla açıklanabilir. Benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Mechnou vd., 2023).



Şekil 4.1. pH etkisi

4.2. Konsantrasyonun Etkisi

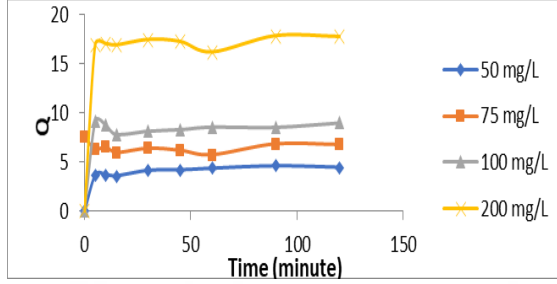
Katyonik boyar madde Malachite green'in gideriminde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun (25-900 mg/L) etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.2). Literatürde buna paralel sonuçlara rastlanmıştır (Savcı, 2020). Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığı açıktır. Bu durum Malachite green moleküllerinin sulu ortamdan yüzeye artan transferiyle ilgilidir (Mechnou vd., 2022).



Şekil 4.2. Boyar madde konsantrasyonunun etkisi (C=25-900 mg/L; T=25 °C; t=24 h; V=30 mL; m=0,3 g; pH=10)

4.3. Alıkonma Zamanının Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesi 25.641 mg/g (10-120 dk) olarak bulunmuştur (Şekil 4.3). Adsorpsiyondan sonra, adsorbanın boya iyonlarını daha fazla adsorbe etmesi için aktif bölgelerin mevcut olmadığını yapılan çalışmalar göstermiştir (Tahir vd., 2016; Shoukat vd., 2017; Noreen vd., 2020; Tahir vd., 2016).



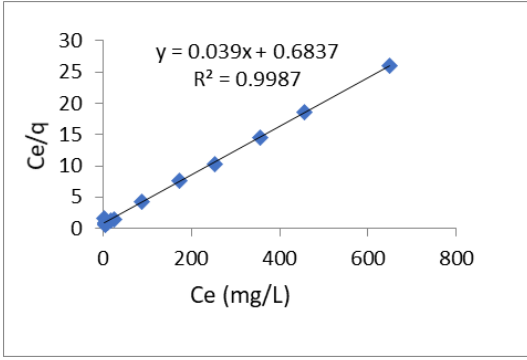
Şekil 4.3. Alıkonma Zamanının Etkisi

4.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Bu çalışma için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri incelenmiştir. Şekil 4.4-4.5 sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini göstermektedir. Tablo 4.1’de Langmuir izoterm katsayıları açıklanmıştır. Sonuçlara göre Langmuir modeli, kabuk üzerine Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyonunu tanımlamak için en uygun modeldir. Bu durum Malachite Green adsorpsiyonunun tek katmanlı, homojen olduğunu, aktif bölgelerin eşit enerjiye sahip olduğunu ve adsorbe edilen boyar madde arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir (Raji vd., 2023).

Tablo 4.1. Langmuir İzoterm Katsayıları

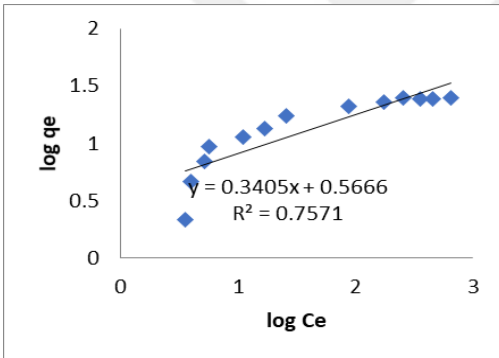
<i>Adsorban</i>	$K_L(L/g)$	a_L	Q_{max} (mg/g)	R^2	<i>Referans</i>
Fıstık çamı kabuğu-malachite green	1.462	0.057018	25.641	0.9987	Bu çalışma



Şekil 4.4. Langmuir İzotermi

Tablo 4.2. Frundlich İzoterm Katsayısı

<i>Adsorban</i>	n_F	K_F	R^2
Fıstık çamı kabuğu-malachite green	2.936	3.68638	0.7571



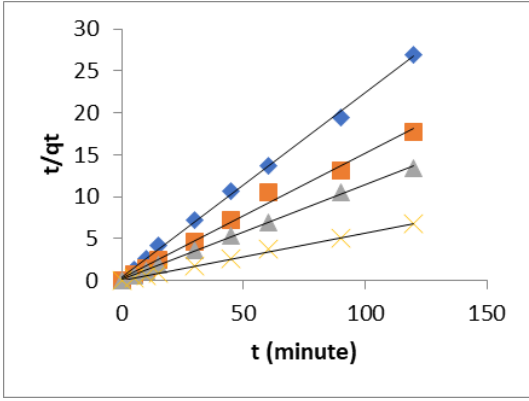
Şekil 4.5. Freundlich İzotermi

4.5. Kinetik Modelleme

Sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modelin, geliştirilen yüzeyde malakit yeşilinin adsorpsiyon kinetiğini en iyi şekilde tanımladığını göstermektedir.

Tablo 4.3. Pseudo Second Order Kinetik Model Katsayıları

<i>Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/L)</i>	q_e (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g/mg/min)	R^2
50	4.572	0.100	0.9983
75	6.734	0.080	0.9925
100	8.865	0.088	0.9982
200	17.699	0.068	0.9979



Şekil 4.6. Pseudo second order izoterm model (t=120 min; V=30 mL; m=0,3 g; pH=10; Co=50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L)

4.6. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği için termodinamik parametreler çok önemlidir. Böylece Malachite Green'in çam fıstığı kabuklarına adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi değişimleri aşağıda hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol),

ΔH^0 : Enthalpy değişimi (kJ/mol),

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K),

T : Sıcaklık (K)

Denge sabiti K_c ve belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır (Aksu, 2002).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

Burada:

K_c : Adsorpsiyon için denge sabiti,

C_a : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/l),

C_e : Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l).

Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi, aşağıdaki denklem yardımıyla bulunan K_c 'nin C_e 'ye karşı grafiğinin çizilmesiyle bulunur (Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

R: 8,314 J/mol K

Tablo 4.4’de Gibbs serbest enerji değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Gibbs serbest enerji değerleri

<i>Adsorban</i>	<i>Boyar Madde</i>	ΔG^0 (kj/mol)	<i>T (Sıcaklık °K)</i>
Fıstık amı kabuğu	Malachite Green	6.041	298

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, sentetik atık sulardan katyonik bir boyanın adsorpsiyonunda çam fıstığı kabuğunun adsorban olarak kullanılması araştırılmıştır. Çam fıstığı kabukları SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri, çam fıstığı kabukları için Langmuir izotermine ($Q_{max}=25.641$) iyi uyum sağladığı görülmüştür. Malachite Green'in çam fıstığı kabuklarına adsorpsiyonunun kinetiği incelenmiştir. Katyonik bir boyar madde olan Malachite Green'in sentetik atık sudan çam fıstığı kabuklarına adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı ($R^2=0.9925-0.9983$) görülmüştür. Çam fıstığı kabuklarının, sentetik atıklardan Malachite Green boyar maddesinin giderimi için çevreci, maliyetsiz ve güçlü bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abegunde, S. M., Idowu, K. S., & Adubiario, H. O. (2024). Methyl green dye adsorption from wastewater using coconut husk biosorbents: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Science*, 48(1), 113-126. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40995-024-01580-5>.
- Abdel-Khalek, M. A., Rahman, M. A., & Francis, A. A. (2017). Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 319-327. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.043>.
- Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Anfar, Z., Naciri, Y., El Alem, N., & Ezahri, M. (2018). Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*, 8(1), 121-132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.004>.
- Aksu, Z. (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of Nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38, 89-99. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00051-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00051-1).
- Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste management (New York, N.Y.)*, 21(8), 695-702. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(01\)00006-x](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(01)00006-x).
- Aliyam, T., Noreen, S., Bhatti, H. N., & Asghar, M. (2024). Golden Yellow-XGL dye removal utilizing green hybrid materials: (rice husk-zinc oxide-polythiophene/polyaniline/polypyrrole): batch study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(4), 3973-3998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-023-05258-0>.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3), 927-935. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6).
- Aksoyoğlu, S. (1990). Cesium sorption on mylonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 140(2), 301-313.

- Bellaj, M., Aziz, K., El Achaby, M., El Haddad, M., Gebrati, L., Kurniawan, T. A., & Aziz, F. (2024). Cationic and anionic dyes adsorption from wastewater by clay-chitosan composite: An integrated experimental and modeling study. *Chemical Engineering Science*, 285, 119615. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2023.119615>.
- Belcer Baykal, B. (1996). *Adsorption and ion exchange in environmental engineering. Environmental Sciences and Engineering Program (Ders Notları)*, Istanbul Technical University, Istanbul.
- Başural, Y. (1996). *Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi*. [Yüksek Lisans Tezi]. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Basıbuyuk, M., & Forster, C. F. (2003). An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) onto live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00327-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00327-8).
- Benguella, B., & Benaissa, H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36, 2463-2474. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00459-6](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00459-6).
- Braga, M. E., Santos, R. M., Seabra, I. J., Facanali, R., Marques, M. O., & de Sousa, H. C. (2008). Fractioned SFE of antioxidants from maritime pine bark. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(1), 37-48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.05.005>.
- Boulika, H., El Hajam, M., Nabih, M. H., Karim, I. R., Kandri, N. I., & Zerouale, A. (2023). Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on almond shells activated carbon: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3336-3346. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.358>.
- Chern, J. M., & Huang, S. N. (1998). Study of nonlinear wave propagation theory: dye adsorption by activated carbon. *Industrial Chemical Research*, 37, 253-257.
- Choy, K. K. H., McKay, G., & Porter, J. F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00085-8).

- Canbazoğlu, M. (1996). *Dünyada altın ve gümüş madenciliğinde kullanılan sıvı atık arıtma teknikleri*. Türkiye'de altın madenciliği. Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108.
- Chiou, M. S., & Ya-Li, H. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, 93(2), 233-248. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00030-4).
- Chu, H. C., & Chen, K. M. (2002a). Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37(7), 595-600. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00234-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00234-5).
- Chu, H. C., & Chen, K. M. (2002b). Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37(10), 1129-1134. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00234-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00234-5).
- Chan, A. A., Raman, A. A. A., Chong, W. L., & Buthiyappan, A. (2024). Graphene oxide impregnated activated carbon derived from coconut shell through hydrothermal carbonization for cationic dye removal: Adsorptive performance, kinetics, and chemistry of interaction. *Journal of Cleaner Production*, 437, 140655. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140655>.
- Diñcer, A. (2007). *Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu*. [Yüksek Lisans Tezi]. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, 55, 331-333.
- Dakıky, M., Khamis, M., Manassra, A., & Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 533-540. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X).
- Essekri, A., Laabd, M., & Albourine, A. (2024). Efficient adsorption of crystal violet dye using functionalized argan shell: Experiments and statistical optimization modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 687, 133401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133401>.

- Fady, B., Fineschi, S., & Vendramin, G. G. (2004). EUFORGEN technical guidelines for genetic conservation and use for Italian stone pine (*Pinus pinea*). Bioversity International.
- Handayani, T., Ramadhani, P., & Zein, R. (2024). Modelling studies of methylene blue dye removal using activated corn husk waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic evaluation. *South African Journal of Chemical Engineering*, 47, 15-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.10.003>.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Hashem, A., Aniagor, C. O., Mohamed, L. A., Abdellah, E. M., Morsy, O. ve Aly, A. A. (2024). Peach seed shell and *Aspergillus oryzae* as adsorbents for the uptake of acid violet 90 dye from wastewater. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 100115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100115>.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J. ve Forster, C. F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, 17(1), 71-77. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>.
- Husain, A., Ansari, K., Mahajan, D. K., Kandasamy, M., Ansari, M. N. M., Giri, J. ve Al-Lohedan, H. A. (2024). Harnessing sustainable N-doped activated carbon from walnut shells for advanced all-solid-state supercapacitors and targeted Rhodamine B dye adsorption. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9(2), 100699. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100699>.
- Işık, M. ve Sponza, D. (2001). Tekstil atıksularının oluşumu, karakterizasyonu ve arıtım yöntemleri. *IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi*, 5-8 Ekim, Bodrum.
- Ikhtiyarova, G. A., Özcan, A. S., Gök, Ö. ve Özcan, A. (2012). Characterization of natural and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*, 47(1), 31-44. DOI:10.1180/claymin.2012.047.1.31.
- Jablonsky, M., Nosalova, J., Sladkova, A., Haz, A., Kreps, F., Valka, J. ve Surina, I. (2017). Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals: A review. *Biotechnology Advances*, 35(6), 726-750. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.07.007>.

- Kalaycı, G. (2008). *Polianilin/Aktif karbon kompozit maddesinin sentez ve karakterizasyonu ve iletken film yapımı*. [Yüksek lisans tezi]. Sütçü İmam Üniversitesi.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M. ve Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179-183. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00045-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00045-1).
- Kocaer, F. O. ve Alkan, U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.011>.
- Kimyaevi.org. (2013, 26 Mart). *Çevre kimyası ve atık yönetimi*. <http://www.kimyaevi.org>
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. ve Cullimore, D. R. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70(1), 95-104.
- Kaur, P., Kumar, S., Rani, J., Singh, J., Kaushal, S., Hussain, K., ... ve Mittal, S. (2024). Rationally tailored synergy between adsorption efficiency of cotton shell activated carbon and PMS activation via biogenic Fe⁰ or Cu⁰ for effective mitigation of triphenylmethane dyes. *Separation and Purification Technology*, 342, 127010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127010>.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basıbuyuk, M. ve Forster, C. F. (2004). Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2), 197-200. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.011>.
- Li, Z., Hanafy, H., Zhang, L., Sellaoui, L., Netto, M. S., Oliveira, M. L., ... ve Li, Q. (2020). Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124263. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12213831>.
- Liu, J., Wang, Z., Li, H., Hu, C., Raymer, P. ve Huang, Q. (2018). Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. *Bioresource Technology*, 249, 307-314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.010>.
- Loewe, M. V., Delard, R. C. ve Venegas, G. A. (2011). Pine nut (*Pinus pinea* L.) production, an alternative for temperate areas. *APANews*, 39, 4-7.

- Low, K. S., Lee, C. K. ve Heng, L. L. (1993). Sorption of basic dyes by *Hydrilla verticillata*. *Environmental Technology*, 14(2), 115-124.
- Mutlu, S. (2009). *Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu*. [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Mende, M., Schwarz, D., Steinbach, C., Boldt, R. ve Schwarz, S. (2016). Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan— Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 510, 275-282. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.
- Mechnou, I., Meskini, S., Mourtah, I., Lebrun, L. ve Hlaibi, M. (2023). Use of phosphorus-doped microporous carbon from olive mill wastewater for effective removal of crystal violet and methylene blue. *Journal of Cleaner Production*, 393, 136333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136333>.
- Mechnou, I., Meskini, S., El Ayar, D., Lebrun, L. ve Hlaibi, M. (2022). Olive mill wastewater from a liquid biological waste to a carbon/oxocalcium composite for selective and efficient removal of methylene blue and paracetamol from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 365, 128162. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128162>.
- Minner, H. (1479). *Thesaurus Medicaminum*. Codex 81, University Library, Marburg. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(99\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(99)00090-8).
- Miranda, I., Mirra, I., Gominho, J. ve Pereira, H. (2017). Fractioning of bark of *Pinus pinea* by milling and chemical characterization of the different fractions. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(2), 185-194. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2017005000016>.
- Nalçak, M. (2012). *Doğal kil ve hindistan cevizi kabuğu ile çözeltilerden Al adsorpsiyonu*. [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P. ve Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00517-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00517-4).
- Noll, K. E., Gounaris, V. ve Hou, W. (1992). *Adsorption technology for air and water pollution control*. Lewis Publishers.

- Noreen, S., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Hussain, F. ve Sarim, F. M. (2020). Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 439-452. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.257>.
- Nunes, E., Quilhó, T. ve Pereira, H. (1999). Anatomy and chemical composition of *Pinus pinea* L. bark. *Annals of Forest Science*, 56(6), 479-484.
- Navasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal of Dyes From Aqueous Solutions By Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Technology*, 57:37-43.
- Nassar, M. M., El-Geundi, M. S. (1991). Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50(2), 257-264. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.280500210>.
- Nassar, M. M., Hamoda, M. F. ve Radwan, G. H. (1995). Adsorption equilibria of basic dyestuff onto palm-fruit bunch particles. *Water Science and Technology*, 32(7), 27-32. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00107-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00107-6).
- Nassar, M. M. (1999). Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. *Water Science and Technology*, 40(3), 133-139.
- Obayomi, K. S., Lau, S. Y., Danquah, M. K., Zhang, J., Chiong, T., Meunier, L., ... ve Rahman, M. M. (2023). Selective adsorption of organic dyes from aqueous environment using fermented maize extract-enhanced graphene oxide-durian shell derived activated carbon composite. *Chemosphere*, 339, 139742. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139742>.
- Özer, A. 2004. Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, *Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*. Mersin Üniversitesi.
- Özmert, S. (2005). *Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleri sulu çözeltilerinden pomza ve kompozit kullanarak uzaklaştırma*. [Yüksek lisans tezi]. Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Öztekin, B. (2009). *Deri sanayi atık sularından krom (VI) iyonunun adsorpsiyonu*. [Yüksek lisans tezi]. Celal Bayar Üniversitesi.

- Özmetin, E. (2007). *İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi*. [Doktora tezi]. Atatürk Üniversitesi.
- Packer, L., Rimbach, G. ve Virgili, F. (1999). Antioxidant activity and biologic properties of a procyanidin-rich extract from pine (*Pinus maritima*) bark, pycnogenol. *Free Radical Biology and Medicine*, 27(5-6), 704-724. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(99\)00090-8](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(99)00090-8).
- Perrich, J. R. (1981). *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*. CRC Press. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781351069465>.
- Polanyi, M. (1914). Verb. *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 16, 1012.
- Prajapati, A. K., & Mondal, M. K. (2020). Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112949. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112949>.
- Raji, C., & Anrudhan, T. S. (1998). Batch Cr(VI) Removal By Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics And Thermodynamics. *Water Research*, 32(12), 3772-3780. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00150-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00150-X).
- Raji, Y., Nadi, A., Mechnou, I., Saadouni, M., Cherkaoui, O., & Zyade, S. (2023). High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan Moringa oleifera wastes: Characterization, adsorption and mechanism study. *Diamond and Related Materials*, 135, 109834. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>.
- Rose, P. K., Kumar, R., Kumar, R., Kumar, M., & Sharma, P. (2023). Congo red dye adsorption onto cationic amino-modified walnut shell: Characterization, RSM optimization, isotherms, kinetics, and mechanism studies. *Groundwater for Sustainable Development*, 21, 100931. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100931>.
- Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya* (1. Baskı). Gazi Büro Kitapevi.
- Sarıkaya, Y. (2003). *Fizikokimya* (Genişletilmiş 4. Baskı). Gazi Kitapevi.

- Savcı, S., & Kavas, M. (2024). Evaluation Of Adsorption Performance Of Malachite Green Using Pine Nut (*Pinus PİNEA*) Shells As Agricultural Waste Adsorbent. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 23(2).
- Savcı, S., & Kemiklioğlu, E. (2017). Removal of Malachite Green A Cationic Dye From Wastewater via Adsorption on Fish Bones. *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 3078-3084.
- Sawyer, C. N., & McCarty, P. L. (1978). *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc.
- Singer, P. C., & Yen, C. (1980). Adsorption of Alkyl Phenols by Activated Carbon. In I. H. Suffet & M. J. McGuire (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase* (Vol. 1, pp. 167-189). Ann Arbor Science Publishers. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:5\(976\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(976)).
- Savcı, S., Dönmez, S., & Mazmancı, M. A. (2023). Performance And Mechanisms Of Malachite Green Dye Adsorption Using Industrial Solid Waste As Adsorbent. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 22(1). DOI: <http://dx.doi.org/10.30638/eemj.2023.009>.
- Savcı, S. (2020). Adsorption efficiency evaluation for malachite green onto Apricot Kernel Shells: Kinetic, Isotherms and Thermodynamics. *Academia Journal of Biotechnology*, 8, 256-263. DOI: <http://dx.doi.org/10.15413/ajb.2020.0217>.
- Shoukat, S., Bhatti, H. N., Iqbal, M., & Noreen, S. (2017). Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 180-189. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.004>.
- Salman, S. D., Zair, Z. R., & Alismaeel, Z. T. (2024). Bio-adsorption of Cationic-Cnionic Dyes from Synthetic Effluents using an Experimental Design Approach. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100246. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100246>.
- Tünay, O., & Kabdaşlı, I. (1996). *Fiziksel Kimya*. İ.T.Ü. Yayınları.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N., & Iqbal, M. (2016). Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and

- thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2431-2439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.020>.
- Tcheka, C., Conradie, M. M., Assinale, V. A., & Conradie, J. (2024). Mesoporous biochar derived from Egyptian doum palm (*Hyphaene thebaica*) shells as low-cost and biodegradable adsorbent for the removal of methyl orange dye: Characterization, kinetic and adsorption mechanism. *Chemical Physics Impact*, 8, 100446. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100446>.
- Tolkou, A. K., Tsoutsas, E. K., Katsoyiannis, I. A., & Kyzas, G. Z. (2024). Simultaneous removal of anionic and cationic dyes on quaternary mixtures by adsorption onto banana, orange and pomegranate peels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 685, 133176.
- Viñas, R. A., Caudullo, G., Oliveira, S., & De Rigo, D. (2016). *Pinus pinea* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European atlas of forest tree species*, 204.
- Vieito, C., Pires, P., Fernandes, É., & Velho, M. (2019). Chemical characterization of pine bark (*Pinus pinaster* Aiton subsp. *atlantica*), antioxidant properties and phenolic profile of its extracts. *Millennium*, (8), 79-87. DOI: <http://dx.doi.org/10.29352/mill0208.07.00197>.
- Weber, J. R. (1972). *Physicochemical Processes For Water Quality Control*. Wiley Interscience.
- Waranusantigul, P., Pokethitayook, P., Kruatrachue, M., & Upatham, E. S. (2003). Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela Polyrhiza*). *Environmental Pollution*, 125, 385-392. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(03\)00107-6](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(03)00107-6).
- Yazid, H., Bouzid, T., Regti, A., El Himri, M., & El Haddad, M. (2024). Experimental and DFT insights into the adsorption competition of two cationic dyes on activated carbon derived from walnut shells in aqueous solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 21, 100940. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100940>.
- Yaltırık, F., & Efe, A. (2000). *Dendroloji, Gymnospermae –Angiospermae*. Çantay Yayınevi.

- Yılmaz, N. (2007). *Dogal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*. [Yüksek Lisans Tezi]. Cumhuriyet Üniversitesi.
- Yoo, E. S., Libra, J., & Adrian, L. (2001). Mechanism Of Decolorization Of AzoDyes In Anaerobic Mixed Culture. *Journal of Environmental Engineering*, 127(9), 844-849. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:9\(844\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:9(844)).
- Yang, G., Wu, L., Xian, Q., Shen, F., Wu, J., & Zhang, Y. (2015). Removal of Congo Red and Methylene Blue from Aqueous Solutions by Vermicompost Derived Biochars. *Plos One*, 11(5), 1-18. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154562>.
- Zhou, K., Yu, H., Li, Q., Luo, J., Yu, Y., Zhang, C., & Cheng, Z. (2024). Application of phosphomolybdate/tungsten disulfide composites in the adsorption and photocatalytic degradation of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 330, 125431. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125431>.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., & Chen, C. (1998). Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus Nigricans*. *Water Research*, 32(5), 1437-1444. DOI:10.1016/S0043-1354(97)00348-5.