

Boyar Madde Gideriminde Çam Kozalaklarının Adsorban Olarak Kullanımının Araştırılması

Investigation of the Use of Pine Cones as Adsorbents for Dye Removal in Wastewater Treatment

Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye
nbektas@gtu.edu.tr

ORCID: 0000-0002-8257-9452

Sema DİDİNÇ

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye
sema.didinc2016@gtu.edu.tr

Petek Elif FİDAN

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye
petek.fidan2017@gtu.edu.tr

Selen Öksüz

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

Arş. Gör. Eda CEYLAN

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye
edaceylan@gtu.edu.tr

Makale Türü:

ARAŞTIRMA

Gönderilme Tarihi:

29 Nisan 2025

Kabul Tarihi:

12 Mayıs 2025

Öz

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşmenin artışı çevre üzerinde ciddi olumsuz etkiler yaratmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler içeren atıksular, endüstriyel kirliliğin başlıca kaynaklarından biridir. Boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması amacıyla çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak, bu yöntemlerden bazıları, yüksek maliyetli olmalarının yanı sıra, arıtım sırasında daha tehlikeli yan ürünlerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Bu durum, ekonomik ve çevresel açıdan daha uygun ve güvenilir yöntemlerin kullanımını gerekli kılmıştır.

Adsorpsiyon yöntemi; düşük maliyeti, kolay uygulanabilirliği ve zararlı yan ürün oluşumunu engellemesi nedeniyle tercih edilmektedir. Adsorpsiyon sürecindeki kritik bir nokta, adsorban malzemenin seçimidir. Bu çalışma, üniversite kampüsümüzde bolca bulunan çam kozalaklarını adsorban malzeme olarak değerlendirmiştir. Çam kozalaklarının adsorban özelliklerini artırmak için kimyasal modifikasyon yöntemi kullanılmış ve HCl ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çam Kozalağı, Adsorpsiyon, Düşük Maliyetli Adsorbent, Boya Adsorpsiyonu.

Abstract

Technological advancements and the rise of industrialization have created significant adverse effects on the environment. Wastewaters containing dyes, commonly used in the textile industry, are among the primary sources of industrial pollution. Various treatment methods have been developed to remove dyes from water; however, some of these methods are associated with high costs and may generate by-products that are even more hazardous than the original pollutants. This situation necessitates the adoption of more economical and environmentally sustainable methods.

Adsorption is a preferred method due to its low cost, ease of application, and ability to prevent the formation of harmful by-products. A critical aspect of the adsorption process is the selection of the adsorbent material. This study evaluates the utilization of pine cones, which are abundantly available, particularly on the university campus, as adsorbent material. To enhance the adsorptive properties of pine cones, a chemical modification method using HCl was applied.

In this research, pine cones washed with pure water were ground using a simple grinder and subjected to sieve analysis. Following the preliminary treatment, pine cones were modified with HCl, their pH adjusted to 7, and stored under appropriate conditions. The results demonstrated that raw and acid-modified pine cones could effectively serve as adsorbent materials for the removal of dyes in synthetic wastewater. Consequently, it was concluded that pine cones, which are widely available in Türkiye, can be evaluated as eco-friendly and cost-efficient adsorbent materials.

Keywords: Pine Cone, Adsorption, Cost-Effective Adsorbent, Dye Adsorption.

Giriş

Çevre kirliliği, sanayileşmenin hız kazanmasıyla birlikte dünya genelinde giderek artan bir tehdit unsuru haline gelmiştir. Özellikle tekstil endüstrisi, üretim süreçlerinde yüksek miktarda su tüketimi ve boya kullanımına bağlı olarak ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Tekstil atıksuları içerisinde yer alan boyar maddeler, kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanmaya karşı direnç göstermekte ve doğal su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Dünya nüfustaki artışa bağlı olarak tekstil ürünlerine olan talep yükselmiş dolayısıyla tekstil kaynaklı atıksu miktarının da önemli ölçüde çoğalmasına neden olmuştur (Gilbert & Wendell, 2013). Bu artış, özellikle kullanılan boyar maddelerin doğada biyolojik olarak kolayca parçalanamaması nedeniyle ciddi çevre kirliliği sorunlarına yol açmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık %15'inin üretim sürecinde doğrudan çevreye karıştığı bilinmektedir. Çevre kirliliğini gidermek amacıyla çeşitli atıksu arıtma yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. (Reife vd., 1996; Samchetshabam vd., 2017).

Mevcut arıtım yöntemleri, bu kirleticileri uzaklaştırmada etkili olsa da arıtım sürecinde oluşan ikincil atıklar yeni çevresel sorunlar doğurabilmektedir. Bu bağlamda, çevre dostu, sürdürülebilir ve ekonomik alternatiflerin geliştirilmesi büyük bir gereklilik haline gelmiştir (Forgacs vd., 2004; Holkar vd., 2016). Özellikle doğada bol bulunan ve düşük işleme gereksinimi duyan malzemelerin kullanımı, sürdürülebilir atık yönetimi açısından önemli fırsatlar sunmaktadır (Yanbo vd., 2019; Sulyman vd., 2017). Doğal döngüde hiçbir maddenin kaybolmadığı, yalnızca form değiştirdiği gerçeği göz önünde bulundurulduğunda, bu malzemelerin adsorpsiyon gibi yöntemlerle tekrar çevreye kazandırılması önem taşımaktadır (Crini, 2006; Sulyman vd., 2017). Adsorpsiyon, atıksulardan organik maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan etkili bir yöntemdir. Bir adsorpsiyon sürecinin etkinliği, çeşitli operasyonel ve yapısal parametrelerin etkileşimine bağlıdır. Özellikle çözeltinin pH değeri, sıcaklık, adsorbent dozu, temas süresi ve kirleticinin başlangıç derişimi gibi faktörler, adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Bu parametrelerin uygun şekilde optimize edilmesi, adsorpsiyonun gerçekleşme olasılığını ve verimliliğini artırmaktadır. Etkili bir adsorpsiyon süreci için kullanılan adsorbentin bazı temel özellikleri taşıması gerekir. Bunlar arasında yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı, yüzeydeki aktif fonksiyonel gruplar ve hedef kirleticie karşı gösterdiği seçicilik yer almaktadır. Ayrıca, çevresel ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından adsorbentin doğal, bol miktarda bulunabilen, işlenmesi kolay ve düşük maliyetli olması büyük avantaj sağlamaktadır. Bu tür malzemeler, özellikle büyük ölçekli uygulamalarda operasyon maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilir. Bu süreçte en yaygın kullanılan adsorban, geniş yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi ve porozite yapısı nedeniyle aktif karbondur. Ancak yüksek maliyeti, aktif karbon kullanımını sınırlamaktadır (Ahmaruzzaman, 2008). Bu nedenle, düşük maliyetli adsorbanların araştırılmasına başlanmıştır. Adsorbanın düşük maliyetli olarak kabul edilebilmesi için doğada bol miktarda bulunması ve işlenme gereksiniminin minimum düzeyde olması beklenmektedir (Rafatullah vd., 2010).

Çam kozalaklarının adsorban olarak kullanımıyla ilgili literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak çam kozalaklarının düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban alternatifi olarak değerlendirilmesine odaklanmaktadır. Momčilović vd., (2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, çam kozalaklarından elde edilen aktif karbon üzerine katyonik bir fenotiyazin boyası olan Metilen Mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözeltinin pH değeri gibi parametreler değiştirilmiş ve kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Denge verilerinin ise Langmuir izoterm modeli ile en iyi şekilde temsil edildiği bulunmuştur. Sonuç olarak, geliştirilen aktif karbonun yüksek gözenekliliğe, gelişmiş yüzey reaktivitesine ve katyonik boyalara karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ortaya konmuştur. Aldemir, Kul ve Elik (2019) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, çam kozalak tozunun Metilen Mavisinin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler, Freundlich izoterm modelinin Langmuir ve Templekin izoterm modellerine kıyasla daha iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sonuç, çam kozalaklarının heterojen yüzey yapısına sahip olabileceğini düşündürmektedir. Dawood ve Sen (2012) ise çam kozalaklarının hem ham

hem de hidroklorik asit ile modifiye edilmiş formlarını kullanarak, aniyonik bir boya olan Kongo Kırmızısının giderimini incelemişlerdir. Asitle modifikasyon işleminin çam kozalağı biyokütlesinin özgül yüzey alanını artırdığı ve ortalama partikül boyutunu küçülttüğü belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarının arttığı; çözeltinin pH değerinin ve adsorban miktarının artışıyla ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Kinetik modellemeler sonucunda, adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği; denge verilerinin ise Freundlich izoterm modeli ile daha iyi temsil edildiği bulunmuştur. Bu çalışmalar, çam kozalaklarının hem düşük maliyetli hem de çevre dostu bir adsorban olarak çeşitli boyar maddelerin gideriminde etkili bir alternatif oluşturabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada çam kozalaklarının doğal bir adsorban olarak kullanılarak, boyar madde içeren atık sulardan renk gideriminde etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin iki farklı yöntemde elde edilen adsorbanların temas süresi üzerindeki etkileri incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi kullanılarak süreç karakterize edilmiştir.

Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, boya giderme işlemi için işlem görmemiş ve hidroklorik asit ile modifiye edilmiş çam kozalaklarından elde edilen adsorban kullanılmıştır (Dawood & Sen, 2012). Çam kozalakların işlem hazırlık işlem adımları Şekil 1'de verilmiştir.

Adsorbent Hazırlama: Bu amaçla, Gebze Teknik Üniversitesi kampüs alanından toplanan çam kozalakları deneysel çalışmalar için kullanılmıştır. Toplanan çam kozalakları, bir çekiş ile ezilmiş, saf su ile yıkanıp, kurutulmuştur. Sonrasında tane boyutu 150 µm'lik bir elek yardımıyla elenip ham adsorban elde edilmiştir.

Sonrasında adsorbentin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla HCl ile kimyasal aktivasyon uygulanmıştır. Bu işlem, yüzeydeki inorganik safsızlıkların uzaklaştırılması,

gözenek yapısının geliştirilmesi ve daha fazla aktif bölge oluşumu için tercih edilmiştir. Asidik modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesini artırdığı literatürde de sıkça raporlanmaktadır. Kullanılan adsorbentin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR analizi ile fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Ancak çalışma kapsamında bütçe ve ekipman sınırlamaları nedeniyle BET yüzey alanı tayini gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte, ileriki çalışmalarda bu analiz planlanmakta olup, adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanı ile ilişkisi detaylı olarak araştırılacaktır.

Asitle modifiye edilmiş adsorban eldesi için, 10 gram kırılmış ham halindeki çam kozalakları, 0.1 M HCl ile manyetik karıştırıcıda 20 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından, karışım bir elekten süzöldükten sonra saf su ile yıkanmıştır. Filtreleme işleminin ardından, karışım gece boyunca 50 derecede kurutulmak üzere etüve yerleştirilmiştir. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra, filtre kâğıdından sıyrılarak tüpe alınmıştır (Şekil 2).



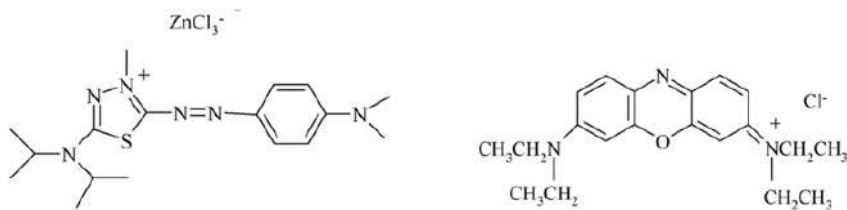
Şekil 1. Deneysel Çalışma Ana Basamakları.



Şekil 2. Adsorban hazırlama ve adsorpsiyon basamakları.

Adsorpsiyon çalışması: Çalışmanın bu bölümünde, ham ve asitle modifiye çam kozalaklarının boya adsorpsiyon özellikleri kesikli deneylerle incelenmiştir. Tüm kesikli kinetik denemeler, 75 mg/L konsantrasyonda boyar madde ile her bir deneyde 0.5 g adsorban içeren 100 mL'lik cam erlenler ile çalkalayıcı kullanılarak 300 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda boyar madde olarak Dystar firmasından alınan, C.I. Basic Blue 159 ve C.I. Basic Blue 3 boya ların karışımından oluşan Astrozon Mavisi kullanılmıştır (Şekil

3). Boyar madde laboratuvar ölçeğinde çalışma için seçilmiş olup, tekstil endüstrisinde yaygın olarak karşılaşılan boyar maddelere temsil teşkil etmesi amacıyla kullanılmıştır. Seçilen boyar madde, sulu ortamlarda yüksek çözünürlüğe sahip olup, renk giderimi açısından uygun bir model kirletici olarak değerlendirilmiştir. Bu sayede elde edilen sonuçların, tekstil atıksularının arıtımına yönelik potansiyel uygulamalara altlık oluşturması hedeflenmiştir.



Şekil 3. Kullanılan Boyar Maddenin (Astrazon Mavisi) Kimyasal Yapısı.

Kinetik testlerde, 75 mg/L boya konsantrasyonu, izoterm deneyi için ise, 25mg/L ile 150 mg/L arasında değişen farklı boya konsantrasyonu hazırlanmıştır. Veri analizini sürecinde her bir zaman dilimi için ayrı erlenler kullanılmıştır. Çözeltilerden adsorban, santrifüj yardımıyla ayrılmış ve denge çözeltisindeki son boya konsantrasyonları spektrofotometrede ölçülmüştür. Adsorpsiyon sonrası FTIR (Fourier Transform Kızıl Ötesi) spektrofotometresi ile yüzey ölçümleri yapılmıştır.

Zamanla adsorbe edilen boya miktarı (mg/g) ve giderim verimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Denklem 1})$$

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Denklem 2})$$

C_0 (mg/L) Başlangıç boya konsantrasyonu

C_t (mg/L) t zamanındaki boya konsantrasyonu

V (L) Çözeltinin hacmi

m (g) Çam kozalaklarının (adsorbent) ağırlığı

İzoterm Çalışmaları:

İzotermi ifade etmek için yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi modelleri kullanılmaktadır (Brunauer ve ark., 1999).

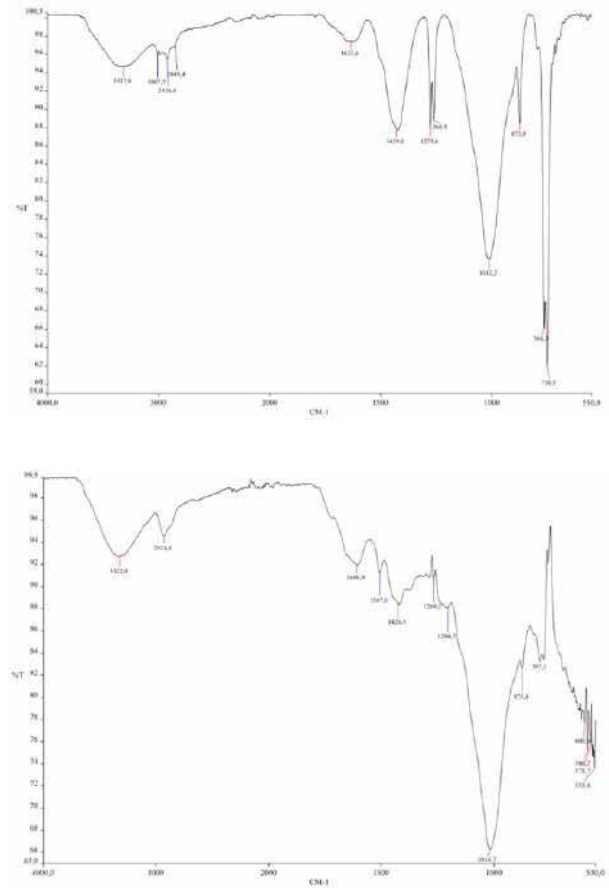
Freundlich İzotermi, heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar ve adsorplanan madde miktarı ile çözeltideki denge konsantrasyonu arasında logaritmik bir ilişki olduğunu varsayar ve şu şekilde ifade edilir:

$$\ln(qe) = \ln K_f + 1/n \ln(Ce) \quad (\text{Denklem 3})$$

- q_e : Adsorban başına adsorbe edilen boya miktar (mg/g)
- C_e : Dengedeki boya konsantrasyonu (mg/L)
- K_f : Adsorpsiyon kapasitesi
- n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Sonuç ve Tartışma

FTIR Değerlendirmeleri: Çam kozalakları, hücre duvarında farklı gruplar içerir. Bu farklı gruplar, çam kozalağının yüzeyinde adsorpsiyon aktivitesini artırır. Şekil 4'de ham ve HCl ile modifiye edilmiş çam kozalaklarının FTIR görüntülerini verilmiştir. Şekil incelendiğinde, farklı grupların boyaya bağlanabileceğini gösteren birkaç farklı pik oluşumu gözlemlenmektedir. Literatüre göre FTIR analizlerinde 3300 cm^{-1} civarındaki pikler -OH (hidroksil) veya -NH (amin) gerilimlerini, 2900 cm^{-1} civarındaki pikler C-H (alifatik) gerilimini, $1600\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik bileşiklerden kaynaklanan C=C (aromatik bükülme) veya C=O (karbonil) bağlarının gerilimini, $1200\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise C-O (ester/eter) veya P-O (fosfat) gerilimini, $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise C-O-C (eter) ve C-O (alkol, polisakkarit) gerilimini, $\sim 900\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise aromatik C-H bağlarının oluştuğunu göstermektedir (Stuart 2005).



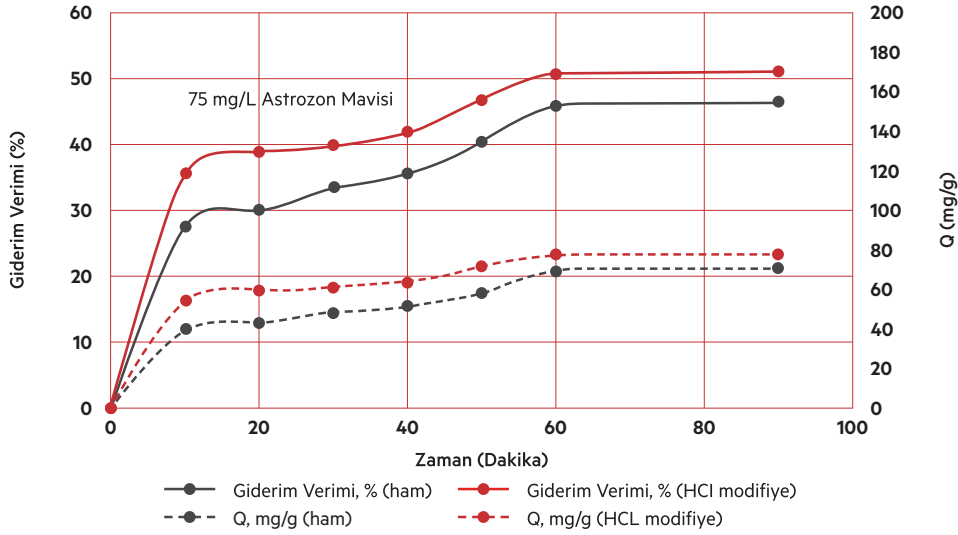
Şekil 4. Ham ve HCl Modifiye Adsorbenttin FTIR Görüntüleri.

FTIR analizi sonucunda, çam kozalağı tozunun spektrumları dört ana bant bölgesinde incelenmiştir: 3100–3600 cm^{-1} (-OH grupları), 2700–2900 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri), 1500–1750 cm^{-1} (karbonil grupları) ve 1500 cm^{-1} altı (parmak izi bölgesi) (Mtshatsheni ve ark. 2019; Pholosi ve ark. 2013). Deneysel çalışmalarda kullanılan modifiye edilmemiş çam kozalağının FTIR analizi incelendiğinde literatür ile benzer şekilde (O-H, C-H, C=O, -COO, -C-O, -C-O-C) gibi birçok fonksiyonel grubun varlığı görülmüştür (Wahiba ve ark. 2025). Modifiye edilmemiş çam kozalağının FTIR sonucu Pholosi ve ark. (2013) çalışmasında kullandığı modifiye edilmemiş çam kozalağı ile benzerdir. HCl ile modifikasyon işlemi sonucunda HCl ile modifiye edilmiş malzemelerin FTIR analizi tipik olarak hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi fonksiyonel gruplara karşılık gelen piklerin yoğunluğunda ve pozisyonunda değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklikler asit işlemi nedeniyle oluşan kimyasal etkileşimlerin göstergesidir (Biswas ve ark. 2020; Wahiba ve ark. 2025). Çalışma sonuçları incelendiğinde hem modifiye edilmemiş hem de HCl ile modifiye edilmiş çam kozalağında gözlemlenen gruplar incelenecek olursa Hidroksil/Amin bandı ($\sim 3320 \text{ cm}^{-1}$) her iki spektrumda grubun varlığını koruduğu görülmektedir. Sadece HCl ile modifikasyon sonrası hidroksil gruplarında bir miktar azalma gözlenmiş olup, bu durum literatürle benzerlik göstermektedir. -OH grupları, hidrojen bağı ve kompleks yapılar oluşturarak yüzeyin hidrofilikliğini artırır ve özellikle polar kirleticilerin (ağır metal iyonları (Pb^{2+} , Cu^{2+}), boyar maddeler (metilen mavisi) ve fenolik bileşikler gibi) adsorpsiyonunu güçlendirir. (Pholosi ve ark. 2013). Alifatik C-H gerilimi ($3000\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$) için incelendiğinde ise modifiye edilmemiş çam kozalağında üç ayrı pik ($3007, 2926, 2849 \text{ cm}^{-1}$) bulunurken, HCl ile modifiye edilmiş çam kozalağında 2928 cm^{-1} civarında tek baskın pik görülmektedir (Biswas ve ark. 2020). Bu, modifikasyonda zincirin bir kısmının yapısal olarak kısmen değiştiğini veya simetrisinin arttığını göstermektedir. Karbonil/Aromatik grupları ($1640\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$) modifiye edilmiş ve edilmemiş durumlar için değişkenlik göstermemiştir. Sadece modifiye edilmemiş çam kozalağında 1633.6 cm^{-1} (C=O ya da C=C), 1429.0 cm^{-1} (C-H bükülmesi) görülürken, modifiye edilmiş çam kozalağında bu piklerin aralığı 1608.9 ve 1507.0 cm^{-1} aralığında genişlemiştir. Bu durum modifiye edilmiş çam kozalaklarında halka üzerine bağlanma ya da ek fonksiyonel grup bağlanması şeklinde açıklanabilir (Biswas ve ark. 2020). Diğer taraftan Ester/Eter veya Fosfat bantları ($1280\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$) modifiye edilmiş çam kozalağında hem 1268.2 hem de 1204.7 cm^{-1} pikleri varken modifiye edilmemiş durumda tek bir 1275.6 cm^{-1} pikine rastlanmıştır. Bu durum modifikasyonla esterleşme, eterleşme veya fosfat grubunun eklendiği izlenimini veriyor (Wahiba ve ark. 2025). Parmak izi bölgesi ($<1000 \text{ cm}^{-1}$) incelendiğinde modifiye edilmemiş

çam kozalağı için $873.9, 764.2, 750.3 \text{ cm}^{-1}$ civarında birkaç pik varken; modifiye edilmiş çam kozalağında bu bölgelere ek $797.3, 660.0, 586.2, 571.7$ ve 553.8 cm^{-1} gibi yeni bantlar eklenmiştir. Bu durum modifiye edilmiş çam kozalağında molekül iskeletinin yeniden düzenlendiği, yeni bağsal çekimler oluştuğunu bize net bir şekilde göstermektedir.

Sonuç olarak hem modifiye edilmiş çam kozalağında modifiye edilmemiş olana göre Hidroksil/amin ve alifatik (C-H) grupları büyük oranda korunmuş durumdadır. Ancak çevresel bağlanma/düzen etkileriyle titreşim frekanslarında kaymalar ve yeni bant oluşumları mevcuttur. Bu doğrultuda modifiye edilmiş çam kozalağı özellikle $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ ile parmak izi bölgesinde ortaya çıkan yeni bantların oluşumu, halka fonksiyonelleştirme, ester/fosfat ekleme veya çapraz bağlama gibi başarılı bir kimyasal modifikasyonun varlığını göstermektedir.

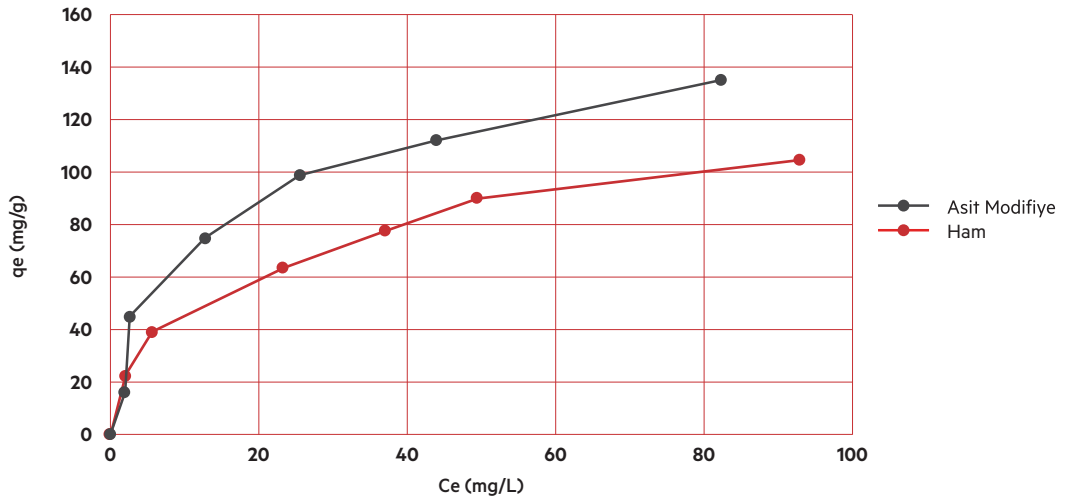
Kinetik ve İzoterm Çalışmaları: Kinetik çalışma ile boya adsorpsiyon süreci için optimum reaksiyon süresi belirlenmeye çalışılacaktır. Başlangıçta adsorban, çevresindeki sıvı filmde boya moleküllerini hızla adsorbe eder. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorban ve adsorplanan madde arasındaki optimum temas süresinin belirlenmesi, özellikle endüstriyel atıksu arıtımında bu tür adsorbanlar kullanıldığında büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, adsorban kullanılarak boyalı çözeltilerden boya gideriminde temas süresinin etkisi incelenmiştir. Denklem 1 ve 2 kullanılarak elde edilen qt (zamanla adsorplanan madde miktarı) değerleri ve giderim verimleri Şekil 5'te sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi boya adsorpsiyon hızı, adsorban ile çözeltinin ilk temas ettiği anda en yüksek seviyededir. Ancak zaman ilerledikçe, adsorpsiyon bölgelerinin dolması nedeniyle adsorpsiyon hızı giderek azalır. Bu durum, adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin zamanla doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Başlangıçta mevcut olan çok sayıdaki boş adsorpsiyon bölgesi, boya moleküllerinin hızlı bir şekilde yüzeye tutunmasına imkân tanırken, ilerleyen zamanlarda bu bölgelerin dolması nedeniyle adsorpsiyon hızı giderek azalmaktadır. Ayrıca çözeltideki boya moleküllerinin konsantrasyonunun düşmesiyle birlikte, kütle transfer direnci artmakta ve bu da adsorpsiyon kinetiğini yavaşlatmaktadır. Literatürdeki çam kozalağı kullanılarak yapılan adsorbent çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmüştür (Wahiba, 2025; Kavci, E. 2020). Şekil 5'te görüldüğü üzere 60 dakika civarında sistem dengeye ulaşmaya başlamaktadır. Sonuç olarak, belirlenen optimum temas süresi, hem adsorpsiyon verimliliğinin maksimum düzeye ulaştığı hem de süreçte kinetik denge durumuna geçildiği zaman aralığını temsil etmektedir. Bu sürenin doğru bir şekilde belirlenmesi, özellikle endüstriyel ölçekte uygulamalarda zaman ve enerji verimliliği sağlamak açısından kritik öneme sahiptir.



Şekil 5. Boya Çözeltisinin (C0:75 mg/L) Ham ve HCl Modifiye Kozalak Adsorpsiyonu ile Boya Giderme Oranları “düz çizgi” ve Adsorpsiyon Kapasiteleri “kesikli çizgi”.

İzoterm Çalışmaları: Bu deneyler, adsorpsiyon kapasitesi ile adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi hakkında bilgi verdiği için önemlidir. Çalışmada kullanılan boyar maddenin ham ve modifiye kozalak kullanılarak elde edilen izoterm grafiği Şekil 6’da verilmiştir. İzoterm modelleri adsorban yüzeylerindeki farklı katmanlarla ilişkilendirilebilir. Örneğin, Freundlich modelinde çok katmanlı heterojen bir yapı söz konusudur. Diğer taraftan, Langmuir modeli tek katmanlı adsorpsiyon modelini ifade eder. İzoterm sabitleri hesaplanmış ve Tablo 1’de sunulmuştur. İki modelin R2 değerlerine bakıldığında, Langmuir denklemi, boyar madde giderme sürecini daha iyi bir şekilde karakterize etmektedir. Bu sonuç, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağılımı ile açıklanabilir, bir başka deyişle adsorban yüzeyinde boyar madde moleküllerinin tek katmanlı

bir kaplama oluşturduğu düşünülmektedir. Langmuir modeli, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve adsorban üzerinde tutulan madde moleküllerinin hareket etmediğini varsayar. Adsorban yüzeyinin tek bir katman olarak kabul edilmesiyle, maksimum adsorpsiyon gerçekleşir ve adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorban üzerinde tutulan madde moleküllerinin yer değiştirmedikleri varsayılmaktadır. Literatürde benzer adsorbentlerle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla bu çalışma sonuçları paralel olduğu görülmüştür (Mahmoodi vd.,2011). Langmuir denklemi ile hesaplanan ve Tablo 1’de verilen Q0 değerleri, adsorbanların maksimum kapasitesini tanımlar. Momčilović vd. tarafından yapılan çalışmada çam kozalaklarından elde edilen adsorbenttin maksimum adsorpsiyon kapasitesi de benzer bulunmuştur (Momčilović vd., 2012).



Şekil 6. Astrozon Mavi Boyasının İzoterm Eğrisi.

Tablo I: İzoterm Çalışmaları Sonucunda Hesaplanan Sabitler.

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	Q^0	b	R^2	K^F	n	R^2
HCL modifiye	153.8	0.075	0.984	18.31	0.487	0.853
HAM	116.4	0.072	0.983	17.51	0.408	0.931

Sonuçlar

Bu çalışmada, ham ve asit ile modifiye edilmiş kozalak kullanılarak adsorban üretimi araştırılmıştır. Düşük maliyetli tarımsal atıkların çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek adsorbanın fonksiyonel yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, endüstriyel atıksuların büyük ölçekli arıtımını desteklemektedir. Ayrıca, diğer adsorbanlara kıyasla, tarımsal atıkların potansiyel bir adsorban olarak daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Tarımsal yan ürünlerin yakın gelecekte geniş kullanım alanlarına sahip, maliyet etkin ve verimli adsorbanlar olarak önemli bir alternatif oluşturması beklenmektedir. Dolayısı ile bu çalışmada, ham ve HCl ile modifiye edilmiş kozalak kullanılarak sulu çözeltiden astrazon

mavisi boyasının giderimi potansiyel bir adsorpsiyon yöntemi olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon hızının başlangıçta, adsorban yüzeyinde bulunan boş aktif bölgelerin fazlalığı nedeniyle yüksek olduğunu göstermiştir. Temas süresinin artmasıyla birlikte aktif bölgelerin dolması sonucu adsorpsiyon hızı azalmış ve belirli bir sürenin sonunda sistem dengeye ulaşmıştır. İzoterm çalışmalarında ise en iyi sonuçların Langmuir izoterm modeli ile elde edildiği tespit edilmiştir. Bu çalışmayı çam kozalağının ham ve asit ile modifiye halinin astrazon mavisi boyasının gideriminde etkili bir adsorban olduğunu gösteren bir ön çalışma olarak nitelendirilebilir.

Kaynakça

- Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2), 48-67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- Aldemir, A., Kul, A. R., & Elik, H. (2019). Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Investigation into Methylene Blue Adsorption Onto Pinecone Powder. *Journal of International Environmental Application and Science*, 14(4), 183-192. <https://dergipark.org.tr/pub/jieas/issue/50520/651362>
- Biswas, S., Siddiqi, H., Meikap, B. C., Sen, T. K., & Khiadani, M. (2020). Preparation and Characterization of Raw and Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar and its Application in The Removal of Aqueous-Phase Pb²⁺ Metal Ions by Adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(1). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4375-7>
- Brunauer, S., Rouquerol, J., & Rouquerol, F. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press.
- Crini, G. (2006). Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Dawood, S., & 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, 1933-1946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>
- Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A review. *Environment International*, 30, 953-971.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Kavci, E. (2020). Malachite Green Adsorption onto Modified Pine Cone: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Mechanism. *Chemical Engineering Communications*, 208(3), 318-327. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1715961>
- Koprivanac, N., & Kusic, H. (2009). *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*. Nova Science Publishers.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Lan, Christopher. (2011). Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Desalination*. 268. 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007>
- Masters, G. M. & Ela, W. P. (2013). *Introduction to Environmental Engineering and Science*. Pearson Education Limited.
- Momčilo, M. Z., Onjia, A. E., Purenović, M. M., Zarubica, A. R., & Randelović, M. S. (2012). Removal of a Cationic Dye from Water by Activated Pinecones. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(6), 761-774. <https://doi.org/10.2298/JSC110517162M>
- Mtshatsheni, K. N. G., Ofomaja, A. E., & Naidoo, E. B. (2019). Synthesis and Optimization of Reaction Variables in the Preparation of Pine-Magnetite Composite For Removal of Methylene Blue Dye. *South African Journal of Chemical Engineering*, 29(May), 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.05.002>
- Pavithra, K. G., Kumar, P. S., Jaikumar, V., & Rajan, P. S. (2019). Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
- Pholosi, A., Ofomaja, A. E., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.10.017>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Reife, A. & Freeman, H. S. (1996). *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons.
- Samchetschabam, G., Hussan, A., Gon Choudhury, T., Sofi, G., & Soholar, Ph.D., Hussan, A. (2017). Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26, 479-510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Stuart, B. H. (2005). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Sulyman, M., Namieśnik, J., & Gierak, A. (2017). Low-Cost Adsorbents Derived from Agricultural By-Products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26, 479-510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Wahiba, M., Souad, B., Mouna, C., Djellabi, R., Nabila, B., Djilani, C. (2025). Adsorption Performance and Mechanistic Pathways of Raw Powdered Pine Cone Toward the Removal of Dye and Cr(VI). *International Journal of Chemical Kinetics*, (Vi), 263-283. <https://doi.org/10.1002/kin.21774>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent Advances for Dyes Removal using Novel Adsorbents: A Review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365.