

Kızılçam kozalağından elde edilen biyokömürün absorban olarak kullanımı: Sulu çözeltiden kongo kırmızısı giderimi

Okan Bayram^{a,*} , Uğur Özkan^b , Halil Turgut Şahin^b 

Özet: Anyonik bir boyar madde olan Kongo Kırmızısı (KR) günümüzde endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Anyonik ve katyonik boyar maddelerin temizlenmeden su kaynakları ile temas etmesi ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu çalışmada ülkemizde geniş yayılış gösteren kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) kozalağı biyokömür (PBKB) haline getirilmiş ve sulu çözeltilerden KR gideriminde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, PBKB ile KR gideriminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ($R^2=0.975$) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerinin 14.124 mg/g olduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik ve termodinamik hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve pseudo-second-order (PSO) üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşılmıştır. PBKB, KR ile temas etmeden önce ve temas ettikten sonra SEM-EDS ve FT-IR cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Temas etmeden önce SEM-EDS karakterizasyonu yapıldığında C elementinin ağırlık yüzdesi (%57.450), atomik yüzdesi (%66.540) ve O elementinin ağırlık yüzdesi (%34.310), atomik yüzdesi (%29.830) olarak hesaplanmıştır. Sonrasında ise C elementinin ağırlık yüzdesi (%67.230), atomik yüzdesi (%75.400) ve O elementinin ağırlık yüzdesi (%26.110), atomik yüzdesi (%21.990) olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Kızılçam kozalağı, Kongo kırmızısı, Adsorpsiyon, Langmuir

Utilization as absorban of biochar made from red pine cones: Removal of Congo Red from aqueous solutions

Abstract: Congo Red, an anionic dyestuff, is used in many areas of industry today. Contact of anionic and cationic dyestuffs with water sources without cleaning causes serious environmental problems. In this study, red pine (*Pinus brutia* Ten.) cones, which can be found in many parts of the world, were turned into biochar (PBKB) and used for KR removal from aqueous solutions. In the results obtained, it was found that the removal of CR by PBKB was in accordance with the Langmuir adsorption isotherm ($R^2=0.975$) and the maximum adsorption capacity value was 14.124 mg/g. As a result of the kinetic and thermodynamic calculations, it was concluded that the adsorption process is endothermic and proceeds over pseudo-second-order (PSO). PBKB was characterized by SEM-EDS and FT-IR devices before and after contact with the CR. When SEM-EDS characterization was performed before contact, it was calculated as the weight percentage (57.450%) and atomic percentage (66.540%) of element C and the weight percentage (34.310%) and atomic percentage (29.830%) of element O. Afterwards, the weight percentage (67.230%) and atomic percentage (75.400%) of element C and the weight percentage (26.110%) and atomic percentage (21.990%) of element O were calculated.

Keywords: Red pine cone, Congo red, Adsorption, Langmuir

1. Giriş

Endüstriyel faaliyetler sonucunda günümüzde ortaya çıkan çevresel problemler büyük bir önem kazanmıştır. Bu sorunlardan bir tanesi de anyonik ve katyonik boyar madde kirliliğidir. Bu boyar maddeler, tekstil, deri, kağıt, plastik, boya, ilaç ve gıda gibi birçok endüstriyel sektörde yaygın olarak kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Anyonik ve katyonik boyar maddelerin çevreye yayılması, su kaynaklarını kirlenmesi nedeniyle çevresel sorunlara yol açmaktadır. Boyar madde kirliliği, suların rengini değiştirerek estetik bir sorun oluşturmanın yanı sıra, su ekosistemlerine ciddi zararlar vermektedir. Boyar maddelerin toksik özellikleri, su organizmaları üzerinde olumsuz etkiler yapabilmekte ve sucul ekosistemlerdeki biyolojik çeşitliliği de azaltabilmektedir (Natarajan vd., 2018; Bayram vd., 2023a).

Ayrıca, boyar maddelerin kanserojen etkileri de bilinmektedir. Bu türdeki anyonik ve katyonik boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon yöntemi etkili bir çözüm olabilmektedir.

En genel olarak, adsorpsiyon, kirletici maddelerin bir absorban yüzeyine bağlanarak uzaklaştırılması işlemidir. Aktif karbon, zeolit, kil mineralleri gibi absorban maddeler, boyar maddelerin sudan giderilmesinde etkili olabilmektedir. Absorban olarak kullanılan bu maddelerin büyük bir yüzey alanı ve mikroporöz yapıya sahip olması, boyar maddeleri adsorbe etme kapasitelerini arttırmaktadır (Hiew vd., 2018; Hosny vd., 2023). Kongo kırmızısı (KR), tekstil ve diğer sektörlerde yaygın olarak kullanılan bir boyar maddedir. Kimyasal formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ olan bu boyar madde, kırmızı renkte ve anyonik bir karaktere sahiptir. KR, sulu ortamlarda kolayca çözünmemekte ve yayılabilmektedir. Bu

✉ ^a Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye

^b Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi, Isparta, Türkiye

@ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): okan.bayram.32@gmail.com

✓ **Received** (Geliş tarihi): 19.06.2023, **Accepted** (Kabul tarihi): 02.11.2023



Citation (Atf): Bayram, O., Özkan, U., Şahin, H.T., 2023. Kızılçam kozalağından elde edilen biyokömürün absorban olarak kullanımı: Sulu çözeltiden kongo kırmızısı giderimi. Turkish Journal of Forestry, 24(4): 403-410.
DOI: [10.18182/tjf.1316871](https://doi.org/10.18182/tjf.1316871)

özelliği, su kaynaklarına kirlilik sağlama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Fu ve Viraraghavan, 2002; Wang ve Wang, 2008; Hu vd., 2010).

Dünyada en fazla Türkiye’de bulunan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) başta Akdeniz ve Ege Bölgeleri’nde olmak üzere Türkiye’nin birçok bölgesinde doğal yayılış göstermektedir (İçgen vd., 2006). Kızılçam, yaklaşık 6 milyon hektarlık bir alanda ve ülkemizin ormanlık alanının %27’sini oluşturduğu hesaplanmıştır (Karagöz ve Demirci, 2012). Hızlı gelişen bir tür olması nedeniyle kızılçam ekonomik açıdan değerli bir tür olarak görülmektedir (Durgun vd., 2022). Kızılçam kozalağı ise, kızılçam ağaçlarının üreme organıdır. Kozalaklar, çam ağaçlarının çeşitli türlerine özgü özellikler gösterebilmektedir ancak genel olarak benzer bir yapıya sahiptirler. Kızılçam kozalağının yapısal özellikleri arasında sert ve odunsu bir dış kabuk, pul şeklindeki ölçekler ve bu ölçeklerin altında yer alan tohumlar bulunmaktadır. Bu çalışmada kızılçam kozalağı biyokömür (PBKB) haline getirilmiş ve Sulu çözeltilerden KR gideriminde kullanılmıştır. Kızılçam kozalağının düşük maliyet ve kolay ulaşılabilirliği açısından KR gideriminde tercih edilebileceği düşünülmektedir.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Çalışmada kullanılan KR boyar maddesinin özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çalışmanın UV/VIS ölçümleri Peak Instruments C-7100 cihazı ile yapılmıştır. Yapılan dalga boyu taramasında 499 nm’de en yüksek absorbans değeri kaydedilmiştir. PBKB’nin KR ile etkileşiminden önce ve etkileşiminde sonra yapılan FT-IR analizi FT/IR-4700typeA marka cihaz ve ATR PRO ONE aksesuarı ile yapılmıştır. Çam kozalağının KR ile etkileşiminden önce ve etkileşiminde sonra yapılan SEM-EDS analizleri Quanta FEG 250 marka cihaz ile yapılmıştır. Gerekli pH ayarlamaları 0.100 M HCl, 0.100 M NaOH ve HANNA HI2202-02 marka pH cihazı ile yapılmıştır. Biyokömür hazırlanışında Nüve FN500 marka etüv ve Carbolite ELF 11/6B marka kül fırını kullanılmıştır.

2.2. Biyokömürün hazırlanışı

Piroliz temel olarak organik maddelerin yüksek sıcaklık ve düşük oksijen ortamında termal ayrışması işlemine denmektedir. Biyokömür ise piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon bazlı bir malzemedir. Biyokömürler uygun organik malzemelerden elde edilmektedir. Isparta orman bölge müdürlüğü sınırları içinden elde edilen kızılçam kozalakları ilk olarak saf su ile 5 kez temizlenmiş, kurutulmuş, daha sonra 450 °C’de 4.300 saat boyunca piroliz edilerek PBKB elde edilmiştir.

2.3. Sulu çözeltilerden KR giderimi

Kesikli/çalkalamalı adsorpsiyon yöntemi, adsorpsiyon işlemini tekrarlayarak kirleticileri gidermek için kullanılan bir yöntemdir. Sulu çözeltilerden KR’yi uzaklaştırmak için çam kozalağı etkinliği çeşitli adsorpsiyon deneyleri yardımıyla belirlenmiştir. 30 mL 50 mg/L KR boya çözeltisi ve 0.250 g çam kozalağı adsorbantı bir erlenmeyer şişesine eklenmiş ve sıcaklık, zaman, hız kontrollü mekanik çalkalayıcıda deneyler yapılmıştır. Belirlenen etkileşim zamanından sonra karışımında kalan KR miktarını 499 nm’de ölçmek için UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. Denklem 1 KR adsorpsiyonunun yüzdesini belirlemek için kullanılmıştır (Giri vd., 2022; Khader vd., 2022; Bayram vd., 2023a).

$$q_e = \frac{[C_0 - C_e]V}{W} \quad (1)$$

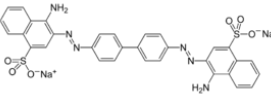
3. Bulgular ve Tartışma

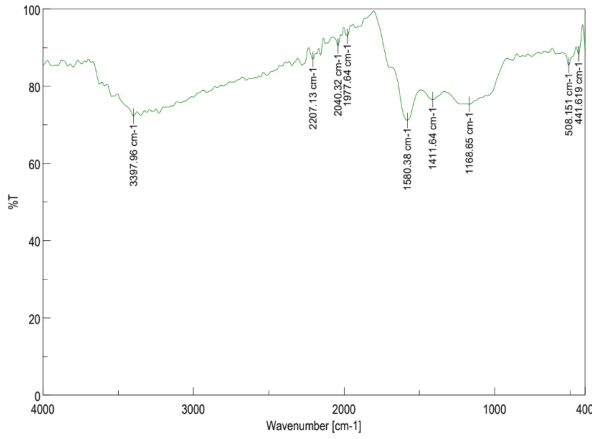
3.1. FT-IR Spektrumu sonuçları

FT-IR spektrumu, analiz edilen örneğin moleküler yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır. Piklerin yorumlanması, bu dalga sayılarının hangi bağlantı veya fonksiyonel gruplarla ilişkilendirilebileceğini anlamak için gereklidir. PBKB’nin KR boyar maddesi ile etkileşiminden önce yapılan FT-IR analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 1’de gösterilmiştir.

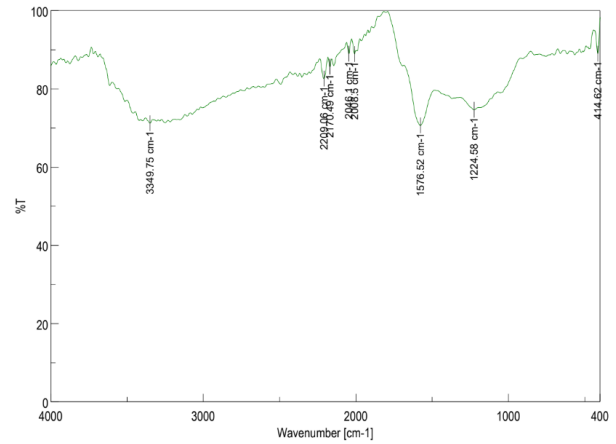
Şekil 1 incelendiğinde 3397.960 cm⁻¹ pikinin hidrojen bağlarından kaynaklanan OH veya NH gruplarından oluştuğu açıklanabilir. Alkoller, fenoller, karboksilik asitler veya aminler gibi gruplar bu dalga sayısı ile ilişkilendirilebilmektedir. 2207.130 cm⁻¹, bir C≡N bağımlı veya diğer nitril gruplarının varlığını gösterebilir. Nitriller, organik bileşiklerin yanı sıra siyanür gibi inorganik bileşiklerde de bulunabilmektedir. 2040.320 cm⁻¹ ve 1977.640 cm⁻¹ pikleri çift bağları ifade edebilir. Özellikle alkenlere veya aromatik bileşiklere ait olabilirler. 1580.380 cm⁻¹, aromatik halkalardan kaynaklanan C-C bağların açıklanmasından kullanılır. Aromatik bileşikler, bu dalga sayısı ile ilişkilendirilebilirler. 1411.640 cm⁻¹, metil veya metilen gruplarına ait olabilirler. Alifatik veya aromatik bileşiklerde bulunabilirler. 1168.650 cm⁻¹, C-O bağlarını veya ester gruplarını temsil ederler. Alkoller, fenoller veya esterler gibi gruplarla ilişkilendirilebilirler. 508.151 cm⁻¹ ve 441.619 cm⁻¹, düşük dalga sayılarına sahip olmaları nedeniyle büyük olasılıkla örneğin mineral veya inorganik bileşiklerle ilişkilendirilemezler (Huang vd., 2018; Wang vd., 2022; Bayram vd., 2023a; Cruz vd., 2023; Yin vd., 2023). PBKB’nin KR boyar maddesi ile etkileşiminden sonra yapılan FT-IR analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. KR boyar maddesinin özellikleri

Adı	Molekül formülü	Molekül ağırlığı	λ_{nm}	2B Yapısı
Kongo kırmızısı	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	696.665 g/mol	499	



Şekil 1. PBKB FT-IR sonuçları



Şekil 2. PBKB-KR FT-IR sonuçları

Şekil 2 incelendiğinde gözlenen belirgin piklerden, 3349.750 cm^{-1} , hidrojen bağlarından kaynaklanan OH veya NH gruplarını ifade edebilir. Alkoller, fenoller, karboksilik asitler veya aminler gibi gruplar bu dalga sayısı ile ilişkilendirilebilirler. 2209.060 cm^{-1} ve 2170.490 cm^{-1} , bir $\text{C}\equiv\text{N}$ bağı veya diğer nitril gruplarını temsil edebilirler. Nitriller, organik bileşiklerin yanı sıra siyanür gibi inorganik bileşiklerde de bulunabilirler. 2046.100 cm^{-1} ve 2008.500 cm^{-1} , çift bağları ifade edebilirler. Özellikle alkenlere veya aromatik bileşiklere ait olabilirler. 1576.520 cm^{-1} , aromatik halkalardan kaynaklanan C-C bağlarını ifade edebilirler. Aromatik bileşikler, bu dalga sayısı ile ilişkilendirilebilir. 1224.580 cm^{-1} , C-O bağlarını veya ester gruplarını temsil edebilir. Alkoller, fenoller veya esterler gibi gruplarla ilişkilendirilebilir. 414.62 cm^{-1} , düşük dalga sayısına sahip olduğu için büyük olasılıkla örneğin mineral veya inorganik bileşiklerle ilişkilendirilemezler (Huang vd., 2018; Wang vd., 2022; Bayram vd., 2023a; Cruz vd., 2023; Yin vd., 2023).

3.2. SEM-EDS sonuçları

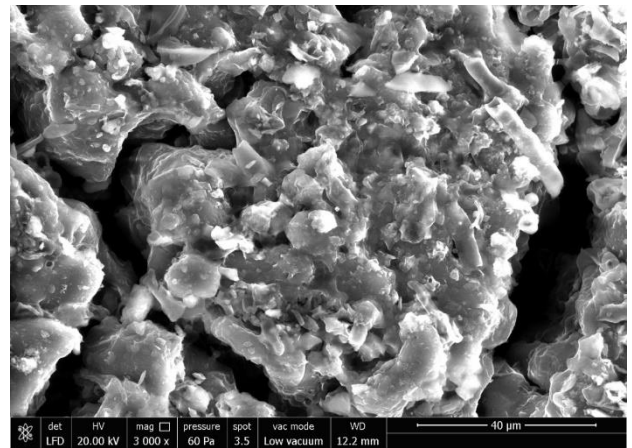
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), içine koyulan malzemenin yüzey morfolojisini incelemek ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılan bir analitik görüntüleme tekniğidir. SEM, bir numunenin yüzeyine elektron demeti göndererek yüzeyin elektronların etkileşimiyle görüntülenmesini sağlamaktadır. Bu elektronlar numunenin yüzeyinden geri saçılmakta ve bu saçılan elektronlar algılanarak görüntü oluşturulmaktadır. SEM, numunenin yüzey topografisini, yüzey yapısını, parçacık boyutunu ve dağılımını incelemek için kullanılabilir. SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi), SEM teknolojisini yanı sıra elementel analiz yapmak için de kullanılan bir ek analitik tekniğidir. SEM-EDS, bir numunenin yüzeyine elektron demeti göndererek SEM ile benzer şekilde yüzey görüntüsünü oluşturmaktadır. EDS detektörü sayesinde numuneden saçılan elektronların enerjileri ölçülür ve bu enerji bilgisi kullanılarak numunedeki elementlerin kimyasal bileşimi belirlenmektedir. PBKB'nin KR boyar maddesi ile etkileşiminden önce yapılan SEM analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.

PBKB'nin SEM-EDS grafiği Şekil 4'te ve sonuç tablosu Çizelge 2'de verilmiştir.

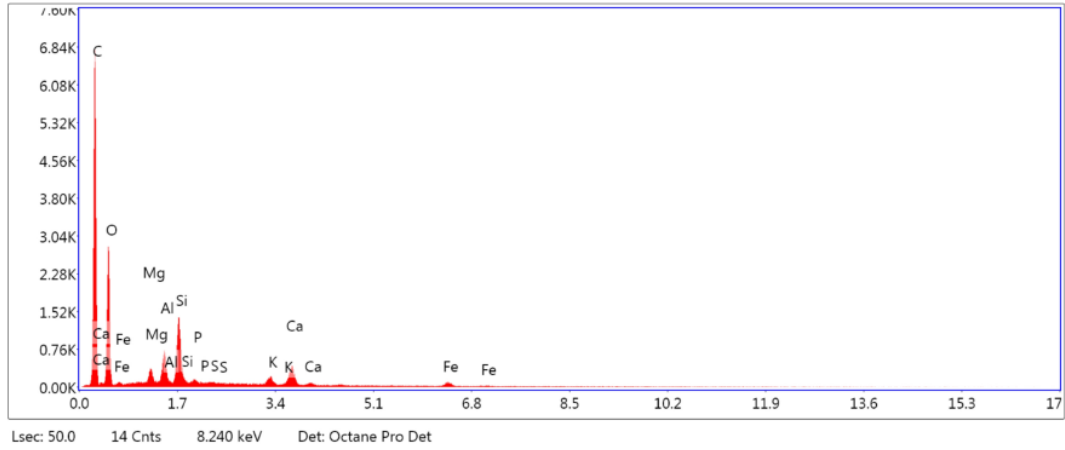
Çizelge 2 incelendiğinde C elementinin ağırlık yüzdesi (%57.450), atomik yüzdesi (%66.540) ve O elementinin ağırlık yüzdesi (%34.310), atomik yüzdesi (%29.830) olarak bulunmuştur. PBKB'nin KR boyar maddesi ile etkileşiminden sonra yapılan SEM analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir.

Şekil 3 ve Şekil 5 incelendiğinde SEM görüntülerinde gözenekli, boşluklu ve pürüzlü bir yapı gözlemlenmiştir. Gözenekli yapının, adsorpsiyon için geniş yüzey alanı sağladığı düşünülmektedir (Liu vd., 2019; Sahu vd., 2020; Yan vd., 2022). PBKB'nin KR ile etkileşiminden sonra elde edilen SEM-EDS grafiği Şekil 6'da ve sonuç tablosu Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3 incelendiğinde C elementinin ağırlık yüzdesi (%67.230), atomik yüzdesi (%75.400) ve O elementinin ağırlık yüzdesi (%26.110), atomik yüzdesi (%21.990) olarak bulunmuştur. Diğer elementler (Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe) daha düşük yüzdelere sahip olsa da, örnekte belirgin bir varlığa sahiptirler.



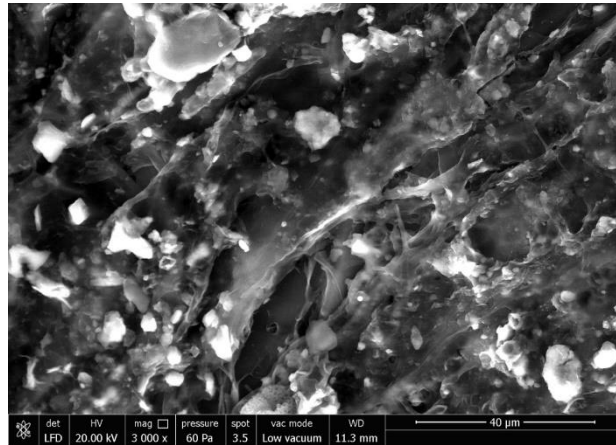
Şekil 3. PBKB SEM görüntüsü



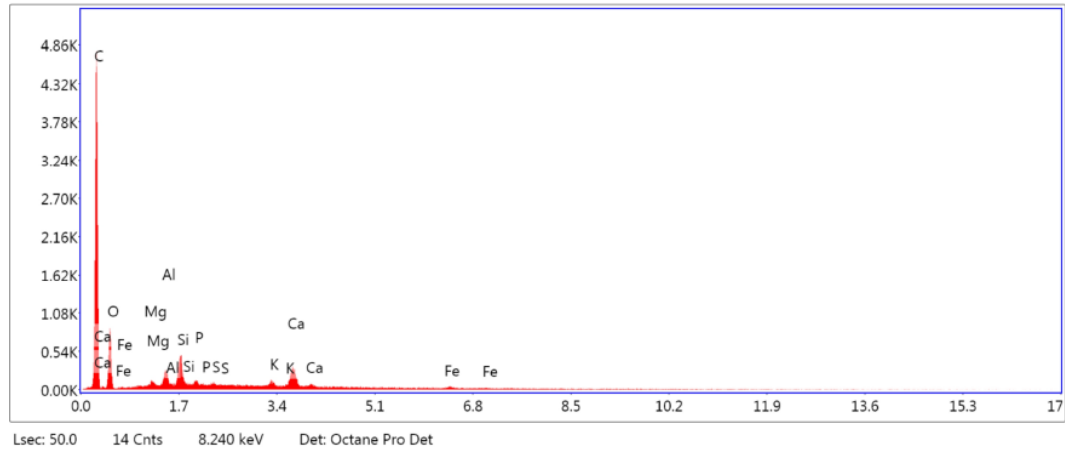
Şekil 4. PBKB SEM-EDS grafiği

Çizelge 2. PBKB SEM-EDS sonuçları tablosu

Element	%Ağırlık	%Atomik	Net Int.	%Hata	K oranı	Z	R	A	F
C K	57.450	66.540	663.670	6.960	0.2777	1.0272	0.9859	0.4706	1.0000
O K	34.310	29.830	306.64	10.130	0.0547	0.9818	1.0050	0.1626	1.0000
MgK	0.760	0.430	40.330	9.290	0.0040	0.9056	1.0344	0.5781	1.0047
AlK	1.430	0.740	92.290	6.130	0.0091	0.8718	1.0405	0.7243	1.0069
SiK	2.730	1.350	199.430	4.050	0.0202	0.8907	1.0462	0.8249	1.0071
P K	0.190	0.080	11.570	18.970	0.0014	0.8553	1.0516	0.8786	1.0111
S K	0.070	0.030	4.850	47.970	0.0006	0.8719	1.0566	0.9366	1.0164
K K	0.570	0.200	30.410	9.080	0.0050	0.8250	1.0699	0.0146	1.0465
CaK	1.760	0.610	79.360	5.330	0.0157	0.8399	1.0737	1.0199	1.0393
FeK	0.730	0.180	16.740	14.380	0.0065	0.7482	1.0884	1.0211	1.1672



Şekil 5. PBKB-KR SEM görüntüsü



Şekil 6. PBKB-KR SEM-EDS grafiği

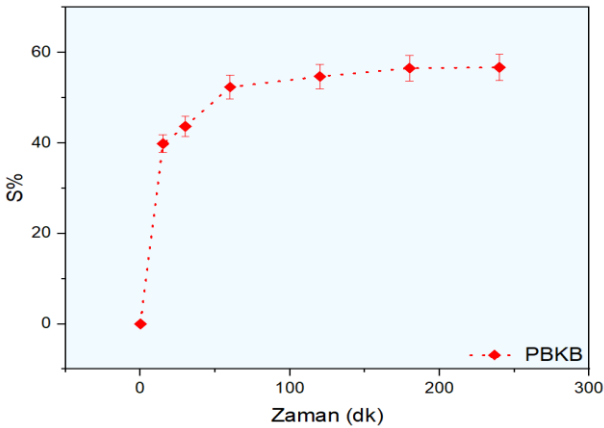
Çizelge 3. PBKB-KR SEM-EDS sonuçları tablosu

Element	%Ağırlık	%Atomik	Net Int.	%Hata	K oranı	Z	R	A	F
C K	67.230	75.400	441.45	6.120	0.3906	1.0215	0.9882	0.5689	1.0000
O K	26.110	21.990	93.780	11.290	0.0352	0.9761	1.0071	0.1380	1.0000
MgK	0.130	0.070	3.320	66.170	0.0007	0.9002	1.0362	0.5962	1.0046
AlK	0.770	0.380	24.430	10.450	0.0050	0.8666	1.0423	0.7495	1.0072
SiK	1.670	0.80	60.260	6.360	0.0127	0.8854	1.0479	0.8534	1.0087
P K	0.220	0.090	6.740	27.760	0.0017	0.8502	1.0532	0.9116	1.0136
S K	0.090	0.040	2.850	60.040	0.0007	0.8667	1.0582	0.9620	1.0201
K K	0.470	0.160	12.150	17.020	0.0041	0.8200	1.0712	1.0252	1.0601
CaK	2.810	0.950	61.020	5.970	0.0251	0.8349	1.0750	1.0284	1.0376
FeK	0.520	0.120	5.660	35.770	0.0046	0.7437	1.0894	1.0217	1.1699

3.3. PBKB ve KR'nin etkileşim zamanının etkisi

PBKB'nin KR gideriminde etkileşim zamanının yüzde sorpsiyon değerleri üzerine etkisini araştırmak için 15 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 180 dk. ve 240 dk. sürelerinde PBKB ve KR etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde 15 dk. için %S=39.851, 30 dk. için %S=43.669, 60 dk. için %S=52.359, 120 dk. için %S=54.687, 180 dk. için %S=56.549, 240 dk. için %S=56.704 olarak hesaplanmıştır (Melo vd., 2022). Elde edilen sonuçlara adsorpsiyon sürecinin nasıl ilerlediğini araştırmak için pseudo-first-order (PFO) ve pseudo-second-order (PSO) kinetik modelleri uygulanmıştır. PFO, adsorpsiyon hızının adsorbata yüzeydeki boşalan aktif yerlere bağlı olduğunu varsaymaktadır. Bu modelde, adsorpsiyon hızı doğrudan adsorbat konsantrasyonuna bağlıdır. PSO, adsorpsiyon hızının adsorbata yüzeydeki boşalan aktif yerler ve adsorbata yüzeydeki diğer moleküllerle etkileşimlerine bağlı olduğunu varsaymaktadır. PSO'da adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonunun karesiyle doğru orantılıdır (Aichour vd., 2022; Ogunlusi vd., 2023). PBKB'nin KR gideriminde kullanılmasında elde edilen PFO ve PSO sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.



Şekil 7. Adsorpsiyon sürecine etkileşim zamanının etkisi

Çizelge 4. PBKB-KR için PFO ve PSO

Kinetik model	q _e -hesaplanan (mg/g)	k ₁ (1/dk)	q _e -deneysel (mg/g)	R ²
PFO	5.100	1.67x10 ⁻⁶	6.804	0.730
Kinetik model	q _e -hesaplanan (mg/g)	k ₂ (g/mg. dk.)	q _e -deneysel (mg/g)	R ²
PSO	7.060	1.70x10 ⁻²	6.804	0.999

Çizelge 4 incelendiğinde q_e-hesaplanan (mg/g) PFO ve PSO modeline göre hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir. q_e-deneysel (mg/g) deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesini, k₁ (1/dk) PFO hız sabitini, k₂ (g/mg. dk.) PSO hız sabitini ifade etmektedir. PFO (R²=0.730) ve PSO (R²=0.999) için R² değerleri incelendiğinde PSO'nun süreci açıklamakta daha uygun olduğu görülmüştür (Aichour vd., 2022, Ogunlusi vd., 2023).

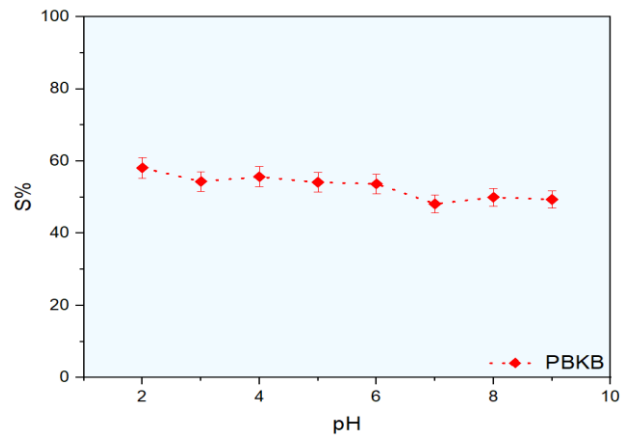
3.4. pH Değişiminin etkisi

PBKB'nin KR gideriminde pH değişiminin yüzde sorpsiyon değerleri üzerine etkisini araştırmak için pH=2, pH 3, pH=4, pH=5, pH=6, pH=7, pH=8, pH=9 değerlerinde PBKB ve KR etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de gösterilmiştir.

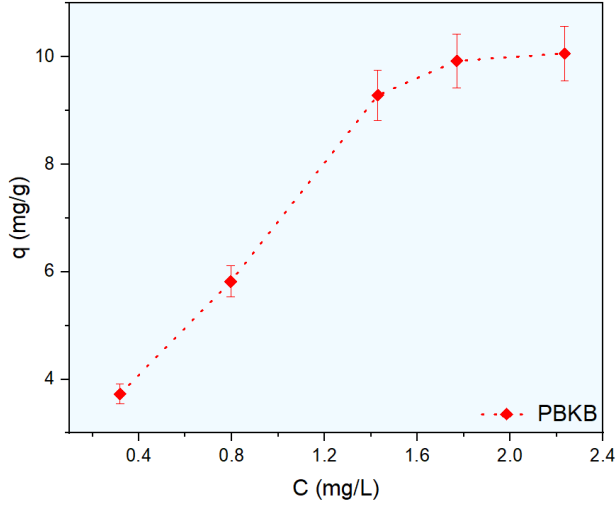
Şekil 8 incelendiğinde; pH=2 için %S=58.135, pH=3 için %S=54.359, pH=4 için %S=55.672, pH=5 için %S=54.129, pH=6 için %S=53.703, pH=7 için %S=48.156, pH=8 için %S=49.969, pH=9 için %S=49.372 olarak bulunmuştur (Qui vd., 2022; Kapoor ve Sivamani, 2023).

3.5. KR derişiminin etkisi ve izotermeler

PBKB'nin KR gideriminde başlangıç KR derişimi değişiminin etkisini araştırmak için 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L derişimlerinde PBKB ve KR etkileştirilmiştir (Jabar vd., 2022; Aichour vd., 2022). Elde edilen sonuçlardan çizilen C (mg/L)'ye karşılık q (mg/g) grafiği Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 8. Adsorpsiyon sürecine pH değişiminin etkisi



Şekil 9. Adsorpsiyon sürecine konsantrasyon değişiminin etkisi

Şekil 9 yardımıyla elde edilen değerler ile Langmuir, 1916; Freundlich, 1907; Scatchard, 1949 ve Temkin, 1940 izotermi hesaplanmıştır. Elde edilen izoterm hesaplamaları sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir.

Langmuir izoterminde; q_{maks} , Langmuir izotermine göre adsorbanın birim kütesinin maksimum adsorbe edilebilecek miktarı ifade etmektedir. K_L değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon hız sabitidir. Yüksek K_L değerleri, daha hızlı ve etkili bir adsorpsiyon sürecini işaret etmektedir. R_L değeri, adsorpsiyonun doğası hakkında bilgi veren bir boyutlu adsorpsiyon sınırlılık (dimensionless separation factor) parametresidir. R_L değeri 0 ila 1 arasında ise, adsorpsiyon süreci uygundur sonucuna ulaşılmaktadır. Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinde heterojen yüzeylerin mevcut olduğunu ve adsorbanın çoklu katmanlar oluşturarak adsorpsiyon yaptığını varsaymaktadır. K_f , Freundlich izotermine göre adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. $1/n$, Freundlich izotermine göre adsorpsiyonun heterojenliğini ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin non-linearliğini ifade etmektedir. Scatchard adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinde adsorbanın homojen yüzeylere sahip olduğunu ve adsorpsiyonun monokatonik bir sistemde gerçekleştiğini varsaymaktadır. Q_s , Scatchard izotermine göre adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. K_s , Scatchard izotermine göre adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir. Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorpsiyonu sırasında adsorbanın yüzeyindeki tüm adsorpsiyon bölgelerinin aynı enerjiye sahip olduğunu ve adsorbanın

doygunluğa doğru lineer olarak adsorbe olduğunu varsaymaktadır. B_T , Temkin izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. K_t , Temkin izotermine göre adsorpsiyon enerji sabitini ifade etmektedir. Çizelge 5 incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine ($R^2=0.975$) uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. PBKB ile KR gideriminde hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 14.124 mg/g'dır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2022; Akpomie vd., 2022; Bayram vd., 2023b; Rajabi vd., 2023).

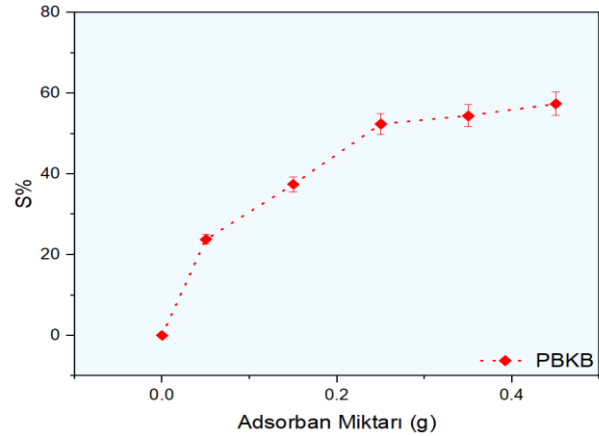
3.6. PBKB miktarının etkisi

PBKB'nin KR gideriminde, PBKB miktarının yüzde sorpsiyon değerleri üzerine etkisini araştırmak için 0.050 g, 0.150 g, 0.250 g, 0.350 g ve 0.450 g miktarlarında PBKB ve KR etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 10'da gösterilmiştir.

Şekil 10 incelendiğinde 0.050 g için %S=23.805, 0.150 g için %S=37.451, 0.250 g için %S=52.359, 0.350 g için %S=54.411, 0.450 g için %S=57.384 olarak bulunmuştur. PBKB miktarı arttıkça yüzde sorpsiyon değerlerinin belirli bir noktaya kadar arttığı ancak sonrasında artışın yavaşladığı gözlemlenmiştir.

3.7. Sıcaklık değişiminin etkisi ve termodinamik

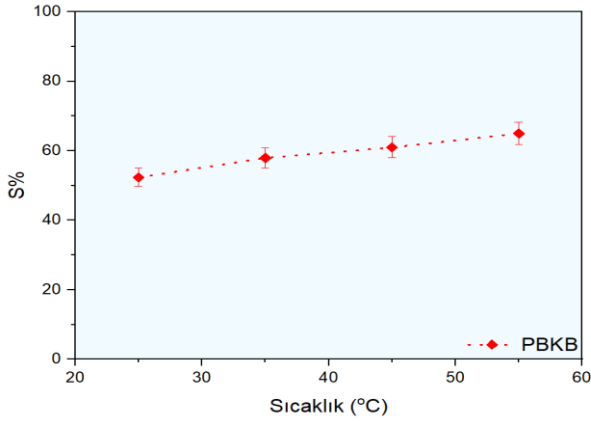
PBKB'nin KR gideriminde ortam sıcaklığının yüzde sorpsiyon değerleri üzerine etkisini araştırmak için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de PBKB ve KR etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 10. Adsorpsiyon sürecine PBKB miktarının etkisi

Çizelge 5. İzoterm hesaplamaları sonuçları

İzoterm	Denklemler	İzoterm parametreleri			
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks} C_e}$	q_{maks} 14.124	K_L 1.097	R^2 0.975	R_L 0.0018
Freundlich	$Log q_e = Log K_f + \frac{1}{n} Log C_e$	K_f 6.937	$1/n$ 0.5424	R^2 0.969	
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s$	Q_s 15.677	K_s 0.9003	R^2 0.858	
Temkin	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	B_T 3.567	K_t 8.205	R^2 0.958	



Şekil 11. Adsorpsiyon sürecine sıcaklık değişiminin etkisi

Şekil 11 incelendiğinde 25 °C için %S=52.359, 35 °C için %S=57.945, 45 °C için %S=60.987, 55 °C için %S=74.736 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça %S değerlerinin artması sürecin endotermik olduğunu göstermektedir (Kapoor vd., 2022; Pandey vd., 2022). Şekil 11 yardımıyla elde edilen değerlerden adsorpsiyon sürecinin termodinamik hesaplamaları yapılmış ve ΔS° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6'da verilmiştir.

ΔS° (standart entropi değişimi) adsorpsiyon sürecindeki entropi değişimini ifade etmektedir. Çizelge 6 incelendiğinde; ΔS° değeri 47.327 kJ/mol olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon sürecinin entropi açısından düzenli ve termodinamik olarak lehine olduğunu göstermektedir. ΔH° (standart entalpi değişimi) adsorpsiyon sürecindeki entalpi değişimini ifade etmektedir. Çizelge 6 incelendiğinde ΔH° değeri 13.839 kJ/mol olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon sürecinin enerji gerektiren bir süreç olduğunu ve ısının absorbe edildiğini göstermektedir. Negatif ΔG° değerleri adsorbanın KR gideriminde kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir (Oraon vd., 2022; Ullah vd., 2022; Bayram vd., 2023a; Sassi vd., 2023).

3.8. Literatürdeki KR giderimi ile ilgili çalışmalar

Literatürde bulunan KR giderimi çalışmalarından bazıları Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 6. Termodinamik hesaplamalar

T (K)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298.150			-0.234
308.150	47.327	13.839	-0.821
318.150			-1.182
328.150			-1.688

Çizelge 7. Literatürdeki benzer KR giderimi çalışmaları

Adsorbanın adı	Boyar madde	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
KAC	KR	14.200	Mandal vd. 2021
Coconut	KR	22.100	Zhang vd. 2018
Vaterite CaCO ₃	KR	16.600	Chong vd. 2014
Activated carbon coffee waste	KR	90.900	Lafi vd. 2019
GPBC	KR	62.110	Rubangakene vd. 2023
ZnOGPBC	KR	114.940	Rubangakene vd. 2023
PBKB	KR	14.124	Şimdiki çalışma

4. Sonuçlar

Kızılçam kozalağı Türkiye'de yaygın olarak bulunan ve kolay erişilebilen bir malzemedir. Bu malzemenin temin edilmesi ve biyokömür haline getirilmesiyle elde edilen adsorban madde sulu çözeltilerden KR gideriminde kullanılmıştır. Çalışmada PBKB ve KR arasındaki adsorpsiyon sürecini daha iyi gözlemlemek için adsorban miktarı, pH, sıcaklık, KR derişimi ve etkileşim zamanı gibi parametreler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, adsorpsiyon sürecinin PSO üzerinden ilerlediği, endotermik olduğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. PBKB için sulu çözeltilerden KR giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri 14.124 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde Mandal vd. (2021) KAC için 14.200 mg/g, Zhang vd. (2018) hindistan cevizi için 22.100 mg/g, Chong vd. (2014) 16.600 mg/g, Lafi vd. (2019) 90.900 mg/g, Rubangakene vd. (2023) 62.110 mg/g ve 114.940 mg/g değerlerini çeşitli adsorbanlar için bildirmişlerdir. PBKB için bulunan 14.124 mg/g diğer çalışmalardan daha düşük değerdedir ancak, PBKB neredeyse maliyetsiz olması ve ulaşılabilirliğinin kolay olması özelliği ile ön plana çıkmaktadır ve KR gideriminde kullanılabilirliği önerilebilir.

Kaynakça

- Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Khodja, H.D., 2022. Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1): 103542.
- Akpomie, K.G., Adegoke, K.A., Oyedotun, K.O., Ighalo, J.O., Amaku, J.F., Olisah, C., Adeola, A.O., Iwuozor, K.O., Conradie, J., 2022. Removal of bromophenol blue dye from water onto biomass, activated carbon, biochar, polymer, nanoparticle, and composite adsorbents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-29.
- Bayram, O., Moral, E., Göde, F., 2023a. İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür kullanılarak sulu çözeltilerden kristal viyole boyarmaddesinin uzaklaştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1): 448-457.
- Bayram, O., Göde, F., Pekgözlü, İ., 2023b. Removal of methyl blue (MB) from aqueous solution using strontium aluminoborate (SrAl₂B₂O₇): synthesis, characterization and adsorption studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9.
- Chong, K.Y., Chia, C.H., Zakaria, S., Sajab, M.S., 2014. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 2(4): 2156-2161.

- Cruz, E.D., Missau, J., Tanabe, E.H., Collinson, S.R., Bertuol, D.A., 2023. Efficient removal of congo red dye using activated lychee peel biochar supported Ca-Cr layered double hydroxide. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100835.
- Durgun, H., Çoban, H.O., Eker, M., 2022. İnsansız hava aracıyla elde edilen hava fotoğraflarından kızılçam ağaçlarının çap ve boylarının ölçümü ve gövde hacminin tahmini. *Turkish Journal of Forestry*, 23(4): 255-267.
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57(1): 385-470.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2002. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7(1): 239-247.
- Giri, B.S., Sonwani, R.K., Varjani, S., Chaurasia, D., Varadavenkatesan, T., Chaturvedi, P., Yadav, S., Katiyar, V., Singh, R.S., Pandey, A., 2022. Highly efficient bio-adsorption of Malachite green using Chinese Fan-Palm Biochar (*Livistona chinensis*). *Chemosphere*, 287: 132282.
- Hiew, B.Y.Z., Lee, L.Y., Lee, X.J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S. S., Pan, G.T., Yang, T.C.K., Chiu, W.S., Khiew, P.S., 2018. Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 116: 262-286.
- Hosny, N.M., Goma, I., Elmahgary, M.G., 2023. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. *Applied Surface Science Advances*, 15: 100395.
- Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S., 2010. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous materials*, 173(1-3): 292-297.
- Huang, X., Yu, F., Peng, Q., Huang, Y., 2018. Superb adsorption capacity of biochar derived from leather shavings for Congo red. *RSC advances*, 8(52): 29781-29788.
- İçgen, Y., Kaya, Z., Çengel, B., Velioglu, E., Öztürk, H., Önde, S., 2006. Potential impact of forest management and tree improvement on genetic diversity of Turkish red pine (*Pinus brutia* Ten.) plantations in Turkey. *Forest Ecology and Management*, 225(1-3): 328-336.
- Jabar, J.M., Odusote, Y.A., Ayinde, Y.T., Yilmaz, M., 2022. African almond (*Terminalia catappa* L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H₃PO₄ as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. *Results in Engineering*, 14: 100385.
- Kapoor, R.T., Sivamani, S., 2023. Adsorptive potential of orange peel biochar for removal of basic red 46 dye and phytotoxicity analysis. *Chemical Engineering & Technology*, 46(4): 756-765.
- Kapoor, R.T., Rafatullah, M., Siddiqui, M.R., Khan, M.A., Sillanpää, M., 2022. Removal of reactive black 5 dye by banana peel biochar and evaluation of its phytotoxicity on tomato. *Sustainability*, 14(7): 4176.
- Karagöz, G., Demirci, M., 2012. Forestry property of Turkey. General Directorate of Forestry, No: 85, Ankara.
- Khader, E.H., Mohammed, T.J., Mirghaffari, N., Salman, A.D., Juzsakova, T., Abdullah, T. A., 2022. Removal of organic pollutants from produced water by batch adsorption treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 24(2): 713-720.
- Lafi, R., Montasser, I., Hafiane, A., 2019. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology*, 37(1-2): 160-181.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11): 2221-2295.
- Liu, S., Li, J., Xu, S., Wang, M., Zhang, Y., Xue, X., 2019. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature. *Bioresource Technology*, 282: 48-55.
- Mandal, S., Calderon, J., Marpu, S. B., Omary, M.A., Shi, S. Q., 2021. Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 243: 103869.
- Melo, A. L., Carneiro, M. T., Nascimento, A. M., Morais, A. I., Bezerra, R. D., Viana, B. C., Osajima, J. A., Silva-Filho, E. C., 2022. Biochar obtained from caryocar brasiliense endocarp for removal of dyes from the aqueous medium. *Materials*, 15(24): 9076.
- Natarajan, S., Bajaj, H.C., Tayade, R.J., 2018. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from wastewater using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65: 201-222.
- Ogunlusi, G. O., Amos, O. D., Olatunji, O. F., Adenuga, A.A., 2023. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution using agricultural waste biochar. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(4), 817-830.
- Oraon, A., Prajapati, A.K., Ram, M., Saxena, V.K., Dutta, S., Gupta, A. K., 2022. Synthesis, characterization, and application of microporous biochar prepared from *Pterospermum acerifolium* plant fruit shell waste for methylene blue dye adsorption: the role of surface modification by SDS surfactant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-23.
- Pandey, D., Davey, A., Dutta, K., Yata, V. K., Arunachalam, K., 2022. Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study. *Environmental Technology & Innovation*, 25: 102200.
- Parlayıcı, Ş., Pehlivan, E., 2022. An ecologically sustainable specific method using new magnetic alginate-biochar from acorn cups (*Quercus coccofera* L.) for decolorization of dyes. *Polymer Bulletin*, 1-25.
- Rajabi, M., Keihankhadiv, S., Suhas, Tyagi, I., Karri, R.R., Chaudhary, M., Mubarak, N.M., Chaudhary, S., Kumar, P., Singh, P., 2023. Comparison and interpretation of isotherm models for the adsorption of dyes, proteins, antibiotics, pesticides and heavy metal ions on different nanomaterials and non-nano materials a comprehensive review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 13(1): 43-65.
- Rubangakene, N.O., Elwardany, A., Fujii, M., Sekiguchi, H., Elkady, M., Shokry, H., 2023. Biosorption of Congo Red dye from aqueous solutions using pristine biochar and ZnO biochar from green pea peels. *Chemical Engineering Research and Design*, 189: 636-651.
- Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., Singh, S. K., Behera, A., Sahu, U.K., Patel, R.K., 2020. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 315: 113743.
- Sassi, W., Ghanmi, I., Oulego, P., Collado, S., Ammar, S., Díaz, M., 2023. Pomegranate peel-derived biochar as ecofriendly adsorbent of aniline-based dyes removal from wastewater. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-17.
- Scatchard, G., 1949. The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4): 660-672.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Ullah, F., Ji, G., Irfan, M., Gao, Y., Shafiq, F., Sun, Y., Ain, Q. U., Li, A., 2022. Adsorption performance and mechanism of cationic and anionic dyes by KOH activated biochar derived from medical waste pyrolysis. *Environmental Pollution*, 314: 120271.
- Wang, L., Wang, A., 2008. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 160(1): 173-180.
- Wang, Y.Y., Lyu, H.H., Hu, Y.D., Liu, Y.X., He, L.L., Luo, F. C., Yang, S.M., 2022. Graphene-Biochar composite for effective congo red dye removal from water. *Journal of Environmental Engineering*, 148(7): 04022030.
- Yan, S., Yu, W., Yang, T., Li, Q., Guo, J., 2022. The adsorption of corn stalk biochar for Pb and Cd: preparation, characterization, and batch adsorption study. *Separations*, 9(2): 22.
- Yin, Y., Yang, S., Jia, Z., Zhang, H., Gao, Y., Zhang, X., Zhong, H., Zhou, Z., Zhang, X., Zhou, H., 2023. Magnetic biochar based on furfural residue as an excellent candidate for efficient adsorption of Tetracycline, Bisphenol A, Congo red, and Cr⁶⁺. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(10): 26510-26522.
- Zhang, L., Tu, L. Y., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z. S., Li, C. H., Wang, Z. H., Li, W., 2018. Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC advances*, 8(74): 42280-42291.