



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**CEVİZ KABUĞU KATKILI MANYETİK BİYOKOMPOZİT
KÜRELERİN ÜRETİLMESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
KATYONİK BOYANIN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Levent MACAR

Çorum - 2023

**CEVİZ KABUĞU KATKILI MANYETİK BİYOKOMPOZİT KÜRELERİN
ÜRETİLMESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KATYONİK BOYANIN
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI**

Levent MACAR

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Erol ALVER

Çorum 2023

Levent MACAR tarafından hazırlanan ““Ceviz Kabuğu Katkılı Manyetik Biyokompozit Kürelerin Üretilmesi ve Sulu Çözeltilerden Katyonik Boyanın Uzaklaştırılmasında Kullanılması” adlı tez çalışması 08/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

.....

Doç. Dr. Erol ALVER

.....

Prof. Dr. Hümeyra MERT BALABAN

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Levent MACAR 'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Levent MACAR

CEVİZ KABUĞU KATKILI MANYETİK BİYOKOMPOZİT KÜRELERİN ÜRETİLMESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KATYONİK BOYANIN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Adı SOYADI: Levent MACAR

ORCID: 0009-0007-8738-7453

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2023

ÖZET

Dünyada kullanılabilir su kaynaklarının az olması nedeni ile suların verimli bir şekilde kullanımı büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle birçok etken ile kirlenen suların tekrar kullanılabilir olması için farklı yöntemler üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, toksik etkileri olduğu bilinen katyonik boya brilliant yeşilin (BY) sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması için çevre dostu bir manyetik (m) biyokompozit adsorban hazırlanmıştır. Manyetik biyokompozit kürelerin hazırlanmasında aljinat (AL), ksantan gam (KS) ve ceviz kabuğu tozu (C) kullanılmıştır. Boyayı sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırmak için optimum manyetik biyokompozit küre hazırlama oranı %1,5AL/%0,5KS/%1C olarak belirlenmiştir. Sentezlenen manyetik biyokompozit küreler, FTIR, SEM ve TGA/DTG ile karakterize edilmiştir. FTIR ve SEM analizlerinde boyanın manyetik biyokompozit üzerine adsorbe olduğu, TGA/DTG analizinde ise bozunmanın üç aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. Sentezlenen manyetik biyokompozit kürelerin boyayı sudan uzaklaştırmasındaki etkili adsorpsiyon parametreleri optimize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH: 8, süre:120 dk. olarak belirlenmiştir. Sıcaklık adsorpsiyon etkinliğini artırırken, tuzun (NaCl) azalttığı tespit edilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında manyetik biyokompozitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $380 \pm 17,25$ mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha yüksek doğruluk ($R^2 = 0,9983$) ve düşük ortalama karekök hata (RSME = 9,29) ile uyduğu belirlenmiştir. Yapılan

kinetik çalışmalarda sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunda sözde ikinci dereceden kinetik model ile partikül içi difüzyon prosesinin eř zamanlı işlediği sonucuna varılmıştır. Termodinamik hesaplamalar adsorpsiyonda fiziksel kuvvetlerin etkili olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak ilerlediğini göstermiştir ($\Delta H=79,90$ kJ/mol). Ayrıca ΔG° 'nin negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin olabirliğini ve kendiliğinden gerekleştiğini gstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Brilliant yeşili, Aljinat, Ksantan gam, Ceviz kabuğu

Bilim Kodu: 91218, 20118



PRODUCTION OF MAGNETIC BIOCOMPOSITE BEADS INCORPORATED WITH WALNUT SHELL AND THEIR USE IN REMOVAL OF CATIONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Name SURNAME: Levent MACAR

ORCID: 0009-0007-8738-7453

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

June 2023

ABSTRACT

Due to the scarcity of usable water resources in the world, efficient use of water is of great importance. For this reason, researchers are carried out on different methods to make reusable the water polluted by many factors. In this study, an environmentally friendly magnetic (m) biocomposite adsorbent was prepared for the removal of cationic dye brilliant green (BY), which is known to have toxic effects, from aqueous solutions by adsorption method. Alginate (AL), xanthan gum (KS) and walnut shell powder (C) were used in the preparation of magnetic biocomposite beads. In order to effectively remove the dye from water, the optimum magnetic biocomposite bead preparation ratio was determined as 1.5%AL/0.5%KS/1%C. The synthesized magnetic biocomposite beads were characterized by FTIR, SEM and TGA/DTG. In the FTIR and SEM analyzes, it was determined that the dye was adsorbed on the magnetic biocomposite, while the degradation took place in three stages in the TGA/DTG analysis. The effective adsorption parameters of the synthesized magnetic biocomposite beads in removing the dye from the water were optimized. Optimum pH in adsorption studies: 8, duration: 120 min. has been determined. It was determined that while temperature increased the adsorption efficiency, salt (NaCl) decreased it. In the adsorption studies, the maximum adsorption capacity of the magnetic biocomposite was found to be $380 \pm 17,25$ mg/g. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms were investigated and it was determined that the adsorption fit the Freundlich isotherm model with higher accuracy ($R^2 = 0.9983$) and low mean square error (RSME = 9,29). In the kinetic studies, it was concluded that the

adsorption capacity increased with temperature and the pseudo second-order kinetic model and the intraparticle diffusion process operated simultaneously in the adsorption of BY to the magnetic biocomposite beads. Thermodynamic calculations showed that physical forces are effective in adsorption and the adsorption process proceeds endothermically ($\Delta H=79.90$ kJ/mol). Also, the negative values of ΔG° indicated the possibility of the adsorption process and that it was spontaneous.

Keywords: Adsorption, Brilliant green, Alginate, Xanthan gum, Walnut Shell

Science Code: 91218, 20118



TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam sürecinde her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşime, her zaman yanımda olan aileme, tezimin başlangıcından bu yana desteklerinden dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Erol Alver'e, Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. İbrahim Bilici'ye ve Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Levent MACAR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Su Kirliliği.....	3
1.2. Boyalar.....	3
1.2.1. Boyaların sınıflandırılması.....	4
1.2.2. Tekstil boyaları.....	4
1.2.3. Boyaların çevreye ve sağlığa etkileri.....	5
1.2.4. Çalışmada kullanılan boya.....	5
1.3. Sulardan Boya Uzaklaştırmada Kullanılan Yöntemler.....	6
1.4. Adsorpsiyon.....	10
1.4.1. Kullanılan adsorbanlar.....	11
1.5. Literatür Özeti.....	14
1.6. Çalışmanın Amacı.....	18

2. BÖLÜM

MATERYAL YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	19
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	19

2.3.	Manyetik Aljinat Kürelerin Hazırlanması.....	19
2.4.	Manyetik Aljinat/Ksantan Gam Kürelerin Hazırlanması.....	20
2.5.	Manyetik Aljinat/Ceviz Kabuğu Tozu Biyokompozit Kürelerin Hazırlanması	20
2.6.	Manyetik Aljinat/Ksantan Gam/Ceviz Kabuğu Tozu Biyokompozit Kürelerin Hazırlanması.....	20
2.7.	Manyetik Kürelerin Karakterizasyonu	21
2.8.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	21
2.8.1.	Manyetik aljinat kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozunun ilavesi	22
2.8.2.	Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam ve ceviz kabuğu tozunun ilavesi.....	22
2.9.	Adsorpsiyona Etkili Parametreler	22
2.9.1.	pH etkisi.....	23
2.9.2.	Tuz etkisi	23
2.9.3.	Adsorban dozajının etkisi.....	23
2.9.4.	BY'nin derişim etkisi.....	23
2.9.5.	Süre ve sıcaklığın etkisi	23
2.10.	Adsorpsiyon İzotermi	23
2.10.1.	Langmuir izoterm modeli.....	24
2.10.2.	Freundlich izoterm model.....	25
2.10.3.	Temkin izoterm modeli	26
2.10.4.	Dubinin-Radushkevich izoterm modeli.....	26
2.11.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	27
2.11.1.	Sözde birinci dereceden kinetik modeli	27
2.11.2.	Sözde ikinci dereceden kinetik modeli	28
2.11.3.	Partikül içi difüzyon kinetik modeli	28
2.12.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	29

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1.	Sentezlenen Manyetik Biyokompozit Kürelerin Karakterizasyonu	30
3.1.1.	FTIR analizleri.....	30
3.1.2.	SEM analizleri.....	31
3.1.3.	TGA/DTG analizleri.....	31
3.2.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
3.2.1.	BY'nin uzaklaştırılmasına aljinat temelli manyetik biyokompozit kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu ilavesinin etkisi.....	33
3.2.2.	Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam ilavesinin BY'nin uzaklaştırılmasına etkisi.....	35
3.2.3.	Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ceviz kabuğu tozu ilavesinin BY'nin uzaklaştırılmasına etkisi.....	36
3.3.	Adsorpsiyona Etkili Parametreler	37
3.3.1.	pH etkisi.....	37
3.3.2.	Temas süresi ve sıcaklık etkisi	39
3.3.3.	Adsorban dozajı etkisi	40
3.3.4.	Elektrolit (tuz) etkisi	41
3.3.5.	Başlangıç boya derişimi etkisi	42
3.4.	İzoterm Değerlendirmeleri.....	43
3.5.	Kinetik Değerlendirmeler	49
3.6.	Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	54
SONUÇ	57
KAYNAKLAR	59

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Fiziksel boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	8
Tablo 1.2. Kimyasal boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	9
Tablo 1.3. Biyolojik boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	9
Tablo 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	11
Tablo 3.1. Langmuir izoterm verileri.....	44
Tablo 3.2. Freundlich izoterm verileri.....	46
Tablo 3.3. D-R izoterm verileri	47
Tablo 3.4. Temkin izoterm verileri	49
Tablo 3.5. Sözde birinci derece kinetik model verileri	53
Tablo 3.6. Sözde ikinci derece kinetik model verileri	53
Tablo 3.7. Partikül içi difüzyon kinetik model verileri	53
Tablo 3.8. Termodinamik parametreler	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Boyaların sınıflandırılması	4
Şekil 1.2. BY boyasının kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.3. Boya içeren atıksuların sektörel dağılımı.....	7
Şekil 1.4. Aljinatın kimyasal yapısı.....	13
Şekil 1.5. Ksantan gam kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.1. Manyetik biyokompozit kürelerin sentezinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.1. FTIR spektrumu; (a- m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C, b- BY adsorbe edilmiş m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C)	30
Şekil 3.2. SEM görüntüleri (a- m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C küreler I, II, b- BY adsorbe edilmiş m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C küreler I, II).....	31
Şekil 3.3. Termogram; (a- m-%1,5 AL, b- m-%1,5 AL-%0,5 C ve c- m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C).....	32
Şekil 3.4. Diferansiyel termogram; (a- m-%1,5 AL, b- m-%1,5 AL-%0,5 C ve c- m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C).....	33
Şekil 3.5. Manyetik biyokompozit kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V:50 mL, T:20 °C, C ₀ :50 mg/L, pH:4, t:120 dk) ...	35
Şekil 3.6. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C ₀ :50 mg/L, pH:4, t:120 dk).....	36
Şekil 3.7. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ceviz kabuğu tozu takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C ₀ :50 mg/L, pH:4, t:120 dk)	37
Şekil 3.8. BY adsorpsiyonuna pH etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C ₀ :50 mg/L, t:120 dk)	38
Şekil 3.9. BY adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, C ₀ :50 mg/L, pH:8, t:150 dk)	39
Şekil 3.10. BY adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (V: 50 mL, T:20 °C, C ₀ :200 mg/L, pH:8, t:120 dk)	40
Şekil 3.11. BY'nin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C ₀ :50 mg/L, pH:8, t:120 dk).....	41
Şekil 3.12. BY'nin adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, pH:8, t:120 dk).....	43

Şekil 3.13. Langmuir izoterm modeli.....	44
Şekil 3.14. Freundlich izoterm modeli	45
Şekil 3.15. D-R izoterm modeli.....	47
Şekil 3.16. Temkin izoterm modeli.....	48
Şekil 3.17. Sözde birinci derece kinetik model	50
Şekil 3.18. Sözde ikinci derece kinetik model	51
Şekil 3.19. Partikül içi difüzyon kinetik model	52
Şekil 3.20. Van` t Hoff grafiği.....	55



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
B	Adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin sabiti, (j/mol)
b	Temkin izoterm sabiti
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
E	Ortalama adsorblama enerjisi (kj/mol)
k_1	Sözde birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
k_2	Sözde ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_e	Denge sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	Adsorban miktarı (mg)
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabit parametre
μm	Dalgaboyu
q_e	Adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli maksimum adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R_L	Ayrırma faktörü
R^2	Korelasyon katsayısı

T	Adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık, (K)
t	Temas süresi
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
β	D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mg^2 / J^2)
ϵ	Polanyi potansiyeli, (j/mol)
λ_{max}	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar

AL	Aljinat
BY	Brilliant yeşili
C	Ceviz kabuğu tozu
D-R	Dubin-Radushkevich izoterm modeli
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
KS	Ksantan gam
m-AL/KS/C	Aljinat, ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu katkılı manyetik biyokompozit küre adsorbantı
RMSE	Kök ortalama karekök hatası
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-VIS	Ultraviyole görünür spektroskopisi

GİRİŞ

İnsan yaşamının en önemli gereksinimlerinden birisi sudur. Bunun neticesinde insanlığın tarihi boyunca yaşam alanları sulara yakın bölgelerde kurulmuştur. Son yıllarda, su kaynaklarının kirlenmesi çeşitli nedenlerden dolayı olsa da çoğunlukla endüstriyel atık kaynaklıdır (Miao vd., 2015; Raveendra vd., 2014). Tekstil endüstrisinden salınan boyalar su kirliliği açısından büyük tehdit oluşturmaktadır. Endüstriyel atık olarak her yıl yaklaşık 150.000 ton gibi büyük miktarlarda atık boya herhangi bir ön işlem olmaksızın tüm dünyada su kaynaklarına salınır. Bu durum çevre uzmanları açısından araştırma konusu olmuştur. Boyalar; tekstil, deri, kağıt, kauçuk, plastik, gıda, ilaç ve kozmetik endüstrisi gibi birçok endüstride renk kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Pek çok boya doğası gereği toksik, kanserojen ve mutajenik olması nedeniyle sudaki flora ve faunanın yanı sıra insanlar üzerinde de olumsuz etkilere neden olur. Farklı boya türleri arasında, diğer boya türlerinden daha tehlikeli olan katyonik boyalar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Lellis vd., 2019; Li, 2010; Tan vd., 2015; Xu vd., 2012).

Atık suların kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknikler genel olarak kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri olarak sınıflandırılabilirler. Sulardan boya maddelerinin gideriminde ise, atık suda bulunan boya madde türüne bağlı olarak yukarıda sınıflandırılan tekniklerin içerisinde bulunan adsorpsiyon, pıhtılaşma, enkapsülasyon, koagülasyon/flokülasyon, oksidasyon ve biyolojik arıtma sistemleri v.b. çeşitli arıtma yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Yöntemlerin çoğu, yüksek işletme maliyeti gibi önemli dezavantajlara sahiptir, ayrıca ikincil toksik kirleticiler üretmektedirler ve genellikle bu yöntemler uzun zaman alır (Osagie vd., 2021; Öden & Kamil, 2015). Adsorpsiyon ile arıtma uygulamalarında, yüksek adsorplama kapasitesine sahip, ekonomik, kolay bulunabilir ve çevre dostu maddeler ile hazırlanan adsorbanlar tercih edilmektedir (Alver & Metin, 2017; Fabryanty vd., 2017).

Atık suların arıtılmasında ve geri kazanım konusunda doğal polimerlerin araştırılması, çeşitlilik ve özellik açısından tutarlı bir şekilde ilerlemiştir. Doğal polimerler, sentetik polimerlere göre kolay bulunabilirlik, biyoyoumluluk, biyobozunurluk ve toksik olmama gibi belirli avantajlar sunar. Bu çalışmada biyokompozit hazırlamak için kullanılan bileşenlerden aljinat (AL), sulu çözeltilerden boyaları ve ağır metalleri uzaklaştırmak için yaygın kullanılan doğal biyopolimerlerden biridir. Aljinat, negatif yüklü karboksil gruplarının varlığından dolayı atık suların katyonik boyaların ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılır (Bhardwaj vd., 2000; Gopalakannan & Viswanathan, 2015). Anyonik bir polisakkarit olan ksantan gam (KS) ise, atık suları katyonik boyalardan arındırmak için gelecek vaadeden adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Düşük maliyeti, kolay bulunabilirlik ve en önemlisi çevre dostu olmasıyla diğer adsorbanlara göre avantajları vardır (Hua vd., 2020; Mittal vd., 2020). Son olarak, ceviz kabukları (C) gibi bol miktarda bulunabilen çevre dostu bir tarımsal atığın adsorban hazırlanmasında kullanılması, adsorpsiyon çalışmalarına ekstra

ekonomik bir üstünlük kazandırır. Tekstil boyalarının verimli bir şekilde sulardan ekstra kirlilik oluşturmadan arıtılması işlemi için doğal çevre dostu adsorbanların kullanımı adsorpsiyon çalışmaları için oldukça önem arz etmektedir (Miyah vd., 2018).



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Su Kirliliği

Su, toplum ve doğa için vazgeçilmezdir. Bununla birlikte, dünya çapında su sistemleri çok az yağışlar, çok fazla kuraklık ve kirleticiler nedeniyle baskı altındadır. Su kirliliği toplum ve doğa için tehdit oluşturmaktadır ve küresel değişimle ilişkilidir. Önemli nedenler ise nüfus artışı, gıda üretimi, ekonomik gelişme ve kentleşmedir. Örneğin kentleşme; plastikler, evsel atıklar, endüstriyel atıklar, tıbbi atıklar ve piller gibi ortaya çıkan atıklar da dahil olmak üzere birçok su kirleticisinin önemli bir kaynağıdır (Strokal vd., 2019; UNEP, 2016). Endüstriyel açıdan bakılırsa tekstil endüstrisi, eski sektörler arasında teknolojik olarak en gelişmiş olanlardır. Tekstil endüstrisi, su ve toprak kirliliğine yol açan aşırı miktarda su kirletmektedir. Tekstil endüstrilerinde çeşitli türde üretilmiş renklendiriciler kullanılır, bununla beraber bitkilerde ve su yaşamında fotosentetik işlevi etkileyen, bol miktarda aşırı renkli atık su çevreye boşaltılır. Su kütlelerine boşaltılan arıtılmamış atık sular toksik kimyasallar içerir. Arıtılmamış atık su, doğal ekosisteme, insan sağlığına, sucul ve karasal yaşama zararlıdır (Khan & Malik, 2013; Lellis vd., 2019).

Diğer taraftan su kıtlığı çok büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle “sıfır atık” kavramı 21. yüzyılın başlarında Birleşmiş Milletler tarafından ortaya konulmuştur ve çeşitli hükümetler, uzmanlar ve akademisyenler tarafından geniş çapta ilgi ve destek görmüştür. Sıfır atık, atığın çevresel etkisini en aza indirmeye yönelik bir sosyal kalkınma planıdır. Ürünlerin; üretim, tüketim, geri dönüşüm aşamalarında oluşan atıkların geri dönüşüm oranını iyileştirme, atılan çöp miktarını azaltma, düzenli depolama ve yakma gibi çeşitli karar alma araçlarının benimsenmesi amaçlanmıştır. Su kirleticilerinin en aza indirilmesi kirlenen su miktarını azaltacaktır. Kirlenen suyun arıtılmasında ise yine doğal, çevreci ve geri dönüşüme olanak tanıyan yöntemler üzerine araştırmalar ve geliştirici faaliyetler yürütülmelidir (Al-Saidi & Elagib, 2017; Su vd., 2013).

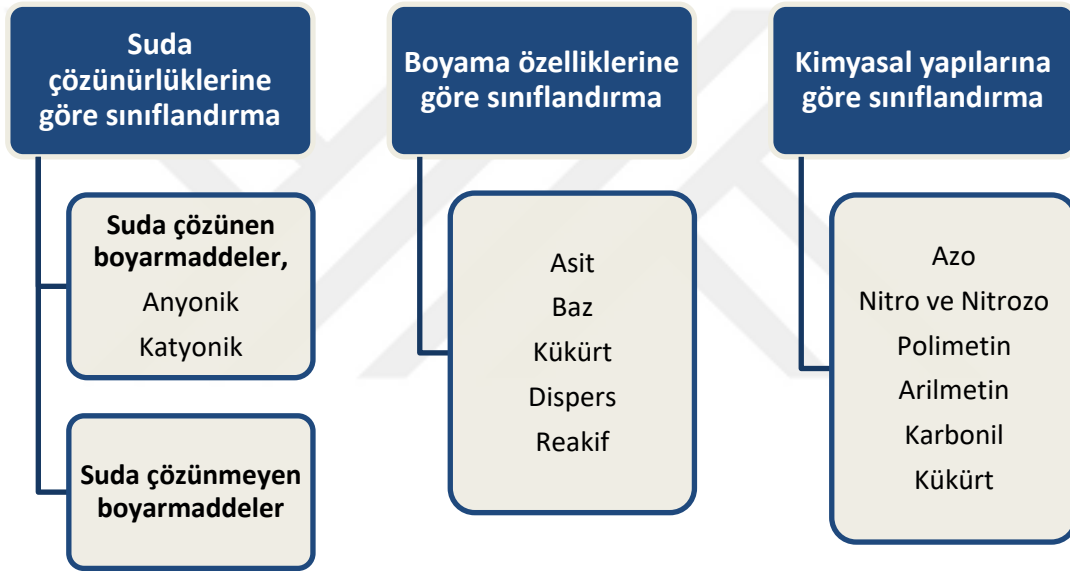
1.2. Boyalar

Malzemeleri renklendirmek ve korumak amacıyla kullanılan maddelere boyar madde denilmektedir. 1800'lü yılların ortasına kadar boyama işlemlerinde bitki ve hayvan kaynaklı doğal organik bileşikler boya olarak kullanılmıştır. Sonraki yıllarda sentetik olarak elde edilen organik boyalar üretilmeye başlanmış olup kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. Günümüzde sentetik boyar maddeler doğal boyar maddelerin yerini almıştır (Lellis vd., 2019). Boyalar tekstil, kağıt, ilaç ve gıda gibi birçok endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde çok çeşitli sayıda boya kullanılır. Boyaların %15'inden daha azı üründe sabitlendiğinden ve kalan kısım herhangi bir işlem görmeden boşaltıldığında büyük miktarda

renkli kirli su tahliye edilmiş olur. Tekstil atık suları, oksijen konsantrasyonunu azaltan ve ışığın suya nüfuz etmesini engelleyerek su kütlelerine zarar veren hidrosülfid içerir. Tekstil boya atıkları, çevresel bozulma ve canlı yaşamı açısından birincil tehdit kaynağıdır (Azanaw vd., 2022; Chen vd., 2014; Dellamatrice vd., 2017).

1.2.1. Boyaların sınıflandırılması

Boya molekülleri iki temel bileşenden oluşur. Bunlar, rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve sadece kromoforu desteklemekle kalmayıp aynı zamanda molekülü suda çözünür kılan liflere karşı gelişmiş bağlanma sağlayan bileşenlerdir. Bu bileşenler, azo (N=N-), karbonil (-C=O), nitro (-NO) gibi kromofor gruplar ve karboksil, hidroksil gibi oksokrom gruplardan oluşmaktadır. Boyalar önemli yapısal çeşitlilik sergiler ve çeşitli şekillerde (Şekil 1.1) sınıflandırılır (Gupta & Suhas, 2009; Waring & Hallas, 2013).



Şekil 1.1. Boyaların sınıflandırılması

1.2.2. Tekstil boyaları

Tekstil, kağıt ve deri gibi birçok endüstri, sentetik kimyasalların en büyük grubunu oluşturan azo boyalarını yaygın olarak kullanırlar. Ortaya çıkan yan ürünler ve bu endüstriler tarafından üretilen atıklar hem boya hem de metal iyonları içerir. Bu kirleticiler çevresel ortamda bulduklarında tehlikeli hale gelirler. Çözünmeyen boyaların biyobozunurluğu düşüktür ve boya maddelerinin sadece %45-47'sinin biyobozunur olduğu bilinmektedir (Cinar vd., 2008).

Tekstil sektörü hızlı büyüyen sektörlerin başında gelmektedir. Elyaf, kumaş ve boyar maddeler gibi hammaddeler tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi kuru kumaş ve yaş kumaş olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Kuru kumaş endüstrisinde atık türü katı, yaş kumaş endüstrisinde atık türü sıvı haldedir. Tekstil ürünlerine olan talep her geçen gün

artmakta ve bu durum artan üretim neticesinde atık sularında boyar maddelerin birikmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte, tekstil endüstrisi tarafından yaklaşık 1 milyon kg/yıl boya su akıntularına deşarj edilmektedir. Bu durum dünya çapında başlıca kirlilik sorunlarından biri olarak kabul edilmektedir. Dünya çapında endüstriyel atık suyun %17-20'si tekstil endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Boyalar kararlı olması ve uzun süre bulunduğu ortamda kalmaları nedeniyle çevre açısından büyük tehdit oluşturmaktadır. Bitkilerde fotosentetik işlevi ve suda yaşayan organizmaları etkilemektedirler. Boyalı ürünlerin dörtte üçü tekstil sanayinde halihazırda kullanılmaktadır (Chequer vd., 2013; Ghaly vd., 2014; Mane & Babu, 2011; Umesh vd., 2023).

1.2.3. Boyaların çevreye ve sağlığa etkileri

Renk ve toksik özellik gösteren boya içeren atık suların uygun yöntemlerle arıtılmadan deşarjı ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Su kaynaklarına boşaltılan renkli atık sular, su içerisindeki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler. Bunun yanı sıra boyar maddelerin su ortamlarında birikmesi toksik ve kanserojenik maddelerin oluşma riskini de artırır. Ayrıca atık sular nehirlere geçen boyanın besin zincirinde kırılmalara sebep olması da olası riskler arasındadır (Eren & Anış, 2006; Lian vd., 2009). Boyalar belirtilen risklerin yanında metal tutma eğiliminden dolayı da balıklar ve diğer organizmalar üzerinde mikrotoksitaya neden olabilmektedir (Noroozi & Sorial, 2013).

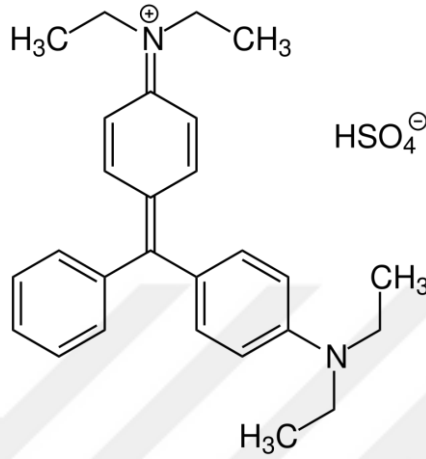
Boyar maddelere maruz kalma, mesane kanserine ve cilt sorunlarına yol açabilmektedir. Ayrıca tekstil boyalarının birçoğu, hücrelerdeki DNA'ya zarar vererek kanser riskine yol açan aromatik aminler içermektedir. Birçok ülke tekstil renklendirmeleri ile ilgili düzenlemeler getirmiştir (Abe vd., 2017; Laasri vd., 2007).

1.2.4. Çalışmada kullanılan boya

➤ Brilliant yeşili

Boyarlar ve pigmentler, nihai ürünü renklendirmek için çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Brilliant yeşili (BY); ipek, yün, deri, pamuk, biyolojik leke, dermatolojik ajan, veterinerlik, fotogalvanik hücrelerin yapımında ve yeşil mürekkep imalatında yaygın olarak kullanılan katyonik boyadır. Katyonik boyalar bilinen boyaların en parlak sınıfını oluşturur ve suda çözünür. $C_{27}H_{33}N_2.HO_4S$ kapalı formülü olan BY boyasının molekül ağırlığı; 482,64 g/mol, sudaki çözünürlüğü; 20 °C'de 100 g/L ve dalga boyu λ_{max} : 517 μm olarak bilinmektedir (Şekil1.2) . En önemli kullanım alanı tekstil kumaş boyaması ve kağıt endüstrisinde kapak kağıdı üretimidir. Örneğin üretilen bir ton kağıt başına yaklaşık 0,8-1,0 kg BY tüketilir. Bununla beraber bu sektörlerde uygulanan boyaların yaklaşık %30'unun ürüne geçmeden kaldığı ve atık suya karıştığı tahmin edilmektedir (Kismir & Aroguz, 2011; Nandi & Patel, 2017).

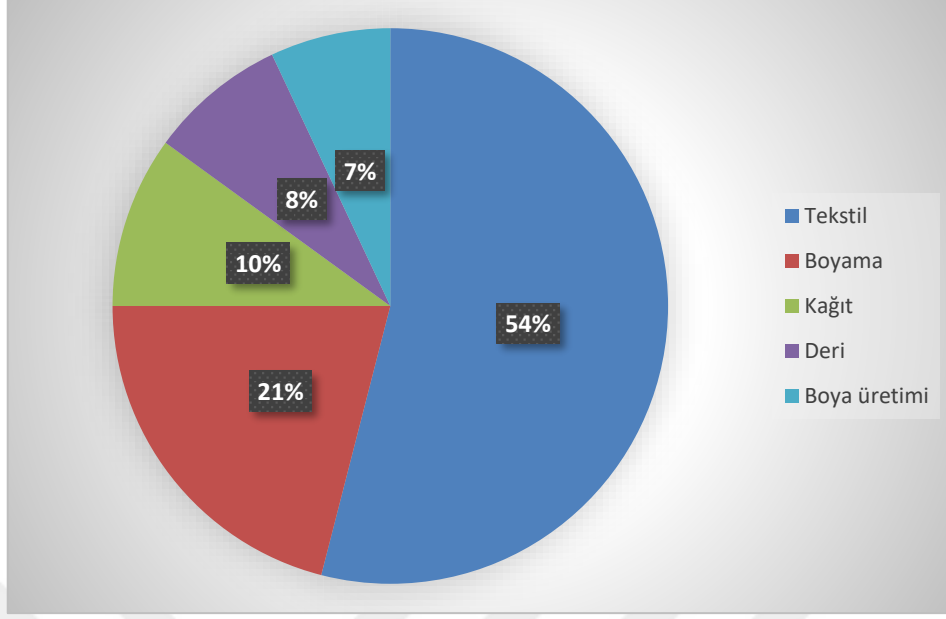
Endüstride yaygın bir şekilde kullanılan BY'nin cilde veya göze temas etmesi ya da yutulması durumunda solunum yolu hastalıklarına neden olmasının yanı sıra toksik, mutajenik hatta kansorejen etkiye sahip olduğu literatürde belirtilmektedir. Çevresel olarak diğer canlı gruplarını da etkilemektedir. Özellikle su içerisindeki canlı yaşamı tehdit etmektedir. Bu sebeplerden dolayı atık sulardan BY'nin uzaklaştırılması önem arz etmektedir (Dahlan vd., 2019; Kismir & Aroguz, 2011; Kong vd., 2016).



Şekil 1.2. BY boyasının kimyasal yapısı

1.3. Sulardan Boya Uzaklaştırmada Kullanılan Yöntemler

Boyalara olan talep, dünya çapında boya endüstrilerinin yoğun bir şekilde gelişmesine neden olmaktadır. Boyaların küresel pazar büyüklüğü 2021'de yaklaşık 36,4 milyar ABD Dolarıdır ve yıllık büyüme oranının 2022-2030 arasında artması beklenmektedir. Her yıl yaklaşık 100.000 ton ticari olarak erişilebilir boyadan 700.000 ton çeşitli renklendiricinin üretildiği tahmin edilmektedir (Katheresan vd., 2018; Suresh vd., 2023). Şekil 1.3'te su kaynaklarına karışan boyaların sektörel dağılımı verilmiştir



Şekil 1.3. Boya içeren atıksuların sektörel dağılımı (Katheresan vd., 2018; Suresh vd., 2023)

Boyalı atık suların çevre ve insan sağlığı açısından meydana getirdikleri sorunlardan dolayı arıtılması önem arz etmektedir. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için çeşitli arıtma yöntemleri vardır. Bunlar; genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri olarak sınıflandırılabilirler. Yüksek maliyet ve bertaraf sorunları nedeniyle, boyalı atık sularının arıtılmasına yönelik geleneksel yöntemlerin çoğu tekstil ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak uygulanmamaktadır. Bu yöntemler arasından adsorpsiyon, özellikle iyi tasarlanmış sorpsiyon prosesleri için düşük maliyetli ve arıtılan atık suların yüksek kalitesi nedeniyle tercih edilmektedir (Adegoke & Bello, 2015; Qadeer, 2007).

Atık sulardan boya giderimi ile ilgili çalışmalar son yıllarda büyük ilgi görmüş ve bu konuda çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Tablo 1.1, Tablo 1.2 ve Tablo 1.3'de sulardan boya giderimi ile ilgili kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları listelenmiştir (Katheresan vd., 2018; Mashkoor & Nasar, 2020; Suresh vd., 2023).

Tablo 1.1. Fiziksel boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018; Mashkoo & Nasar, 2020; Suresh vd., 2023).

Fiziksel Yöntemler	Uygulama Tanımı	Avantajları	Dezavantajları
Adsorpsiyon	Boya moleküllerini adsorbe etmek için yüksek adsorpsiyon kapasiteli malzemelerden üretilen adsorbanlar vasıtası ile sulu çözeltiden boya giderimi sağlar.	Çok çeşitli boyalar için genelde yüksek boya giderimi sağlamakla beraber kullanılan adsorbanın yenilenebilir olması büyük avantaj sağlamaktadır.	Bazı yapay adsorbanlar maliyetli olabilir.
Pıhtılaşma	Flokülasyona neden olan ajanlar, boya partiküllerinin bir araya toplandığı boya atık sularına eklenir. Toparlanan boya kümeleri daha sonra filtreleme yoluyla giderilir.	Ucuz olması, dispers, kükürt ve tekne boyası atık suları için uygun olması açısından avantajlıdır.	Büyük miktarlarda konsantre çamur oluşumu ve kimyasal kullanılması açısından belirli pH değerlerine bağımlı olması.
İyon değişimi	Boya atık suyundan gelen iyonların sabit bir katı yüzeye bağlı benzer iyonlarla yer değiştirdiği tersinir bir işlemdir.	Yüksek kalitede su üretir. Ayrıca zamandan tasarruf sağlar.	Sınırlı sayıda boyaya karşı etkili olması, pH'a karşı hassas olması ve pahalı olması.
Membran filtrasyonu	Boyalı atık su, özel bir membrandan geçirilerek boya sudan ayrılır.	Suyun geri kazanılması ve tekrar kullanılması için etkilidir.	İlk yatırım maliyetinin yüksek olması, membranın kolay kirlenmesi ve konsantre çamur birikimi.
Ters osmoz	Suya basınç uygulanarak bir membran vasıtasıyla boyayı sudan ayırma yöntemidir.	Çeşitli boyaların rengini gidermede etkilidir. Temiz ve saf su üretir.	Pahalı, yüksek basınç gerektirir ve sık sık membran tıkanması.

Tablo 1.2. Kimyasal boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018; Mashkoor & Nasar, 2020; Suresh vd., 2023)

Kimyasal Yöntemler	Uygulama Tanımı	Avantajları	Dezavantajları
Oksidasyon	Atık sulardan boya arıtmak için oksitleyici maddeler kullanarak, boya moleküllerini karbondioksit ve suya ayırır. Katalizör kullanımı işlemi daha da geliştirebilir.	Boyaların tamamen bozunmasını sağlar ve reaksiyon süresi kısadır.	Etkili uzaklaştırma için katalizör gerektirir ve pahalıdır.
Ozonlama	Oksijenden üretilen ozon, atık sulardan boya arıtımı için kullanılır.	Çamur oluşumu olmadan gaz halinde salınıp atık su hacmini değiştirmez. Hızlı ve etkili bir yöntemdir.	Son derece kısa bir yarı ömre sahiptir. Toksik yan ürünler üretir ve pahalıdır.
Fenton reaksiyonu	Atık sulardan boya arıtımı için Fenton reaktifi (katalizör ve hidrojen peroksit karışımı) kullanılır.	Çözünür ve çözünmez boyalar için oldukça uygun boya giderme yöntemidir. Katı içerikli boya atık suları için uygundur.	Uzun reaksiyon süresi ve düşük pH gerekmektedir. Ayrıca fazla çamur oluşumu vardır.
Elektrokimyasal	Boya moleküllerini sudan ayırmak için elektro-pıhtılaşma veya çözünmeyen anotlar kullanılır.	Kimyasallar tüketilmez ve çamur birikmez. Çözünür ve çözünmez boyaların giderimini sağlar.	Bakım ve elektrik maliyeti yüksektir. Çamur oluşumundan dolayı kirlilik oluşturur.

Tablo 1.3. Biyolojik boya giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Katheresan vd., 2018; Mashkoor & Nasar, 2020; Suresh vd., 2023)

Biyolojik Yöntemler	Uygulama Tanımı	Avantajları	Dezavantajları
Aerobik-anaerobik	Mikroorganizmaların enzimleri tarafından hazırlanan çamurlar karmaşık boya moleküllerini parçalar.	Uygun maliyetli, çevre dostu ve çeşitli boya türlerinin rengini oldukça giderebilir.	Tüm boya parçacıklarını tamamen ortadan kaldırmaz. Geniş arazi alanı gerektirir ve uzun zaman alır. Ayrıca yan ürün olarak metan ve hidrojen sülfür oluşturur.
Enzimatik bozulması	Ekstrakte edilmiş enzim boya moleküllerini parçalar.	Toksik olmayan enzimleri kullanarak boyaları parçalama yeteneğine sahiptir. Düşük maliyet ve yüksek verim sağlar.	Sıcaklık, pH gibi ortam özelliklerindeki değişiklikler enzim etkisini azaltmaktadır.

Boya giderim yöntemlerinden adsorpsiyon, basit uygulanabilirlik, yüksek uzaklaştırma verimliliği ve ekonomik olması gibi faydaları nedeni ile boyaların sudan uzaklaştırılması için en avantajlı yöntemlerden biridir. Ayrıca, adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorbanın arıtılmış sudan geri kazanılması ve kullanılması mümkündür (Suresh vd., 2023).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, bir maddenin iki faz (sıvı-katı veya gaz-katı) arasındaki arayüzeyde birikmesini ifade eder. Arayüzeyde biriken maddeye adsorbent, adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban denir. Adsorpsiyon verimli ve ucuz bir atık su arıtma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile diğer boya giderme yöntemlerine kıyasla daha yüksek kalitede arıtılmış su elde edilmektedir. Ayrıca bazı durumlarda adsorbanlar desorpsiyon yoluyla geri dönüştürülüp yeniden kullanılabilir. Adsorpsiyon tekniğinin en büyük avantajı ise yöntemin zararlı madde oluşumuna neden olmamasıdır. Ancak yüksek maliyetli adsorbanlar, adsorpsiyon tekniğini kısıtlamakta olup daha etkili ve düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesi tekniğin yaygın kullanımı için önem arz etmektedir (Katheresan vd., 2018; Mashkoo & Nasar, 2020). Atık suların boyalardan arıtılması sürecinde adsorbanların verimliliğini önemli ölçüde etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bunlar adsorban dozu, temas süresi, boya konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametrelerdir. Bu parametrelerin optimizasyonu, adsorbanın boya giderim verimini artırmaktadır.

Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere ikiye ayrılabilir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın molekülleri veya iyonları ile adsorban yüzeyi arasında güçlü kimyasal bağların oluşması ile karakterize edilir. Kimyasal adsorpsiyonda iyonik veya kovalent gibi güçlü bağlar bulunur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon desorpsiyona uygun değildir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbanın arasındaki zayıf Van der Waals bağları gibi kuvvetler ile karakterize edilir ve bu nedenle çoğu durumda geri dönüşümlüdür. Ayrıca adsorpsiyonu kontrol eden ana kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimi gibi kuvvetlerdir. Diğer atık su arıtım yöntemlerinden daha etkin uygulanabilirliği ile sulardan belirli kimyasal kirletici sınıflarını uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 1.4'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar listelenmiştir (Tan & Hameed, 2017; Yagub vd., 2014).

Tablo 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar
(Tan & Hameed, 2017; Yagub vd., 2014)

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Van der Waals gibi zayıf çekim kuvvetleri vardır.	Kovalent ve iyonik bağlar gibi kuvvetli bağlar vardır.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Aktivasyon enerjisi gerekmez.	Aktivasyon enerjisi gerekir.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Çok tabakalıdır.	Tek tabakalıdır.

1.4.1. Kullanılan adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminin verimli yürütülmesi için adsorban ve adsorbentın etkileşimi çok önemlidir. Bundan dolayı kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için uygun adsorbana ihtiyaç vardır. Adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal adsorbanlara, selüloz, kitosan, ağaç kabukları, sert meyve kabukları, zeolit ve kil örnek olarak verilebilir. Yapay adsorbanların en önemlisi ve tercih edileni aktif karbondur. Ayrıca aktif alümina, uçucu kül, reçineler ve silikajel yapay adsorbanlara örnek olarak verilebilir. Yapay adsorbanların en önemli avantajı istenilen özelliklere göre üretilebilmeleridir. Doğal adsorbanlara karşı dezavantajı ise pahalı olmalarıdır. Az maliyetli ve işlem kolaylığı açısından doğal adsorbanlar daha fazla tercih edilmektedirler (Yagub vd., 2014).

Tarımsal atıklar, ağaç kabuğu ve talaş gibi orman endüstrilerinden elde edilen materyaller sulu çözeltilerden boya giderimi için adsorban olarak kullanılmaktadır. Tarımsal yan ürünler, atık olarak dünya çapında büyük miktarlarda mevcuttur. Bu malzemelerin dünya ekonomisine kazandırılması önem arz etmektedir. Fizikokimyasal özellikleri ve çevre dostu olmaları sebebiyle adsorpsiyon çalışmalarında da son yıllarda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin sert meyve kabukları, tahıl atıkları, çekirdek posaları, meyve- sebze atıkları adsorban olarak kullanılmaktadır. (Dahlan vd., 2019; Salleh vd., 2011; Yagub vd., 2014).

Zeolitler, doğal veya sentetik hidratlı mikro gözenekli alüminosilikatlardır. Doğal ve sentetik zeolitler şeklinde ikiye ayrılmaktadırlar. Doğal zeolitler, çeşitli uygulamalar için uygun adsorbanları üretmek üzere kolayca değiştirilebilen, düşük maliyetli, toksik olmayan ve çevre dostu adsorbanlardır. Örneğin, klinoptilolit bolluk, gözeneklilik, kararlılık ve iyon değiştirme özellikleri nedeniyle su arıtma alanında en çok kullanılan doğal zeolittir. Zeolitlerin yaklaşık 40 doğal türü bulunmaktadır. Laboratuvarda sentezlenip adsorpsiyon uygulamaları için uygun özelliklerle üretilmesi sağlanır (Inglezakis vd., 2023; Julinová vd., 2022; Krstić, 2021).

Kil minerallerinin paligorskit, illit ve klorit gibi yaygın bilinen çeşitleri vardır. Bol, çevre dostu ve ucuz doğal adsorbanlardır. Doğal kil bazı adsorbanların ekonomik, güvenli, toksik olmayan, kararlı ve adsorpsiyonda verimli olma gibi avantajları yaygın olarak bilinmektedir. Ayrıca killer, geniş bir spesifik yüzey alanına, kimyasal kararlılığa, çift katmanlı yapıya ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip oldukları için yaygın kullanılan adsorbanlardandır. Kilin yüzeyinde pozitif yüklerin varlığı, negatif yüklü iyonları adsorbe etme konusunda daha başarılı kılabilir (Ayalew, 2023; Zhang vd., 2023).

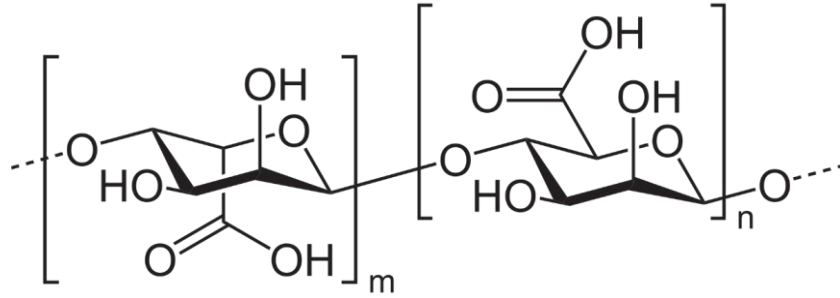
Aktif karbon yüksek karbon içeren adsorban olarak, hindistan cevizi kabukları, kömür, odun, turba ve diğer karbon bazı kaynaklardan üretilir. Boyutlarına (granül, toz ve pelet) ve önemli ölçüde gelişmiş gözenek yapılarına (mikro, mezo, makro) göre sınıflandırılırlar. Aktif karbon, tekstil, şeker, deri, ilaç ve petrol endüstrilerini içeren endüstriyel atık suları arıtma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Karboksil, karbonil ve kinonlar gibi çeşitli fonksiyonel grupları atık sudan kirletici maddeleri adsorbe etmekte etkili olmaktadır. Günümüzde aktif karbon, kirleticileri gidermek için yüksek verimlidir fakat aktivasyon, modifikasyon sürecinde ve kullanılan reaktif maliyeti açısından dezavantajlı konuma gelmektedir. (Bian vd., 2015; Raninga vd., 2023).

Aktif karbon, killer ve tarımsal atıklar gibi adsorbanların yanı sıra polimerik malzemelerden türetilen adsorbanlar da atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Polimerik adsorbanlar, yüksek mekanik mukavemete ve eşit gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Polimerik adsorbanlar doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilirler. Diğer adsorbanlar gibi doğal polimerler de ağır metalleri, boyaları, gazları ve çeşitli kirleticileri adsorbe etmek için kullanılmaktadır. Kitosan, aljinat, ksantan gam, selüloz ve lignin suların arıtılması için kullanıldığı bilinen doğal polimerlerdir. Biyoyumurluk, biyolojik olarak parçalanabilir olmaları önemli avantaj sağlamaktadır. Doğal polimerik adsorbanlar dışında sentetik polimerlerden üretilmiş adsorbanlar da atık sulardan boya ve ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Aliyu vd., 2022; Torkaman vd., 2021).

1.1.1.1 Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar

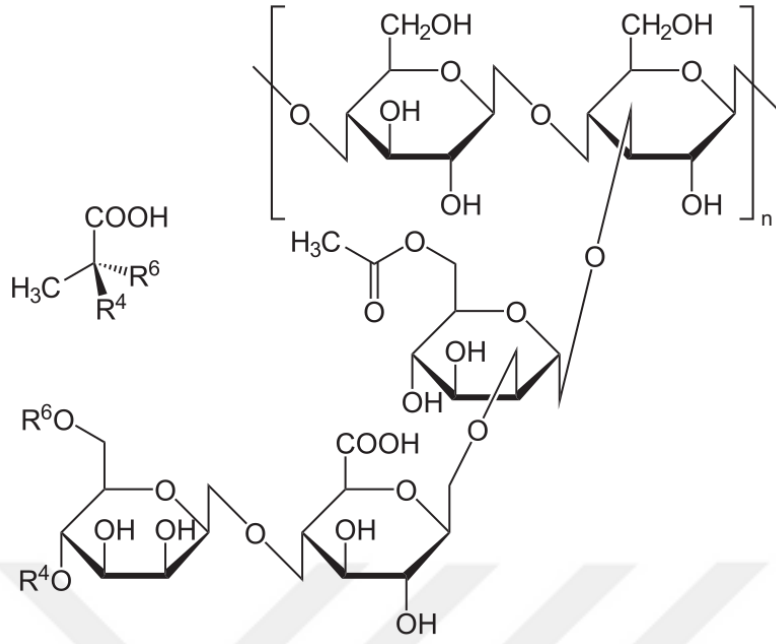
Aljinat: Son zamanlarda hidrofilik, düşük maliyetli, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir doğal adsorbanlara ilgi artmaktadır. Yaygın olarak kullanılan doğal biyopolimerlerden birisi de aljinattır. Doğal bir polisakkarit olan aljinat, toksik olmaması, biyoyumurluğu ve biyobozunurluğu nedeniyle tıp, gıda, paketlenme ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılır ve kahverengi deniz yosunundan elde edilir. Aljinat fazla miktarda hidroksil ve karboksil grubu içerir ve bu nedenle metallerin ve boyaların adsorpsiyonu için bol miktarda bağlanma yeri sağlar. Aljinatın dezavantajı olarak mekanik mukavemeti ve ısı direnci nispeten zayıf olması sebebiyle bazı uygulamalarda kısıtlamalara neden olmaktadır. Farklı türlerden elde edilen aljinat farklı yapılara sahiptir. Farklılıkların polisakkaritin değişen zincir uzunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Polisakkaritlerin kimyasal yapısı genel olarak, monosakkarit bileşimi, monosakkarit dizisi, glikosidik bağların konfigürasyonu, glikosidik

bağların konumu, çözünürlüğü ve reolojik özellikleri ile tanımlanır. Sodyum aljinat, iki konformasyonel izomer yapısından oluşur. Bunlar β -d-mannuronik asit (M) ve α -l-guluronik asit (G)'dir. M ve G, 1-4 glikosidik bağ yoluyla homojen veya heterojen bir şekilde aljinata bağlanır, böylece polimer zinciri içinde doğrusal dimerler oluşturur. Aljinatın kimyasal yapısı Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Guo vd., 2020; Wen vd., 2022).



Şekil 1.4. Aljinatın kimyasal yapısı

Ksantan gam: Ksantan gam, endüstriyel ölçekte üretilen ilk doğal biyopolimerdir. Ksantan gam biyoyoumlu, biyobozur, bol miktarda bulunması ve çevre dostu olması gibi özellikleri nedeniyle ağır metal ve boyaların atık sudan uzaklaştırılması çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ksantan gam sıklıkla gıda endüstrisinde koyulaştırıcı ve süspansiyon/emülsiyon dengeleyici ajan olarak kullanılır. Ksantan gam renksiz, tatsız, kokusuz ve pürüzsüz bir dokuya sahip olmakla birlikte çeşitli endüstriyel uygulamalarda berrak, zayıf jel benzeri bir sıvıya dönüştürülebilir. Ksantan gam düşük konsantrasyonlarda bile yüksek viskoziteli çözeltiler meydana getirir ve hem soğuk hem de sıcak suda yüksek çözünürlük gösterir. Kimyasal formülü $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ olan ksantan gam 1960 yılında Allene Rosalind Jeanes ve araştırma ekibi tarafından keşfedilmiştir. Ksantan gam glikoz, mannoz ve glukuronik asidin tekrarlanan pentasakkarit birimlerinin uzun bir zincirinden oluşan bir heteropolisakkarittir. Molekülün ana zinciri, 1,4-bağlı β -D-glukozdan oluşan lineer bir omurgaya dayanmaktadır. Bunun yanında trisakkarit yan zincir glikoz birimine bağlı 2-D mannoz birimi arasında 1-D glukuronik asit birimi içerir. Şekil 1.5'te ksantan gamın kimyasal yapısı gösterilmektedir (Bhat vd., 2022; Habibi & Khosravi-Darani, 2017).



Şekil 1.5. Ksantan gam kimyasal yapısı

Ceviz kabuğu: Tarımsal atık bazlı adsorbanlar, su arıtma endüstrisinde özellikle adsorpsiyon alanında artan bir ilgi görmektedir. Bu malzemeler eşsiz fizikokimyasal özellikleri ve organik bileşiklerden ağır metal iyonlarına kadar çok çeşitli bileşenlere karşı yüksek afiniteleri nedeniyle yeni nesil adsorbanlar olarak geniş çapta araştırma konusu olmuştur. Farklı tarımsal atık bazlı adsorbanlar arasında ceviz kabuğunun kimyasal bileşimi, sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması için büyük bir potansiyel sergilemektedir. Ceviz kabuğu katyonlar için yüksek ve anyonlar için düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ceviz Anadolu'da yaygın olarak yetiştirilen meyve türlerinden biridir ve Türkiye'de yıllık 172,5 bin ton ceviz üretilmektedir. Ceviz, dünya çapında 3,7 milyon tonun üzerinde üretimi ile badem ve fıındıktan sonra gelen sert kabuklu meyve olarak bilinir. Meyvenin toplam ağırlığının %67'sini kabuk kısmı oluşturur. Kabuğunun içeriği selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Ceviz kabuğu bol miktarda lif ve lignin yapıları ile karboksil, hidroksil vb. bazı fonksiyonel grupları içerir. (Albatrni vd., 2022; Çelekli vd., 2012; Liu vd., 2019).

1.5. Literatür Özeti

Irvan Dahlan ve arkadaşları pirinç kabuğundan hazırlanan manyetik adsorbanı (MRHA) ile brilliant yeşili (BY) boyasını sulu bir ortamdan uzaklaştırmak için kullanmışlardır. MRHA adsorbanları, 5-400 mg/L'lik farklı başlangıç konsantrasyonlarında, adsorbanların miktarı 0,5-2,3 g, olacak şekilde, 15-120 dk aralığında, 50-300 rpm çalkalama hızında deneyler yapmışlardır. Ortam koşulları olarak pH 3-11 ve sıcaklık 27-60 °C aralığında çalışmışlardır. Optimum koşul olarak 200 mg/L'lik ilk boya konsantrasyonunda, 2 g adsorban miktarında 50 °C - 60 dk ve 150 rpm çalkalama hızında boya giderim yüzdesini %96.65 elde etmişlerdir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile parçacık boyutu dağılımı analiz edilmiş ve sırasıyla 90 ve 900 µm'lik gözenek boyutunu göstermiştir. Ayrıca adsorbanın adsorpsiyon etkinliğinin uygunluğu açısından Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini kullanmışlardır. Temkin izoterm modeli ($R^2=0,811$) değeri ile en uyumlu izoterm modeli olarak bulmuşlardır. BY boyasının etkin bir şekilde giderilebilmesi için BY boya molekülleri ile MRHA adsorbanının yüzeyi arasındaki manyetik karakteri, boya moleküllerini başarılı bir şekilde izole edildiğini gösterilmiştir (Dahlan vd., 2019).

Venkat S. Mane ve arkadaşları çalışmalarında, brillant yeşili (BY) karbonca zengin küspe külü (BFA) üzerine adsorpsiyonu ile ilgilenmişlerdir. BFA, şeker kamışı fabrikalarının küspe yakıtlı kazanlarının baca gazı hattına bağlı partikül toplama ekipmanından elde edilen katı bir atıktır. Başlangıç pH (pH^0), temas süresi, adsorban dozu ve başlangıç konsantrasyonu (C_0) gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini değerlendirmek için BY sulu çözeltisindeki adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir. BY'nin uzaklaştırılması için optimum koşulların pH 3,0, adsorban dozu 3 g/L çözelti ve zaman 5 saat olduğu bulunmuştur. BY'nin BFA üzerinde adsorpsiyonu için denge izotermi Freundlich, Langmuir, Redliche Peterson, Dubnine Radushkevich ve doğrusal olmayan regresyon tekniğini kullanan Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. Redliche Peterson ve Langmuir izotermelerinin adsorpsiyon sürecini en iyi temsil ettiği bulunmuştur. Bunun yanında kinetik parametreler için sözde birinci kinetik model, sözde ikinci kinetik model ve partikül içi difüzyon kinetik modeli uygulamışlardır. Uygulamalar sonucunda korelasyon katsayısı ($R^2=0,999$) ile sözde ikinci dereceden kinetik modelin uygunluğunu görmüşlerdir. BY'nin BFA üzerinde adsorpsiyonu, sıcaklığındaki artıştan pozitif bir şekilde etkilenmiştir. BFA üzerinde BY adsorpsiyonu için entropi (ΔS^0) ve adsorpsiyon ısısındaki (ΔH^0) değişim değerleri pozitiftir. Değişimin negatif değeri Gibbs serbest enerjisinde (ΔG^0) gözlenmiştir, bu durum ise BY'nin BFA üzerinde uygun ve kendiliğinden adsorpsiyonunu göstermiştir (Mane vd., 2007).

Mohammad Asadullah ve arkadaşları brilliant yeşili boyasının sulu çözeltiden giderilmesi için buhar kullanılarak, aktif karbonlar ve jüt çubuklarından hazırlanan odun kömürünün yüzey kimyası, yapısal özellikleri değerlendirilerek karakterize edilmiştir. Özellikleri ve yüzey morfolojisi için maksimum BET yüzey alanı 2304 m²/g olarak elde edilmiştir. Kimyasal aktif karbon (ACC), buharla aktifleştirilmiş karbon (ACS) ve odun kömürü için FTIR spektrumları, jüt çubuklarının piroliz ve buhar aktivasyonunun sonuçlandığını sırasıyla 730 ve 80 m²/g göstermiştir. SEM görüntülerinde gözleendiği gibi ACC'de petek tipi bir karbon yapısı oluşturulmuştur. Yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapısı ve fonksiyonel bolluğu sayesinde grupları, ACC boya moleküllerini, ACS ve odun kömüründen çok daha yüksek verimle adsorbe etmiştir. Ayrıca adsorbaların dengeye ulaşmalarını sırasıyla odun kömürü 10 saatte 52 mg/g, ACS 15 saatte 150 mg/g ve ACC 10 saatte 286 mg/g denge adsorpsiyonuna ulaşmışlardır. En fazla adsorpsiyonu sağlayan ACC adsorbanı için adsorpsiyon izotermi uygulandığında ($R^2=0,994$) ile en iyi uyumu Langmuir izotermi vermiştir. (Asadullah vd., 2010).

Rehab G. El-Sharkawy tarafından yapılan çalışma da gümüş nanopartiküller (AgNP) portakal kabuğunun üzerine sabitlenerek sulu çözeltilerden brilliant yeşili (BY) giderimi için gümüş nano parçacıkların etkinliği oksidatif bozunma tekniği ile incelenmiştir. Adsorban karakterizasyonunu FTIR, XRD ve termogravimetrik analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarını 30 °C, 120 rpm çalkalama hızında, 10 mg adsorban ve 18 ml çözelti içerisinde muamele edilmiştir. Adsorpsiyon verimi 19,87 mg/g olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında ise Langmuir modeli ve Freundlich izoterm modeli uygulanmıştır. R² 0,997 değeri ile Langmuir izoterm modelinin uygunluğunu göstermiştir. Ayrıca kinetik parametreler incelendiğinde sözde ikinci dereceden kinetik modelin, 0.999 lineer regresyon katsayısı ile deneysel verilere daha iyi uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi, termodinamik çalışmalarla endotermik ve kendiliğinden olduğu doğrulanmıştır. Elde edilen veriler üç istatistiksel hata analiz modeli (SSE, ARE ve χ^2) ile incelenmiş ve sonuçlar doğrulanmıştır (El-Sharkawy, 2019).

Liyong Kong ve arkadaşları bu çalışmada, poliüretan köpük malzemeyi kömür ile modifiye edilmiş (C/PUF) tek aşamalı köpürtme teknolojisi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan köpük malzemelerin özelliği Fourier transform kızılötesi (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Brilliant yeşili (BY) sulu ortamdan uzaklaştırılması için deneysel işlemler uygulanmıştır. Optimal koşullar altında kömür içeriği %4, 4 mg/mL C/PUF dozu ve 40 °C'de 200 dakika süre, boyaların yüksek uzaklaştırma verimi (%99.40) olmuştur. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermiyle mükemmel bir korelasyon göstermiştir. Bu çalışma, modifiye edilmiş poliüretan köpük malzemeleri kullanarak BY'yi uzaklaştırmanın basit bir yolunu göstermiştir (Kong vd., 2016).

Kamal Sukla Baidya ve Upendra Kumar yaptıkları çalışmada sodyum hidroksit (NaOH) ile modifiye edilmiş ucuz, kolay bulunabilen bir tarımsal yan ürün olan Areca ceviz kabuğu, brilliant yeşili (BY) boyayı sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için uygulanmıştır. Yüzey özellikleri ve temel Areca ceviz kabuğu bileşimi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağıtıcı röntgen (EDX) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık 298 K, pH 7.0, adsorban dozu 10 g/L, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L'de %97 BY boyasının çıkarılması elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 18.21 mg/g elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi uygunluğu incelendiğinde R² 0,986 değeri ile Langmuir izotermi uygunluğunu göstermiştir. Kinetik parametreler incelendiğinde ise, sözde ikinci dereceden kinetik model 0,999 R² değeri ile ceviz kabuğuyla BY adsorpsiyonunda uygunluğunu göstermiştir. Termodinamik parametrelere bakıldığında entalpi değişim değeri 12.522 değeriyle fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Tüm deneysel sonuçlar ve model analizi dikkate alındığında, sodyum hidroksit ile muamele edilmiş Areca ceviz kabuğunun, düşük maliyetli ve etkili bir biyosorbent olduğu sonucuna varmıştır (Sukla Baidya & Kumar, 2021).

Sachin R. Shirsath ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kinolin katkılı poliakrilikasit (PAA-K) kullanarak sulardan brilliant yeşili boyasının uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Optimum adsorpsiyon parametrelerini sıcaklık 35°C, 30 mg/L boya derişiminde, 1 g adsorban kullanarak ve pH 7 olarak belirlemişlerdir. Sulu çözeltiden boyayı ultrasonik olarak sentezlenmiş hidrojel kullanıldığında %100 oranında uzaklaştırmayı başarmışlardır. Yaptıkları izoterm çalışmalarında adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uyduğunu kinetik çalışmalarda ise sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamışlardır. Sonuç olarak ultrasonik olarak sentezlenmiş PAA-K hidrojelinin geleneksel prosese kıyasla umut verici bir adsorban olduğunu bildirmişlerdir (Shirsath vd., 2013).

Yasemin Kismir ve Ayse Z. Aroguz bu çalışmada, tehlikeli maddelerin uzaklaştırılması için, Saklıkent çamurunun düşük maliyetli adsorban olarak adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Sulu çözeltiden brilliant yeşili boyası incelenmiştir. Saklıkent çamurunun adsorpsiyon özellikleri sıcaklık, ilk boya konsantrasyonu ve temas süresi açısından incelenmiştir. Deneysel adsorpsiyon kapasitesi Saklıkent çamurunun sıcaklığı 25 °C'den 55 °C'ye yükseltilerek 9,2 mg/g'den 9,7 mg/g'ye yükseldiği gözlenmiştir. Saklıkent çamurunun adsorpsiyon kapasitesi, BET yüzey alanı, gözenek hacmi bulunmuş ve kimyasal bileşim, X-ışını floresan spektrometrisi ile analiz edilmiştir. İzoterm çalışmaları ise Langmuir izotermi için korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.979$), Freundlich izotermi için elde edilen değerden ($R^2 = 0.922$) kıyasla daha yüksektir. Bu durumda Langmuir izotermine uygunluğunu göstermiştir. Kinetik parametrelerde ise (>0.99) R^2 değeri ile sözde ikinci dereceden kinetik model uygunluk göstermiştir (Kismir & Aroguz, 2011).

M. Ghaedi ve arkadaşları bu çalışmada meşe palamutu ile hazırlanan aktif karbon adsorbanı brilliant yeşili boyayı sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Hazırlanan adsorban, BET yüzey alanı, FTIR, SEM ve element analizi ile karakterize edilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık, boya adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini gözlemlemek için incelenmiştir. Optimum veriler ise 25 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu için 2 g/100 mL adsorban dozunda 30 dakika içinde elde edilmiştir ve pH 6-10 aralığında sabit kalmıştır. Sulu ortamından 2,11 mg/g adsorban adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorpsiyon sistemi için en iyisi olduğu saptanmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir izotermi uygunluk göstermiştir. Kinetik parametreler incelendiğinde sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu ve kimyasal bir süreç olduğu saptanmıştır. Termodinamik verileri ise endotermik ve sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Mevcut adsorban brilliant yeşili boya gidermenin daha iyi performansı için alternatif bir adsorban olarak düşünülebilir (Ghaedi vd., 2011).

1.6. Çalışmanın Amacı

Günümüzde artan insan nüfusu ve sanayileşme hava, su ve toprak gibi çevreyi oluşturan unsurlardan biri olan su kaynaklarında da kirliliğe sebep olmaktadır. İnsan yaşamı ile birlikte diğer canlı türleri için de tehdit oluşturan sulardaki bu kirliliğin etkili bir şekilde giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, endüstride birçok kullanım alanına sahip toksik ve kanserojen etkileri olduğu bilinen katyonik bir boya olan brilliant yeşilin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması için çevre dostu ve biyouyumlu manyetik biyokompozit adsorban tasarlanmıştır. Manyetik biyokompozit kürelerin hazırlanmasında doğal polimerlerden Aljinat ve Ksantan gam kullanılmıştır. Bunun yanı sıra ekonomik bir değeri olmayan ve tarımsal atık olarak nitelendirilen ceviz kabuğu katkı maddesi olarak biyokompozit hazırlanmasında kullanılmıştır. Farklı oranlarda ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu içeren biyokompozit kürelerin boya giderim etkinliği hesaplanarak bu uygulama için optimum biyokompozitin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu manyetik biyokompozit küreler kullanılarak adsorpsiyonda etkili parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. BÖLÜM

MATERYAL YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

- Aljinat (M_w : 300000-350000 g/mol, ROTH, Almanya)
- Ksantan gam (M_w : 10000 g/mol ROTH, Almanya)
- Ceviz kabuğu 45 μ m (Yerel üreticiden temin edilmiştir.)
- $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- $CaCl_2$ (Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- $FeCl_2$ (Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- NH_3 (%25 d: 0.903 g/cm³ Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- HCl (%37,5, d: 1,19 g/cm³ Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- NaOH (Analitik saflıkta, Merck, Almanya)
- Brillant yeşili (Analitik saflıkta, Merck, Almanya)

2.2. Kullanılan Cihazlar

- Manyetik Karıştırıcı (Mtops MS300HS)
- Ultraviyole Visible Spektrofotometre (UV-VIS), (Thermo Scientific/Genesis 10S)
- 0,00001 g Analitik Terazî, (Precisa XB 220A)
- pH metre, (Mettler Toledo pH-013)
- Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroforometre (FTIR), (Thermo Scientific/ Nicolet IS50),
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), (FEI / Quanta 450 FEG)
- Termogravimetrik Analiz (TGA), (SDT Q600 TA Instrument)
- Çalkalamalı Su Banyosu, (WiseBath)

2.3. Manyetik Aljinat Kürelerin Hazırlanması

10 mL %1,5'lik aljinat (AL) çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti steril enjektör yardımıyla %4 $CaCl_2$ ve %4 $FeCl_3$ içeren 50 mL çözeltiye karıştırma altında damlatıldı. Aljinat küreleri içeren çözelti bir gece buzdolabında bekletildi. 24 saatin sonunda küreler çözelti içinden alınarak deiyonize su ile yıkandı. 15 mL derişik NH_3 çözeltisine yıkanan küreler eklendi ve bu karışıma %8'lik $FeCl_2$ çözeltisinden 2 mL ilave edilerek 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen manyetik küreler nötral pH değerine ulaşıncaya kadar deiyonize su ile yıkandı ve çalışmalarda kullanılmak üzere deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı (Alver vd., 2020).

2.4. Manyetik Aljinat/Ksantan Gam Kürelerin Hazırlanması

10 mL %1,5 aljinat ve %0,25 ksantan gam (KS) içeren çözelti hazırlandı. Bu karışım 10 mL steril enjektöre doldurularak %4 CaCl₂ ve %4 FeCl₃ içeren 50 mL çözeltiye karıştırma altında damlatıldı. Küreleri içeren çözelti bir gece buzdolabında bekletildi. Kürelerin manyetikleştirilmesi Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Elde edilen manyetik küreler nötral pH değerine ulaşıncaya kadar deiyonize su ile yıkandı ve çalışmalarda kullanılmak üzere deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı.

2.5. Manyetik Aljinat/Ceviz Kabuğu Tozu Biyokompozit Kürelerin Hazırlanması

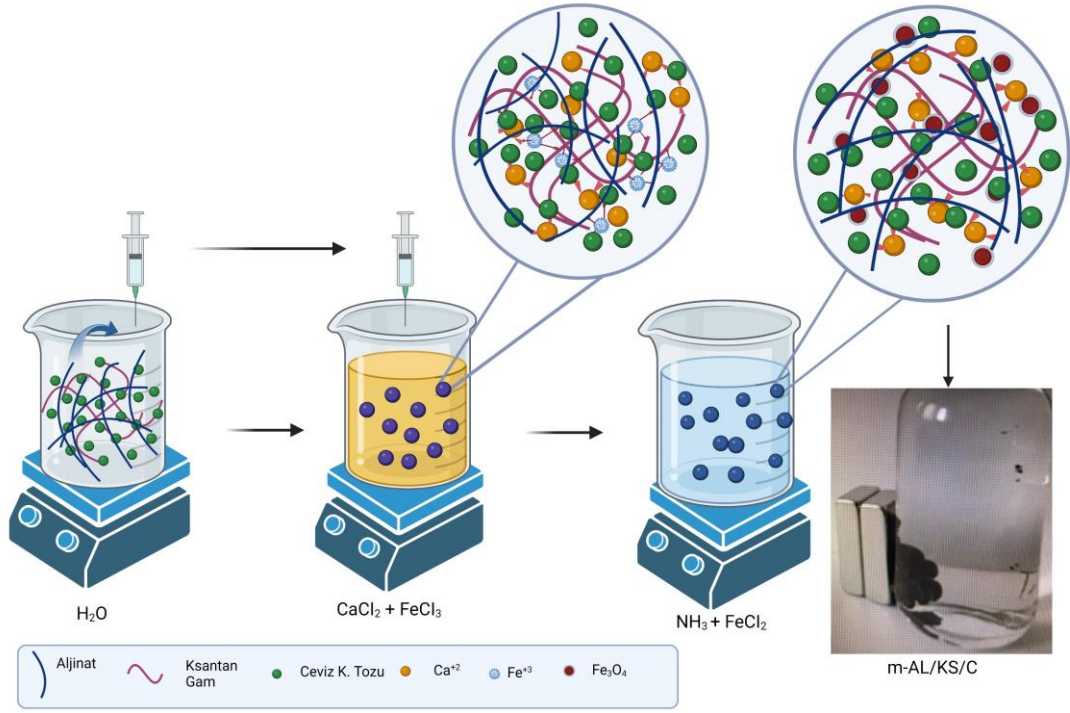
Ceviz kabuğu (C) öğütüldü ve moleküler elekten elenerek 45 mikron elek altı toz 70 °C de 2 saat kurutulduktan sonra çalışmada ceviz kabuğu tozu katkısı olarak kullanıldı. 10 mL %1,5 aljinat ve %0,5 ceviz kabuğu tozu içeren çözelti hazırlandı. Bu karışım 10 mL steril enjektöre doldurularak %4 CaCl₂ ve %4 FeCl₃ içeren 50 mL çözeltiye karıştırma altında damlatıldı. Küreleri içeren çözelti bir gece buzdolabında bekletildi. Kürelerin manyetik hale getirilmesi Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Elde edilen manyetik küreler nötral pH değerine ulaşıncaya kadar deiyonize su ile yıkandı ve çalışmalarda kullanılmak üzere deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı.

2.6. Manyetik Aljinat/Ksantan Gam/Ceviz Kabuğu Tozu Biyokompozit Kürelerin Hazırlanması

10mL %1,5 aljinat, %0,25 ksantan gam ve %0,5 ceviz kabuğu tozu içeren çözelti hazırlandı. Hazırlanan biyokompozit karışım Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi küre haline getirildikten sonra manyetikleştirildi ve yıkanarak deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı (Şekil 2.1).

Manyetik aljinat/ksantan gam/ceviz kabuğu tozu biyokompozit kürelere ksantan gam oranının etkisini araştırmak için 10mL %1,5 aljinat ve %0,5 ceviz kabuğu tozu içeren çözeltiye farklı oranlarda ksantan gam (%0,25-0,75) eklenerek biyokompozit karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımlar Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi küre haline getirildikten sonra manyetikleştirildi ve yıkanarak deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı.

Manyetik aljinat/ksantan gam/ceviz kabuğu tozu biyokompozit kürelere ceviz kabuğu tozu oranının etkisini araştırmak için 10mL %1,5 aljinat ve %0,5 ksantan gam içeren çözeltiye farklı oranlarda ceviz kabuğu tozu (%0,05-1) eklenerek biyokompozit karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımlar Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi küre haline getirildikten sonra manyetikleştirildi ve yıkanarak deiyonize su içerisinde buzdolabında saklandı.



Şekil 2.1. Manyetik biyokompozit kürelerin sentezinin şematik gösterimi

2.7. Manyetik Kürelerin Karakterizasyonu

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında boyanın maksimum adsorbans dalga boyu ve konsantrasyonu UV-VIS spektrometre (Thermo Scientific/Genesis 10S) ile ölçülmüştür. Manyetik biyokompozit kürelerin ve boya adsorplamış kürelerin fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR)-Raman spektroskopisi (Thermo Scientific/ Nicolet IS50), yüzey morfolojisi ise enerji taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI / Quanta 450 FEG) kullanılarak incelenmiştir. Manyetik biyokompozit kürelerin ve boya adsorplamış kürelerin termogravimetrik analizleri SDT Q600 TA Instrument ile, 25-700° sıcaklık aralıklarında, 100 mL N₂ altında 15 °C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirildi.

2.8. Adsorbsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında katyonik özellikteki brilliant yeşili (BY) model boya olarak seçildi 50 mg/L 50 mL boya (doğal pH=4) çözeltisi içerisine süzülen ve üzerindeki fazla suyu alınan 0,5 g manyetik biyokompozit küre eklendi. Küreleri içeren çözelti 20 °C de çalkalamalı su banyosunda 150 rpm'de 120 dakika süre ile çalkalandı. Bu sürenin sonunda bakiye boya derişimi 517 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldü. Aljinat temelli kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu ilavesinin boyanın uzaklaştırılmasına etlisinin yanı sıra adsorbsiyonu etkileyen parametrelerden pH, başlangıç boya derişimi, adsorban dozajı, süre, sıcaklık ve tuz etkisi incelendi. Aksi belirtilmedikçe adsorpsiyon çalışmalarında yukarıda belirtilen parametreler kullanıldı.

Manyetik biyokompozit küreler tarafından adsorplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve boya giderim yüzdeleri (%R) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

Adsorpsiyon kapasitesi;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Boya giderimi yüzdesi (%R);

$$= ((C_0 - C_e) / C_0) 100 \quad (2.2)$$

q_e : Denge anında birim adsorban üzerine tutunan adsorbent miktarı (mg/g)

C_0 : Adsorpsiyon öncesi boya konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası boya konsantrasyonu (mg/L)

m : Adsorban miktarı (g)

V : Çözelti hacmi (L)

2.8.1. Manyetik aljinat kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozunun ilavesi

Aljinat temelli manyetik biyokompozit küreler ile sulu çözeltilerden BY'nin uzaklaştırılmasına ksantan gam etkisini araştırmak için %0,25 oranında KS, ceviz kabuğu tozunun etkisini araştırmak için ise %1,5 aljinat çözeltisine %0,5 oranında ceviz kabuğu tozu ilave edilerek manyetik biyo kompozit küreler hazırlandı. Ayrıca her ikisinin katkısının etkisini araştırmak için %1,5 lik aljinat çözeltisine yukarıda belirtilen oranlarda KS ve C ilavesi yapılarak manyetik biyokompozit küreler hazırlandı ve Bölüm 2.8'de belirtildiği gibi adsorpsiyon çalışmaları yapılarak çözeltilerdeki kalan boya derişimi hesaplanıp uzaklaştırma etkinlikleri araştırıldı.

2.8.2. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam ve ceviz kabuğu tozunun ilavesi

Sulu çözeltilerden BY'nin uzaklaştırılmasında aljinat temelli manyetik biyokompozit kürelere ksantan gam ilavesinin etkisini araştırmak için %1,5'lik aljinat çözeltisine ceviz kabuğu tozu %0,5 oranında sabit tutulup %0,25, 0,5 ve 0,75 olacak şekilde KS eklenerek manyetik biyokompozit küreler hazırlandı. C etkisini araştırmak için ise KS %0,5 oranında sabit tutularak %0,05;0,10;0,25;0,50 ve 1 oranlarında ceviz kabuğu tozu eklenerek manyetik biyokompozit küreler hazırlandı. Bölüm 2.8'de belirtildiği gibi adsorpsiyon çalışmaları yapılarak çözeltilerdeki kalan boya derişimi hesaplanıp uzaklaştırma etkinlikleri araştırıldı.

2.9. Adsorpsiyona Etkili Parametreler

Adsorpsiyona etkili parametrelerin araştırılmasında %1,5AL-%0,5KS-%1C oranında hazırlanan manyetik biyokompozit küreler kullanıldı. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan

sonra bakiye boya derişimleri UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldü. Adsorpsiyon kapasitesi ve boya giderim yüzdeleri hesaplandı.

2.9.1. pH etkisi

Manyetik biyokompozit küreler ile BY'nin uzaklaştırılmasına pH'ın etkisini araştırmak için model boya çözeltilerinin pH'ı 4-9 aralığında hazırlanarak Bölüm 2.8'de belirtildiği gibi adsorbsiyon çalışmalarında kullanıldı. Boya çözeltilerinin pH'ı HCl ve NaOH kullanılarak ayarlandı.

2.9.2. Tuz etkisi

Manyetik biyokomkozit küreler ile BY'nin uzaklaştırılmasına ortamdaki NaCl miktarının etkisini araştırmak için model boya çözeltisine %0,0 ile %2,5 arasında değişen oranlarda tuz ilave edildi. Çözelti pH'ı 8 yapılarak Bölüm 2.8'de belirtilen şartlarda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

2.9.3. Adsorban dozajının etkisi

Model boya çözeltisinin uzaklaştırılmasına adsorban miktarının etkisini araştırmak için çözelti ortamına 0,1 g-1.5 g arasında değişen miktarlarda manyetik biyokompozit küreler eklendi. Adsorpsiyon çalışmalarında pH ı 8'e ayarlanan 50mL 200mg/L boya çözeltilerine belirtilen oranlarda küre eklenerek 150 rpm de 120 dakika süre ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi.

2.9.4. BY'nin derişim etkisi

0,5 g adsorban pH ı 8 olan 50 mL 25mg/L-600mg/L derişim aralığında hazırlanan model boya çözeltilerine eklenerek 120 dakika ve 150 rpm de adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Farklı derişimlerde manyetik biyokompozit kürelerin uzaklaştırma etkinlikleri bakiye boya derişimleri kullanılarak belirlendi.

2.9.5. Süre ve sıcaklığın etkisi

Manyetik biyokompozit kürelerin sulu çözeltilerden BY'yi uzaklaştırmasına sürenin ve sıcaklığın etkisi bir arada çalışıldı. pH 8 olan boya çözeltilerine Bölüm 2.8'deki parametreler kullanılarak adsorpsiyon işlemi uygulandı. Üç farklı sıcaklık değerlerinde (20-30-40 °C) 150 dakikaya kadar adsorpsiyon işlemine devam edildi. Adsorpsiyonun dengeye gelip gelmediğini belirlemek için model boya çözeltilerindeki kalan boya derişimleri belirli aralıklarda Uv-vis spektrofotometre ile belirlendi.

2.10. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, değişen başlangıç boya konsantrasyonlarına (25-600 mg/L) sahip 50 mL model boya çözeltisi içeren erlenmeyerde 0,5 g manyetik biyokompozit eklenerek gerçekleştirildi. 20-40 °C sıcaklık aralığında 150 rpm de dengeye ulaşıncaya dek çalkalandı.

Adsorpsiyon işlemi dengeye geldikten sonra bakiye boya derişimleri belirlendi. Manyetik biyokompozit küreler tarafından adsorbe edilen boya miktarları, eşitlik (2.1) kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon dengesi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirildi.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon dengesini ifade eder. Sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbent konsantrasyonu (C_e) ile, adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q_e) arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır (El Qada vd., 2006).

2.10.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi 1916 yılında Irving Langmuir tarafından belirli bir yüzeyin fiziksel adsorpsiyon yoluyla belirli sayıda tutunabileceği eşdeğer bölgeye sahip olduğunu varsaymıştır. Ayrıca homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Bu modele göre adsorpsiyon, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadan homojen yüzeyde gerçekleşir (Benhouria vd., 2015; Langmuir, 1918). Langmuir izotermi başlangıçta gaz-katı etkileşimi için geliştirilmiştir ancak sıvı-katı etkileşimi gibi çeşitli adsorbanlar için de kullanılır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbent başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi adsorplanacak moleküller için eşittir. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Ayrıca yüzeyde adsorplanmış adsorbent miktarı desorpsiyon hızı ile doğru orantılıdır (Elmorsi, 2011; Kayacan, 2007).

Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.3)$$

Denklemin doğrusal ifadesi de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4)$$

q_e = Birim adsorbanın adsorpladığı adsorbent miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e = Adsorplanan maddenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)

K_L = Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği bir doğru teşkil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modele uygunluğuna işaret eder. q_m ve K_L sırasıyla doğrunun eğim ve kesim noktasından tayin edilebilir.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan 'R_L' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Deng vd., 2011; Hall vd., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.C_0} \quad (2.5)$$

Buradaki C₀ (mg/L) sulu çözeltilde adsorbent başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. K_L (L/mg) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbent ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için aşağıdaki olasılıklar söz konusudur (Deng vd., 2011; Hall vd., 1966):

- 0 < R_L < 1 durumunda adsorpsiyon için uygundur.
- R_L > 1 durumunda adsorpsiyon için uygun değildir.
- R_L = 1 durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.
- R_L = 0 durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir.

2.10.2. Freundlich izoterm model

Langmuir izoterminin aksine, bu ampirik model heterojen bölgelerde çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılabilir. Adsorban yüzeyinde heterojen adsorpsiyon gerçekleşmesi, ısı dağılımının üniform olmadığını varsayar. Bu nedenle, adsorpsiyon merkezleri önce daha fazla enerjiye sahip molekülleri daha sonra az enerjiye sahip molekülleri adsorbe eder. q_e'nin basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich modeline göre aşağıdaki gibi verilir (Debnath & Das, 2023; Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Burada K_f (mg/g¹) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili ampirik bir parametredir ve adsorbent ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_f'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirleri ile etkileşiminin yüksek olduğunun göstergesidir. n değeri uygun adsorpsiyon işlemi için adsorbanın heterojenliği ile değişim gösterir. 1/n değeri 0 < 1/n < 1 arasında olduğunda, uygun adsorpsiyonu gösterir. Ayrıca, n değeri 0'a ne kadar yakınsa, yüzey doğası gereği daha heterojen olabilir. Yine değer n < 1 ise adsorpsiyonun kimyasal, n > 1 ise fiziksel olduğunu ifade eder. (Bonetto vd., 2015; Boorboor vd., 2019).

Freundlich modelin eğrisel eşitliği tekrar düzenlenip doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki yeni formül elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.7)$$

Burada;

q_e : Denge de birim adsorbent başına adsorplanani madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge anında adsorplanan maddenin çözeltildeki denge derişimi (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Heterojenlik faktörüdür

$\ln C_e - \ln q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder. K_f ve $1/n$ doğrunun kesim noktasından ve eğimden bulunabilir (Dada vd., 2012; Debnath & Das, 2023).

2.10.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izotermi, adsorbent-adsorban etkileşimlerini ortaya çıkaran bir faktör içerir. Konsantrasyonların son derece düşük ve büyük değerini göz ardı eden model, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının logaritmik olmaktan ziyade lineer olarak azalacağını varsayar (Foo & Hameed, 2010; Singh vd., 2016). Temkin izoterm modeli Eşitlik 2.8'deki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.8)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.9)$$

Burada;

b = Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti, (j/mol)

K_T = Temkin izoterm sabiti, (L/g)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge anında adsorplanan maddenin çözeltildeki denge derişimi (mg/L)

Temkin izoterm modeli q_e 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek doğru denklemini elde edilir. Eğim ve kesim noktasından B ve K_T değerleri hesaplanır (Güneş, 2021; Singh vd., 2016).

2.10.4. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli genellikle adsorbent molekülünün adsorban yüzeyine fiziksel mi yoksa kimyasal olarak mı tutunduğu hakkında bilgi almak için kullanılır (Dubinin, 1947; Tatarchuk vd., 2020). Bu izoterm;

$$q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (2.10)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının doğrusal şekli aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (2.11)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, BD (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve \mathcal{E} ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelini ifade eder (Hasany & Chaudhary, 1996; Rai vd., 2015) ve aşağıdaki Eşitlik 2.12 ile tamamlanır.

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{1}{C_e} + 1\right) \quad (2.12)$$

Burada;

R gaz sabiti (J/mol K),

T sıcaklık (K) olarak belirtilir.

\mathcal{E}^2 ye karşı $\ln q_e$ grafiğinden q_m ve BD katsayıları hesaplanabilir. BD (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızı sağlar. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri Eşitlik 2.13 ile hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2BD}} \quad (2.13)$$

E'nin değeri 8 - 16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi olduğunu gösterir. Bu değer 8 kJ/mol'den küçük ise adsorpsiyonun fiziksel 16 kJ/mol'den büyükse kimyasal olduğunu gösterir (Rai vd., 2015; Tunali & Akar, 2006).

2.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, pH=8 de 50 mL 50 mg/L model boya çözeltisi ve 0,5 g manyetik biyokompozit içeren erlenmeyerler ile gerçekleştirildi. 20-40°C sıcaklık aralığında 150 rpm'de manyetik olarak karıştırıldı. Numuneler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında alındı ve kalıntı boya konsantrasyonları için analiz edildi. Kinetik veriler sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edildi.

Adsorbent adsorplanma hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik model eşitliği, özellikle su arıtmada kullanılan kesikli sistemlerin optimum işletme koşullarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. Adsorpsiyon hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesiyle, başlangıç adsorbent derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri değerlendirilebilmektedir (W.Li vd., 2008; Özcan vd., 2009; Rao vd., 2009).

2.11.1. Sözde birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren modeli olarak tanınan ve sözde birinci dereceden model olarak adlandırılan kinetik model, temas süresinin etkisi altındaki sorpsiyon kinetiğini açıklar. Lagergren'nin sözde birinci dereceden kinetik modeli, adsorpsiyon için geçen süre ile çözeltide kalan ve adsorban üzerine tutunan adsorbent derişimleri arasında bir ilişki olduğunu vurgular. Katı yüzeyin farklı konsantrasyonlarda doyurulmasıyla zaman arasında orantılı bir değişim olduğu görülür. Sözde birinci dereceden kinetik model eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.14)$$

Burada;

q_t : Herhangi bir zamanda adsorban üzerindeki bulunan adsorbent miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece kinetik hız sabiti (dak⁻¹)'dir.

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k_1 sabitini y eksenini kestiği nokta ise $\ln q_e$ değerini verir (Lagergren, 1898; Priyadarshini vd., 2021).

2.11.2. Sözde ikinci dereceden kinetik modeli

Sözde ikinci derece kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorpsiyon için uygun olduğu bölgelerde doğru orantılı arttığını varsayar. Bu durum konsantrasyona bağlı değildir. Ancak adsorpsiyon hızı adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Sözde ikinci derece kinetik model Ho ve McKay denklemiyle açıklanmaktadır. Bu denkleme göre; adsorpsiyon kapasitesi, adsorplayıcının üzerindeki aktif bölgelerin sayısı ile orantılı olarak değişir (Ai vd., 2011; Boorboor vd., 2019). Ho ve McKay denklemi Eşitlik 2.15'te gösterilmiştir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.15)$$

Burada k_2 ; ikinci derece kinetik hız sabiti (g/mg.dak)'dir.

t/q_t ile t arasında grafik çizildiğinde doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/q_e$ değerini y eksenini kestiği nokta ise $1/k_2 q_e^2$ değerini verir (Boorboor vd., 2019; Ho & McKay, 1999).

2.11.3. Partikül içi difüzyon kinetik modeli

Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını araştırmak ve belirlemek için Weber-Morris tarafından adsorbent taşınmasıyla birlikte bir tür difüzyonun gerçekleştiği düşüncesi üzerine partikül içi difüzyon kinetik modeli geliştirilmiştir. Partikül içi difüzyon kinetik modeli adsorbent partiküllerinin adsorban gözeneklerine taşınması ve adsorpsiyon işleminin hız kontrol adımını tanımlamak için kullanılır. Partikül içi difüzyon kinetik modeli Eşitlik 2.16'da ifade edilmiştir (Debnath & Das, 2023; Weber & Morris, 1963).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.16)$$

Burada;

q_t : t anında adsorblanan madde miktarı (mg/g)

k_i : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2})

C : Partikül içi difüzyon modeli denge oran sabiti (mg/g)

$t^{1/2}$ ye karşı q_t grafiği çizildiğinde k_t doğrunun eğiminden, C değeri ise doğrunun kesim noktasından belirlenir. Difüzyon yürütücü kuvveti adsorbent konsantrasyonu ile değişir ve doğru orantılıdır (Debnath & Das, 2023; Öden & Kamil, 2015; Weber & Morris, 1963).

Adsorpsiyon izoterm ve kinetik modellerinin değerlendirilmesi korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama karesel hatanın kökü (RMSE) verileri kullanılarak yapıldı.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i^p (q_e - q_t)^2}{n}} \quad (2.17)$$

Denklemden q_e deneysel adsorpsiyon kapasitesini, q_t teorik adsorpsiyon kapasitesini ve n ise veri noktalarının sayısını belirtir (Mokhtar vd., 2020; D. Sun vd., 2010).

2.12. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik gerçekleştiği, kendinden meydana gelip gelmeyeceğini ve sistemin düzensizliğini belirlemek için entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) termodinamik parametreleri kullanılır. Entalpi değişimi ΔH değerinin pozitif olması endotermik, negatif olması ekzotermik olarak gerçekleştiği anlamına gelmektedir. ΔS 'in pozitif olması ise adsorbent arayüzeyinde düzensizliğin arttığını, negatif olması ise düzenli hal almalarının sonucudur. Ayrıca, ΔG değerinin negatif çıkması adsorpsiyon prosesin kendiliğinden yürüdüğünü anlamını taşımaktadır (Aman vd., 2008; Çiçekçi vd., 2020; Zhu vd., 2023).

Termodinamik parametreler olarak kullanılan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon prosesinin doğasını açıklamak için aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır (S. Sun vd., 2021; Zhu vd., 2023).

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2.18)$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.19)$$

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.20)$$

Burada;

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

T: Sıcaklık (K)

K_e : Denge Sabiti

q_e : Adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/L)

C_e : Denge derişimi (mg/L)

Eşitlik 2.19 kullanılarak $\ln K_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH , y ekseninin kesim noktasından ΔS belirlenir (S. Sun vd., 2021; Zhu vd., 2023)

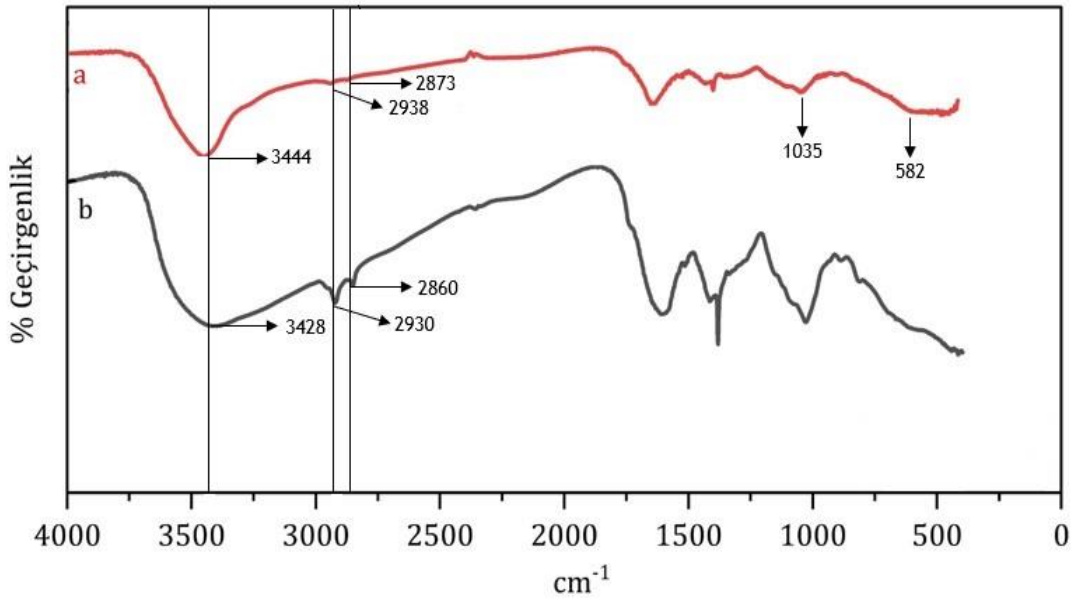
3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen Manyetik Biyokompozit Kürelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen manyetik biyokompozit küreler ve boya adsorblamış olan kürelerin FTIR, SEM TGA/DTG kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

3.1.1. FTIR analizleri



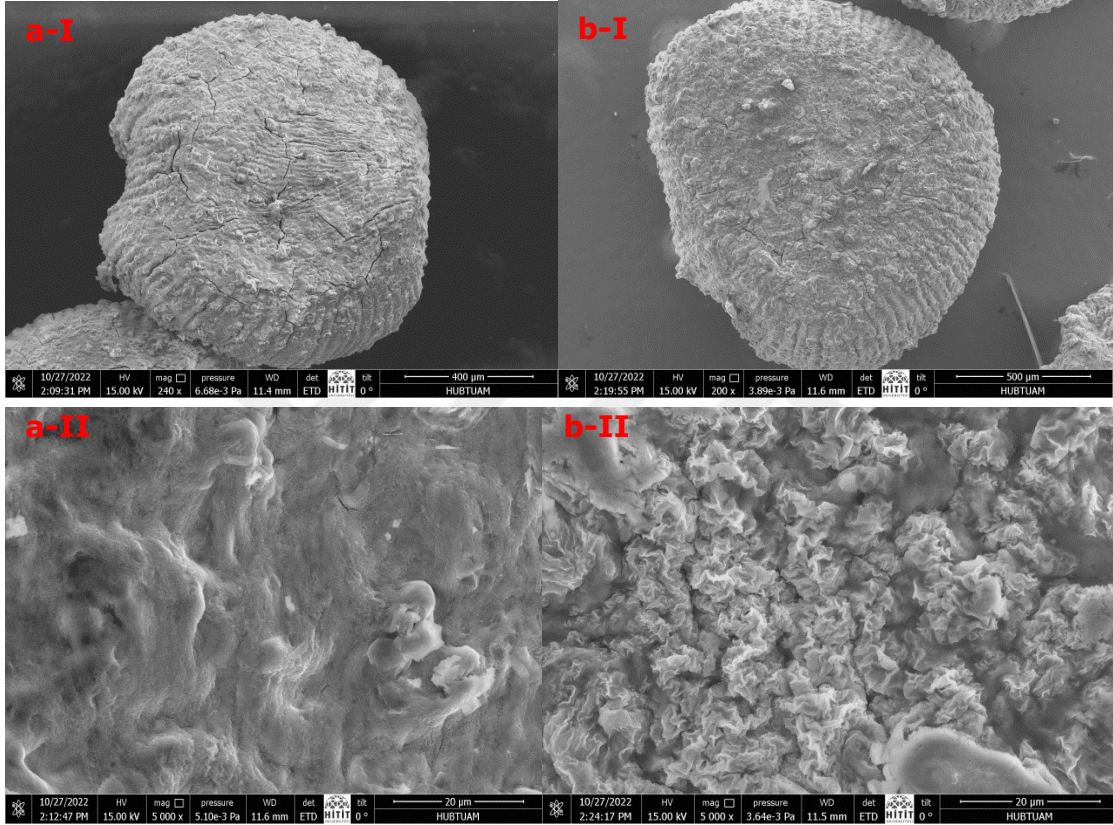
Şekil 3.1. FTIR spektrumu; (a- m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C, b- BY adsorbe edilmiş m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C)

Şekil 3.1a'da 3444 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş ve şiddetli pik, manyetik biyokompozitin içeriğindeki aljinat, ksantan gam ve ceviz kabuğu tozunun yapısında bulunan selülozik -OH gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Manyetik biyokompozite BY adsorbe edildikten sonra alınan FTIR spektrumunda (Şekil 3.1 b) O-H ve boyanın yapısındaki -N- arasındaki etkileşimden dolayı daha yayvan hale gelmiş ve 3428 'e kaymıştır (Kumar & Barakat, 2013; Miyah vd., 2018; Q. Zhang vd., 2019).

Yaklaşık 2873 cm^{-1} ve 2938 cm^{-1} görülen pikler manyetik biyokompozitin yapısındaki $-\text{CH}_2$ lerin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. BY adsorpsiyonundan sonra bu pikler sırası ile 2860 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} 'e kaymışlardır (Ahmad & Ansari, 2020; Alver vd., 2020; Cao vd., 2014). Manyetik biyomkozitdeki $-\text{C}-\text{O}-$ gerilme titreşim piki 1035 cm^{-1} 'de görülmüştür (Papageorgiou vd., 2010). 582 cm^{-1} 'deki pik, biyokompozitin yapısındaki Fe_3O_4 'ün kristal kafesindeki Fe-O bağlarının titreşimine atfedilebilir (Yang vd., 2010).

3.1.2. SEM analizleri

m-AL/KS/C ve BY adsorbe edilmiş m-AL/KS/C biyokompozit kürelerin yüzey morfolojileri SEM ile belirlenmiş ve Şekil 3.2 de verilmiştir. Sentezlenen manyetik biyokompozitler (Şekil 3.2 a-I) küresel formda ve yüzeyleri pürüzlüdür. Adsorbsiyon sonrası manyetik biyokompozitin küresel formunu koruduğu (Şekil 3.2 b-I) ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı (Şekil 3.2 b-II) belirlenmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden BY moleküllerinin adsorpsiyon sonrası manyetik biyokompozit yüzey üzerinde tabakalar halinde kümeleniği gözlenmiştir.



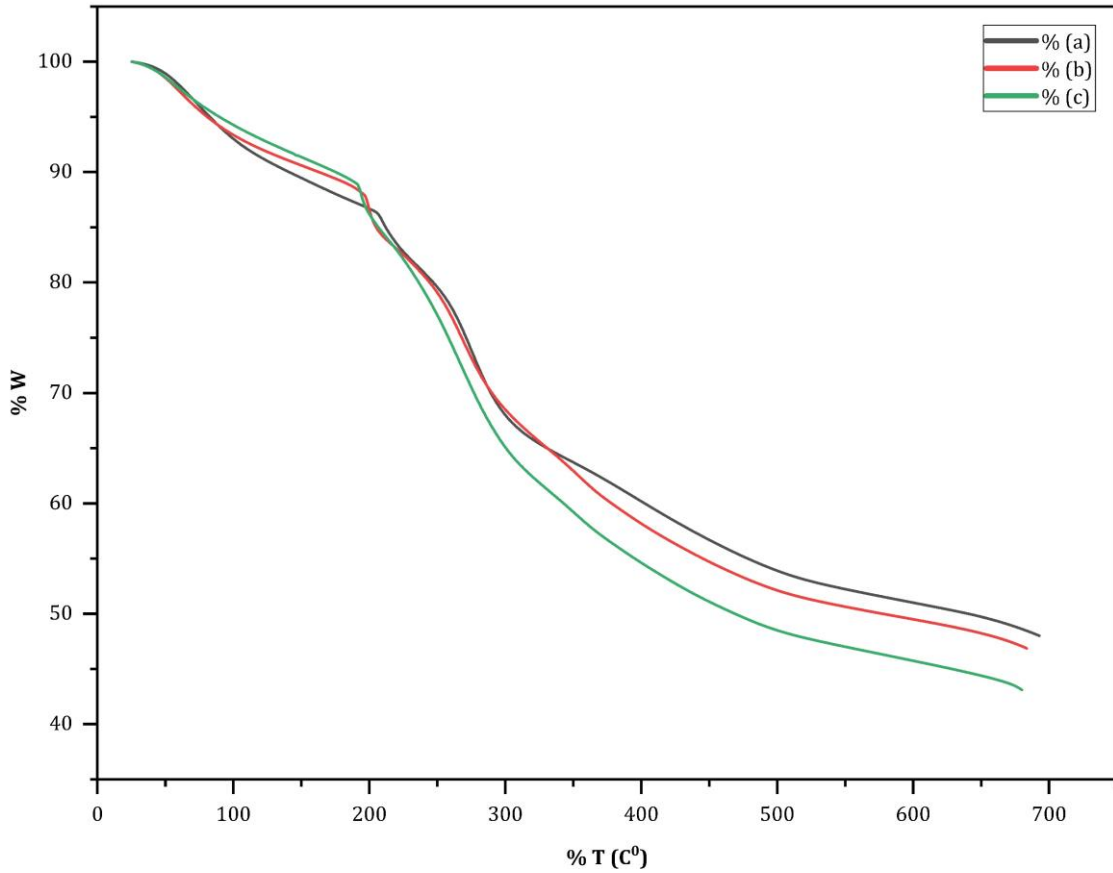
Şekil 3.2. SEM görüntüleri (a- m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C küreler I, II, b- BY adsorbe edilmiş m-%1,5 AL/%0,5 KS/%1 C küreler I, II).

3.1.3. TGA/DTG analizleri

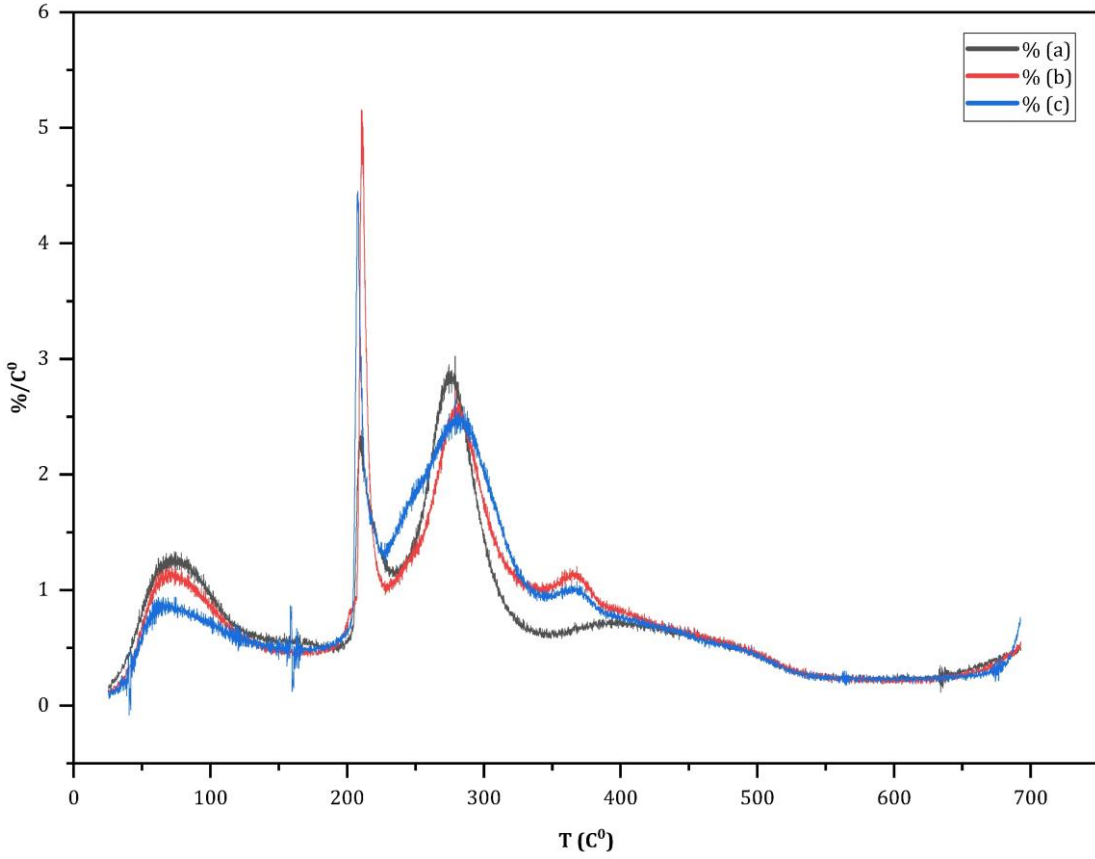
Manyetik biyokompozit boncukların hazırlanmasında kullanılan bileşenler polisakkaritlerden meydana gelmişlerdir. Polisakkaritlerin termal bozunması fiziksel ve yapısal suyun uzaklaşmasını içeren (dehidratasyon), halka birimlerindeki C—O ve C—C bağlarının kopması ile birlikte CO, CO₂ ve H₂O'nun oluşumunu içeren depolimerizasyon ve polinükleer aromatik ve grafitik karbon yapılarının oluşumundan meydana gelir (Adzmi vd., 2012; Levic vd., 2013; Parikh & Madamwar, 2006).

Aljinat temelli manyetik kürelere ceviz kabuğu tozu ve ksantan gam ilavesinin termal bozunmaya etkisini belirlemek için kürelerin termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. TGA

ve DTG grafikleri Şekil 3.3-3.4'te verildi. Termogravimetrik analizi yapılan a) m-%1,5 AL, b) m-%1,5 AL-%0,5 C ve c) m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C biyokompozit kürelerin termal bozunma profilleri üç ana aşamada gerçekleşmiştir. Tüm termogramlar için oda sıcaklığından yaklaşık 200 °C'ye kadar ilk ağırlık kaybı (%10-%15 arasında) aşaması gözlemlendi (Şekil 3.3). Bu aşamadaki kütle kaybı polisakkaritlerle farklı şekillerde etkileşimlerde olan su moleküllerinin (fiziksel ve kimyasal adsorbe olmuş su molekülleri) kaybına bağlanabilir. m-%1,5 AL kürelerin daha yüksek ağırlık kaybı nem içeriğinin yüksek olmasına bağlanabilir. m-%1,5 AL küreler için maksimum bozunma sıcaklığı 75 °C olurken m-%1,5 AL-%0,5 C ve m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C eklenmiş kürelerde maksimum bozunma sıcaklığı sırası ile 65 ve 70 °C de meydana gelmiştir (Şekil 3.4). Bu sıcaklıklardan sonra bozunma hızları yavaşlamaya başlamıştır. Manyetik biyokompozit kürelerin ikinci kütle kaybı yaklaşık 200–325 °C aralığında gözlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında tüm örnekler yaklaşık 210 °C ve 280 °C'de iki maksimum DTG piki göstermişlerdir (Şekil 3.4). Bu aşamadaki kütle kaybı glikozik bağların yıkımı ile ilişkilendirilebilir (Z. Liu vd., 2018). Manyetik biyokompozit boncukların yaklaşık 325 °C den sonra üçüncü bozunma aşamaları başlamıştır. m-%1,5 AL küreler ağırlığının %50'sini 640 °C de kaybederken %0,5 C ve %0,5 KS eklenmiş kürelerde sırası ile 469 ve 577 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Termogram; (a- m-%1,5 AL, b- m-%1,5 AL-%0,5 C ve c- m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C)



Şekil 3.4. Diferansiyel termogram; (a- m-%1,5 AL, b- m-%1,5 AL-%0,5 C ve c- m-%1,5 AL-%0,5 KS-%0,5 C)

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

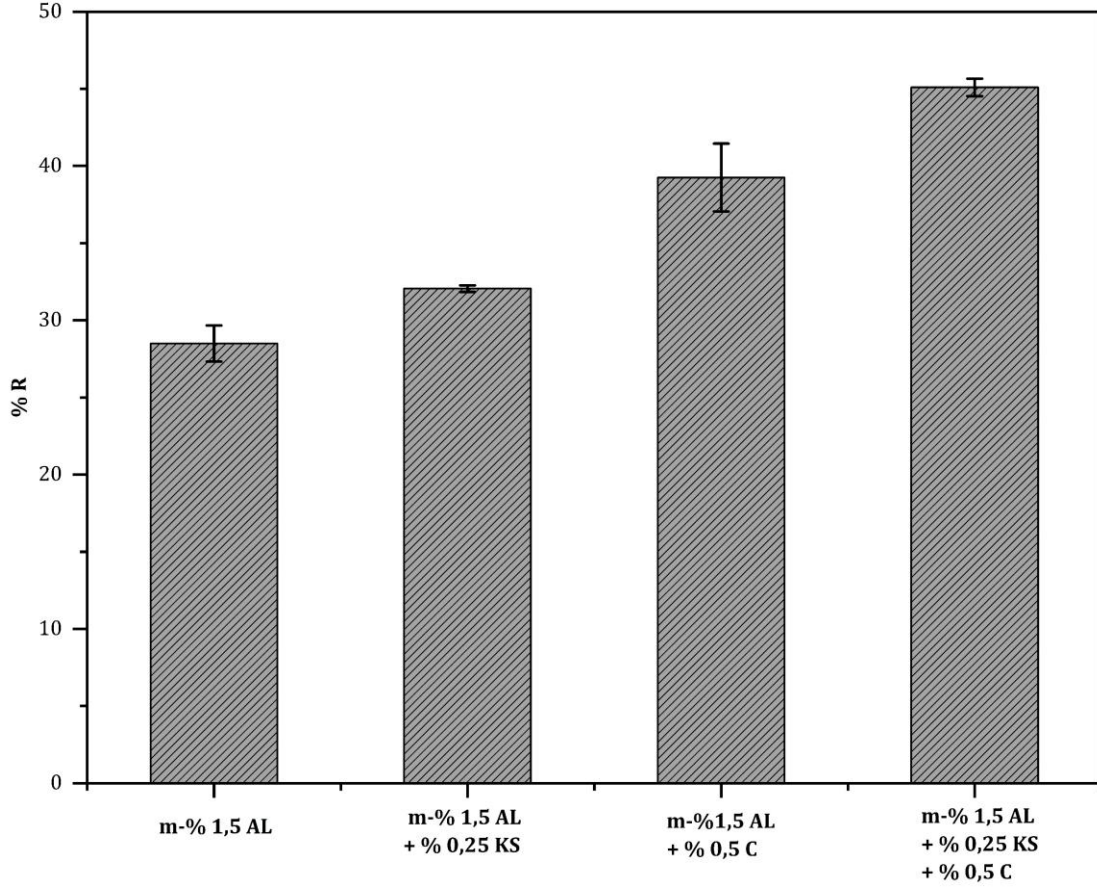
Aljinat temelli manyetik küreler ile BY'nin uzaklaştırılmasına kürelere KS ve C katkısının ilavesi araştırıldı. Bölüm 2.8'de belirtildiği gibi adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. KS ve C ilavesinin BY'nin uzaklaştırılmasına etkisi optimize edildikten sonra adsorpsiyona etkili parametreler çalışıldı.

3.2.1. BY'nin uzaklaştırılmasına aljinat temelli manyetik biyokompozit kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu ilavesinin etkisi

Boya, ağır metal gibi çevresel kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan polimerik adsorbanlara farklı polimerlerin ya da zeolit, bentonit, metaloksit tuzları ve tarımsal atıklar gibi bileşenlerin eklenmesi ile elde edilen polimer kompozit adsorbanların termal ve mekanik dayanımlarının iyileştirilmesinin yanı sıra ilave edilen bileşenlerin içerdikleri fonksiyonel grupların katkısı ile sinerjistik bir etki oluşturup adsorbanın uzaklaştırma etkinliğini artırdığı literatürde belirtilmektedir (Ahmad & Mirza, 2017; Ghorai vd., 2013; Thakur vd., 2017).

BY'nin uzaklaştırılmasında manyetik aljinat kürelere KS ve C ilavesinin etkisini araştırmak için %1,5 aljinat içeren çözeltiye %0,25 KS, %0,5 C ve belirtilen oranlarda iki bileşeni de içerecek

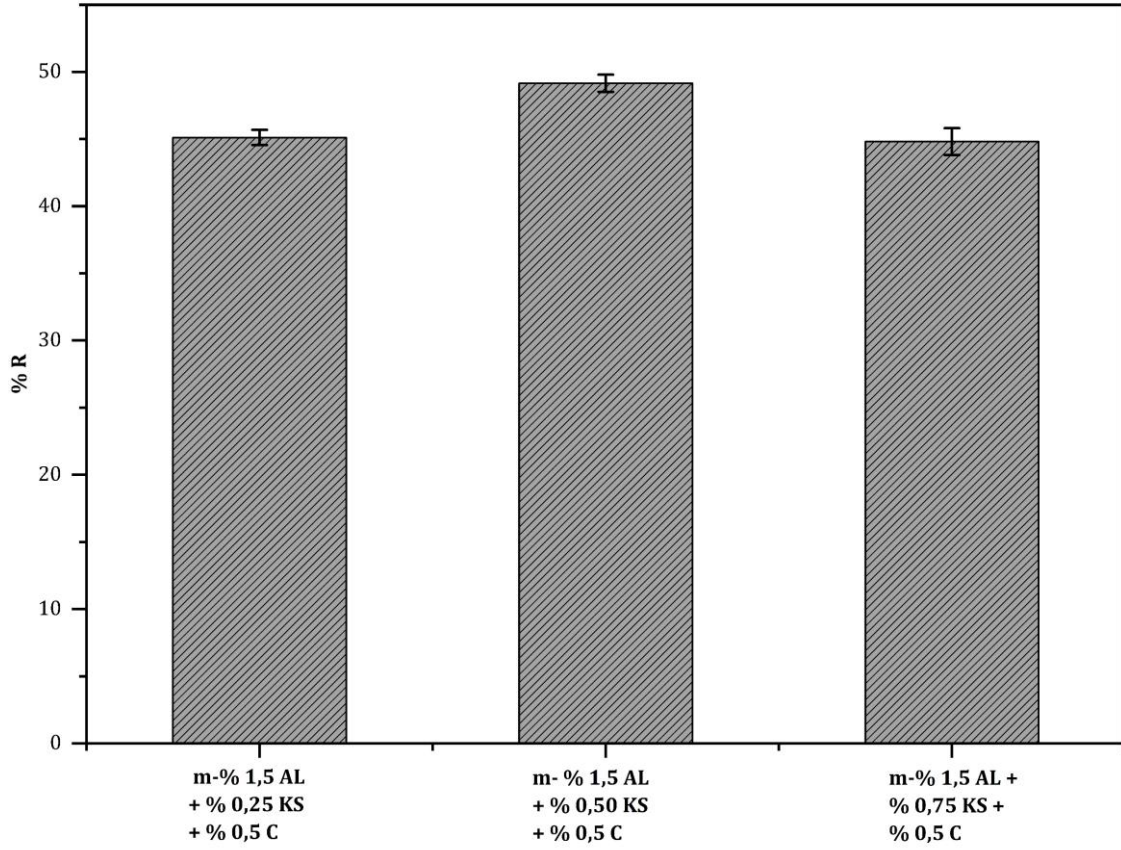
şekilde ilave yapılarak biyokompozit küreler hazırlandı ve manyetikleştirildi. Bölüm 2.8'de belirtildiği gibi adsorpsiyon çalışmaları yapılarak uzaklaştırma etkinlikleri (%R) Şekil 3.5'de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi manyetik aljinat kürelere KS ilavesi ile boyanın uzaklaştırılma etkinliği $28 \pm 1,17$ 'dan $32 \pm 0,21$ 'ye çıkarılmıştır. Benzer şekilde manyetik aljinat kürelere C ilave edildiğinde ise uzaklaştırma etkinliği yaklaşık %37'lik bir artışla $39 \pm 2,2$ olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda iki bileşenin de ayrı olarak kürelere ilavesinin sinerjistik bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. İki bileşenin (%0,25 KS ve %0,5 C) ilavesi ile hazırlanan küreler ile yapılan çalışmalarda ise boya uzaklaştırma etkinliği yaklaşık $45 \pm 0,57$ olarak bulunmuştur. KS ve C nin manyetik aljinat kürelere birlikte ilavesi ile kürelerin uzaklaştırma etkinliğinde yaklaşık %58'lik bir artış sağlanmıştır. Manyetik aljinat kürelere KS ilavesi ile uzaklaştırma etkinliğindeki artış KS'nin yapısındaki hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarına atfedilebilir (Abu Elella vd., 2021; Ahmad & Mirza, 2017; Q. Zhang vd., 2019). C ilavesi ile boya uzaklaştırma etkinliğindeki artış ise benzer şekilde C'nin yapısında bulunan BY molekülleri ile etkileşime girebilecek hidroksil ve karboksil gruplarına atfedilebilir (Dahri vd., 2014; M. Liu vd., 2019). İki bileşenin de manyetik aljinat kürelere eklenmesi sinerjistik bir etki oluşturarak boya uzaklaştırma etkinliğinde artmaya neden olmuşlardır.



Şekil 3.5. Manyetik biyokompozit kürelere ksantan gam ve ceviz kabuğu tozu takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V:50 mL, T:20 °C, C₀:50 mg/L, pH:4, t:120 dk)

3.2.2. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam ilavesinin BY'nin uzaklaştırılmasına etkisi

Sulu çözeltilerden BY'nin uzaklaştırılmasına KS oranının etkisini araştırmak için %1,5 AL ve %0,5 C içeren çözeltilere farklı oranlarda (%0,25;0,50;0,75) KS eklenerek manyetik biyokompozit küreler hazırlandı ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Manyetik biyokompozit kürelerin hazırlanmasındaki zorluklar ve küre formlarında meydana gelen bozulmalar nedeni ile KS oranı %0,75'in üzerinde çalışılmadı. Uzaklaştırma etkinlikleri Şekil 3.6'da verildi. %0,25 KS içeren kürelerde uzaklaştırma etkinliği $45 \pm 0,57$ iken manyetik kürelerdeki KS oranı %0,5 olarak hazırlandığında ise uzaklaştırma etkinliği $49 \pm 0,64$ olarak belirlendi. KS oranı %0,75 olan manyetik küreler ile yapılan çalışmalarda ise uzaklaştırma etkinliği yaklaşık %9 azalma ile $44 \pm 0,99$ olarak belirlendi. Bu azalma manyetik biyokompozit içerisinde KS'nin yüksek oranda bulunması ile KS polimerik zincirlerinin aljinat da bulunan boyanın uzaklaştırılmasında etkili gruplara sterik engel oluşturması ile açıklanabilir. Manyetik biyokompozit kürelere C ilavesinin etkisini araştırmak için yapılan çalışmalarda %0,5 KS oranı kullanıldı.

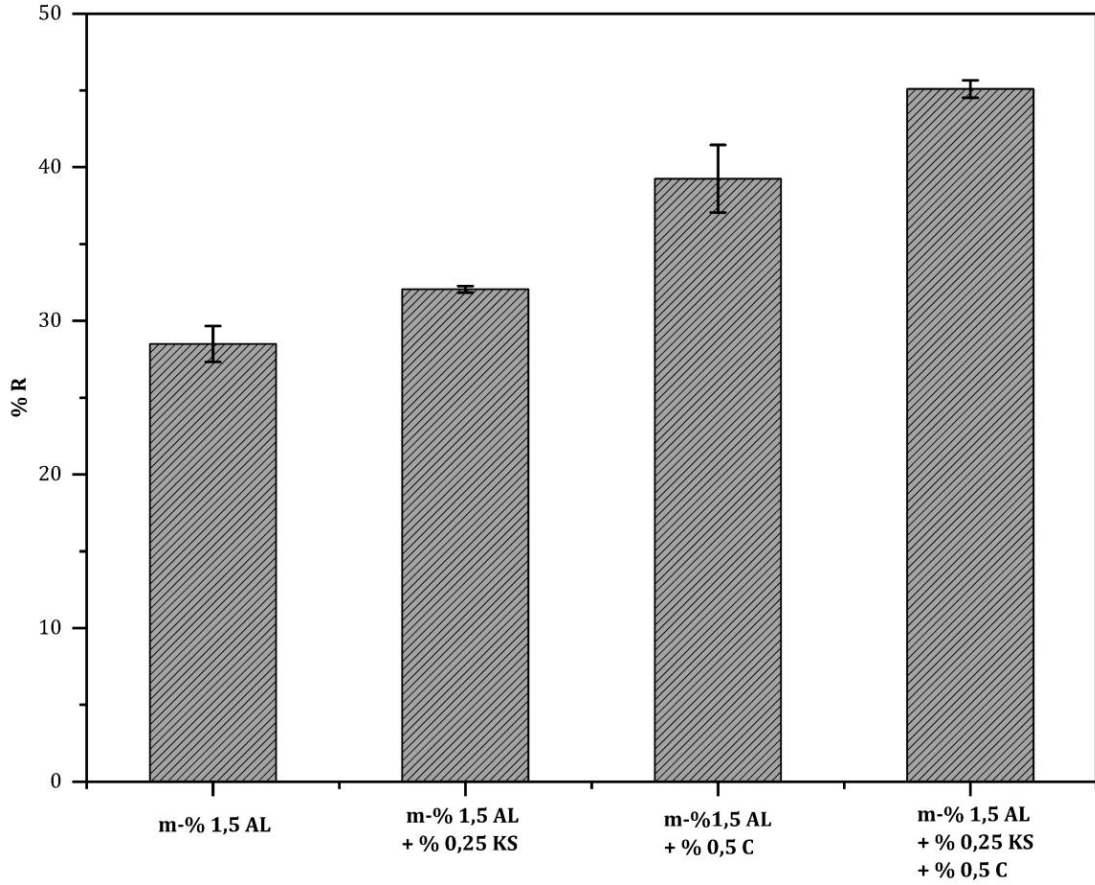


Şekil 3.6. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ksantan gam takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C₀:50 mg/L, pH:4, t:120 dk)

3.2.3. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ceviz kabuğu tozu ilavesinin BY'nin uzaklaştırılmasına etkisi

BY'nin uzaklaştırılmasına C oranının etkisini araştırmak için %1,5 AL ve %0,5 KS içeren çözeltiye farklı oranlarda (%0,05-1) C eklenerek manyetik biyokompozit küreler hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

%1'in üzerinde C içeren çözeltiler ile hazırlanan kürelerin yapısal formlarında bozulmaların meydana gelmesinin yanı sıra kürelerin manyetikleştirilmelerinde de sorunlar oluşmaya başladı. Bu nedenle C oranı %1'in üzerinde çalışılmadı. Biyokompozit kürelere C ilavesinin uzaklaştırma etkinliğine katkısı Şekil 3.7'de verildi. Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi C oranı arttıkça boyanın uzaklaştırılma etkinliğinde önemli oranda artış meydana geldi. C oranı %0,05 olduğunda BY sulu ortamdan % 41±1,25 oranında uzaklaştırılırken C oranı %1 olduğunda uzaklaştırma etkinliği %36,7 artışla %57,3±2,05 olarak belirlendi. Sulu çözeltilerden BY uzaklaştırılmasında manyetik biyokompozit kürelerin bileşimi m-%1,5AL-%0,5KS-%1C olarak belirlendi. Adsorpsiyona etkili parametrelerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda belirtilen oranlarda hazırlanan manyetik küreler kullanıldı.



Şekil 3.7. Manyetik aljinat kürelere farklı oranlarda ceviz kabuğu tozu takviyesinin boya giderim performansına etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C₀:50 mg/L, pH:4, t:120 dk)

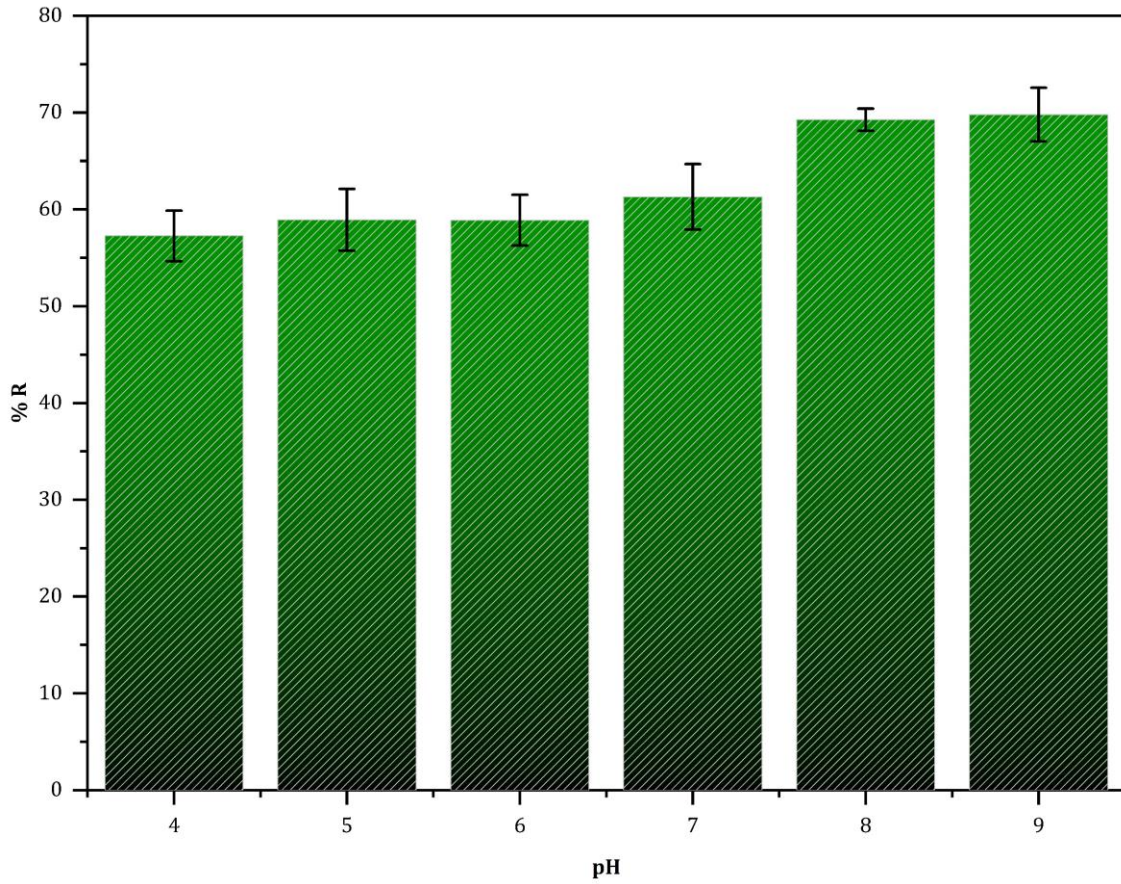
3.3. Adsorpsiyona Etkili Parametreler

3.3.1. pH etkisi

Boya çözeltisinin başlangıç pH'ı, adsorpsiyon sürecini, özellikle de adsorpsiyon kapasitesini kontrol eden önemli bir parametredir. Çözeltinin pH'ı, adsorbanın yüzey yükünü, adsorbanın aktif bölgeleri üzerindeki fonksiyonel grupların ayrışma derecesini ve boya moleküllerinin iyonlaşma derecesini etkileyebileceğinden, adsorpsiyon prosedüründe önemli bir parametre olarak kabul edilir (Agarwal vd., 2017; Mane vd., 2007; Nandi vd., 2009; Sharma vd., 2016)

Manyetik biyokompozit küreler ile BY uzaklaştırılmasına çözeltinin pH'nin etkisini araştırmak için boya çözeltilerinin pH'ı 4-9 aralığında ayarlandı. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra pH'ın uzaklaştırma etkinliğine etkisi Şekil 3.8'de verildi. pH 4-7 aralığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında boya uzaklaştırma etkinliğinin hemen hemen değişmediği tespit edilirken çözelti pH'ı 8 olarak ayarlandığında uzaklaştırma etkinliğinde artış gözlemlendi. pH 9 da yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise pH 8' dekine benzer sonuçlar elde edildi. pH 4 de uzaklaştırma etkinliği $57 \pm 2,6$ iken pH 7 de $61 \pm 3,38$ olarak belirlenmiştir. Çözelti pH ı 8

yapıldığında manyetik biyokompozit kürelerin BY'yi uzaklaştırma etkinliği yaklaşık %21'lik artış ile $69 \pm 1,15$ olarak belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalar için pH 8 olarak seçildi.



Şekil 3.8. BY adsorpsiyonuna pH etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C₀:50 mg/L, t:120 dk)

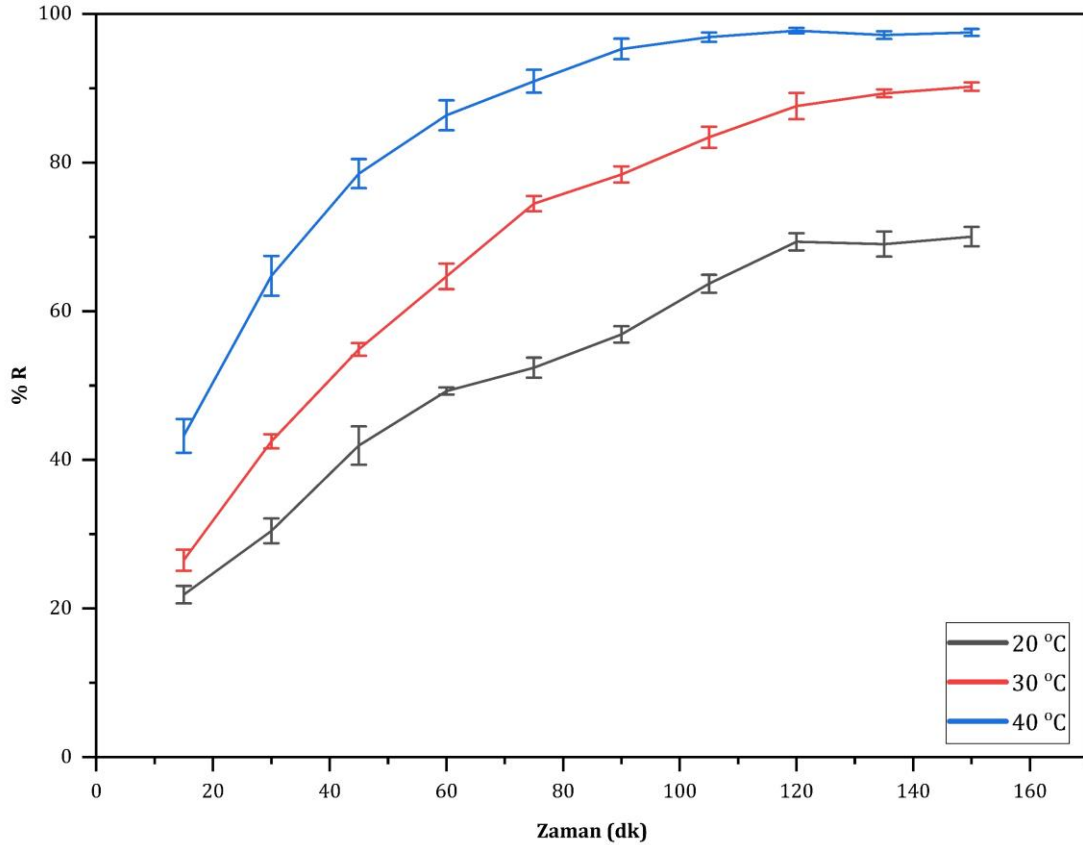
pH 7 nin üzerinde m-%1,5AL-%0,5KS-%1C kürelerin yapısında bulunan karboksilik asit ve hidroksil gruplarının deprotonize olmasından dolayı manyetik biyokompozit kürelerin negatif yüzey yükü artar. Bu nedenle manyetik biyokompozit kürelerin üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri artar. Manyetik biyokompozit kürelerin üzerindeki negatif yüklü karboksil ve hidroksil grupları ile pozitif yüklü BY molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde boyanın uzaklaştırılma etkinliğinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca manyetik biyokompozit küreler üzerinde bulunan hidroksil grupları BY molekülleri ile hidrojen bağı oluşturarak boyanın adsorpsiyonuna katkı sağlayabilir (Castro Silva vd., 2018; Ghaedi vd., 2011; Mansoura vd., 2020; Melhaoui vd., 2021; A. Xu vd., 2023).

Daha düşük pH değerine sahip çözeltilerde yapılan çalışmalarda uzaklaştırma etkinliğindeki azalma, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonundaki artıştan dolayı BY molekülleri ve adsorban arasındaki elektrostatik itme ile açıklanabilir (Aichour & Zaghouane-Boudiaf, 2019; Ashrafi vd., 2018; Ghaedi vd., 2011). Çözelti ortamının pH değeri azaldıkça manyetik biyokompozitteki karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) grupları protonlanmış forma

dönüşürler. Bu nedenle manyetik biyokompozitin negatif yüzey yükünde azalma meydana gelir ve BY molekülleri ile biyokompozit arasındaki elektrostatik etkileşimler zayıflar (Bastos vd., 2018; Metin vd., 2020). Sonuç olarak, katyonik bir boya olan BY ile daha pozitif hale gelen adsorban arasındaki etkileşim azalır (Agarwal vd., 2017; Alver vd., 2020; Ghaedi vd., 2014; Ravi & Pandey, 2019).

3.3.2. Temas süresi ve sıcaklık etkisi

Adsorban ile boya molekülleri arasındaki temas süresi adsorpsiyon işlemi için önemli bir parametredir. m-%1,5AL-%0,5KS-%1C küreler ile farklı sıcaklıklarda BY adsorpsiyonuna zamanın etkisi, Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Çözelti ortamının sıcaklığında meydana gelen artışın uzaklaştırma etkinliğinde artmaya neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışı ile (40 °C) adsorpsiyonun dengeye gelme süresinde azalma olduğu tespit edilmiştir. 20 ve 30 °C de yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon işlemi 120 dakikada dengeye ulaşırken sıcaklık 40 °C yapıldığında adsorpsiyon işlemi 90 dakikada dengeye ulaşmıştır. Çalışılan sıcaklıklarda adsorpsiyonun başlangıçta hızlı daha sonrasında yavaş bir şekilde iki aşamalı olduğu Şekil 3.9'da görülmektedir.

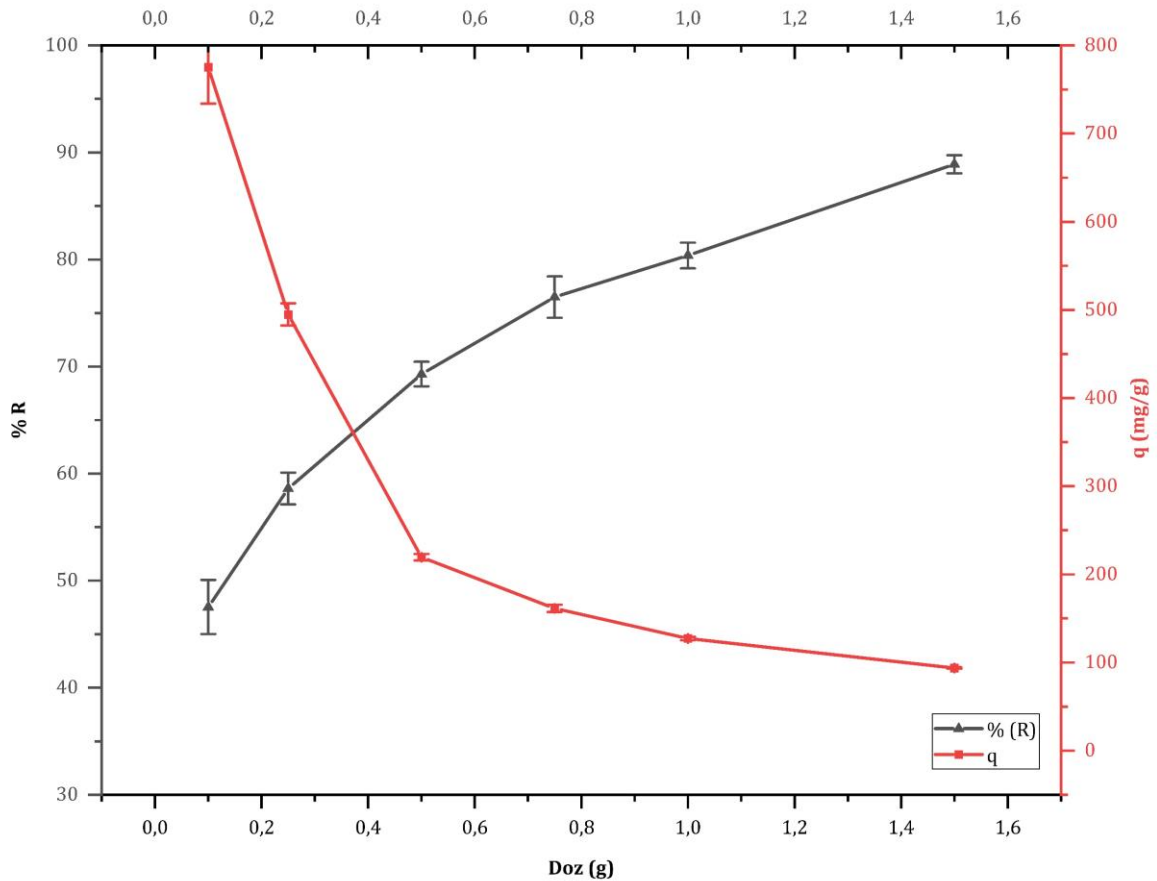


Şekil 3.9. BY adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, C₀:50 mg/L, pH:8, t:150 dk)

Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında 20 °C de BY %69±1,15 oranında uzaklaştırılırken 30 °C de uzaklaştırma etkinliği %87±1,77 olarak belirlenmiştir. 40 °C de yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise boya %95±1,39 oranında başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Dengedeki uzaklaştırma etkinliklerine bakılarak sıcaklığın boyanın uzaklaştırılmasında önemli bir etkiye sahip olduğu değerlendirilmiştir.

3.3.3. Adsorban dozajı etkisi

Adsorban miktarının BY'nin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu 200 mg/L' de sabit tutularak 0,1-1,5 g arasında değişen miktarlarda manyetik biyokompozit küre kullanılarak araştırılmıştır. Boya uzaklaştırma etkinlikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Adsorban miktarı arttırıldığında, boya ile etkileşime girebilen daha fazla adsorban yüzeyi sayesinde boyanın uzaklaştırılma etkinliği %47±2,53 den % 88±0,88'e yükselmiştir. Bununla birlikte, manyetik biyokompozitin adsorpsiyon kapasitesi adsorban dozundaki artışla birlikte 775,4±41,3 mg/g'dan 93,8±0,9 mg/g'a azalmıştır.

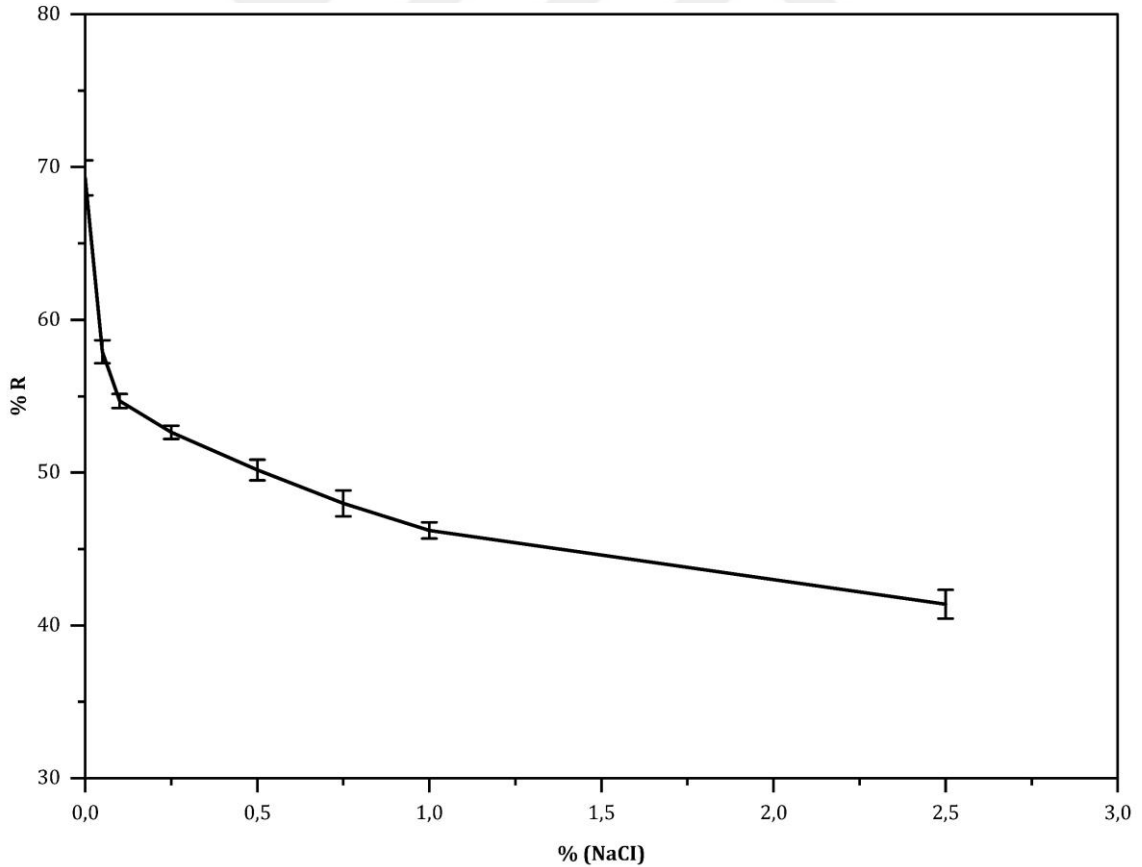


Şekil 3.10. BY adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (V: 50 mL, T:20 °C, C₀:200 mg/L, pH:8, t:120 dk)

3.3.4. Elektrolit (tuz) etkisi

Tekstil endüstrilerinde boyama işlemlerinde genellikle tuz kullanır. Bu nedenle elektrolit etkisi boya giderim çalışmalarında en önemli parametrelerden biridir (Mahmoodi & Najafi, 2012; Netpradit vd., 2004; X. S. Wang vd., 2008).

Boya çözeltisi içerisinde farklı oranlarda NaCl (%0,05-%2,5) ilave edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Boyanın uzaklaştırılma etkinlikleri Şekil 3.11’de verildi. Boya çözeltisi içerisindeki tuz konsantrasyonu arttıkça manyetik biyokompozit kürelerin boya giderim etkinliklerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni sodyum iyonlarının, pozitif yüklü BY molekülleri ile manyetik biyokompozit kürelerin yüzeyindeki negatif yüklü moleküller arasındaki etkileşimlere engel olması ile açıklanabilir (Alver vd., 2020; Feng vd., 2011; Han vd., 2006). NaCl içermeyen boya çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında boya uzaklaştırma etkinliği $69 \pm 1,15$ iken tuz konsantrasyonu %2,5 olduğunda uzaklaştırma etkinliği $41 \pm 0,94$ ’e düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi ise 54,8 mg/g dan 32,3 mg/g a düşmüştür. Tuzlar küçük moleküllerdir ve boyalar ile rekabet ederler. Ayrıca tuz derişimindeki artış ile manyetik biyokompozit kürelerin adsorpsiyon kapasitesi, boya molekülleri ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimin bozulması nedeni ile azalmıştır (Mahmoodi vd., 2011).

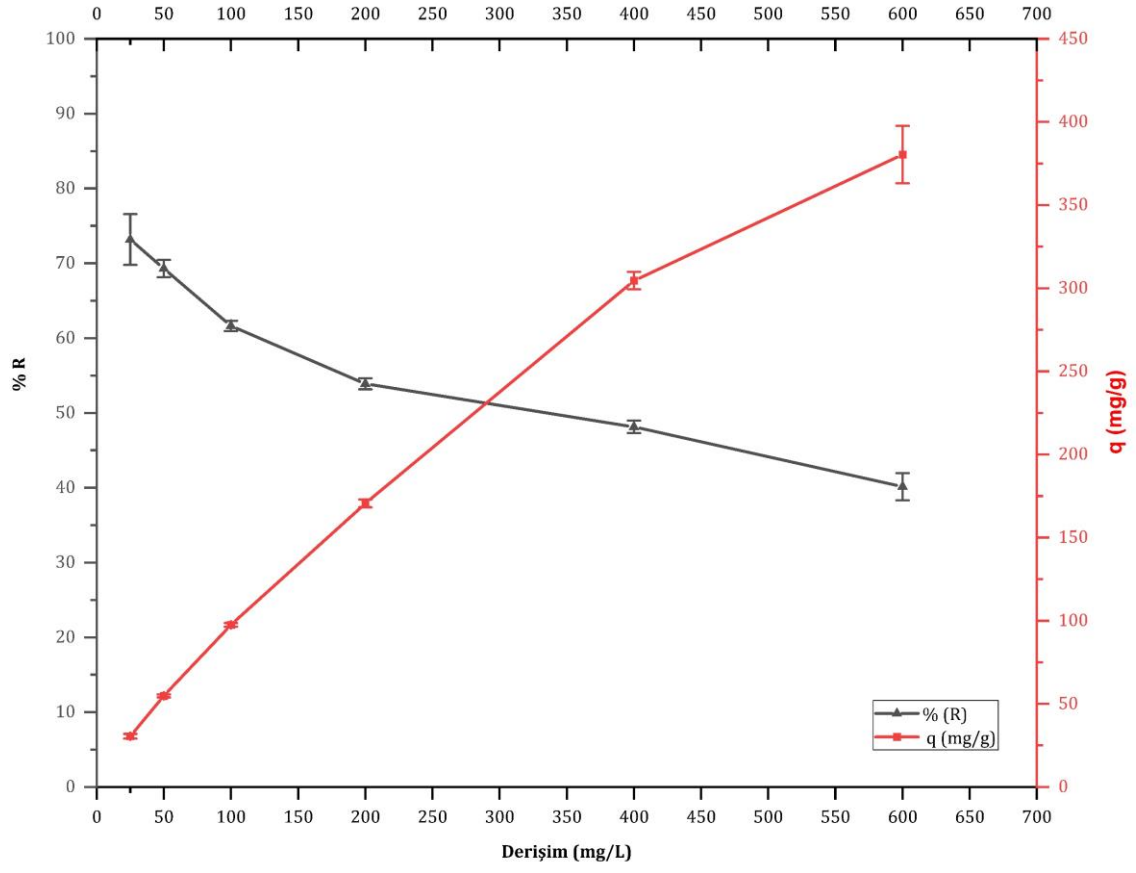


Şekil 3.11. BY'nin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, C₀:50 mg/L, pH:8, t:120 dk)

3.3.5. Başlangıç boya derişimi etkisi

BY'nin başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve boya giderim etkinliğine etkisini araştırmak için 50 mL (25mg/L – 600 mg/L) derişim aralığında boya çözeltileri ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular Şekil 3.12'de verilmiştir. 25mg/L derişime sahip boya çözeltisi ile yapılan çalışmalarda boyanın adsorpsiyon kapasitesi $30,5 \pm 1,42$ mg/g iken derişim 600mg/L olduğunda adsorpsiyon kapasitesi $380 \pm 17,25$ mg/g a ulaşmıştır. Bu sonuç başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon sürecinde itici bir güç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış adsorpsiyon süreci boyunca derişim arttıkça manyetik biyokompozit kürelerin yüzeyindeki aktif gruplar ile boya moleküllerinin daha fazla etkileşime girme imkanı ile açıklanabilir (Mane vd., 2007; Sukla Baidya & Kumar, 2021)

Bunun yanı sıra çözelti ortamındaki boya derişiminde meydana gelen artış adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olurken uzaklaştırma etkinliğinin azalmasına sebep olmaktadır. 25mg/L boya çözeltisi ile yapılan çalışmalarda boyanın uzaklaştırma etkinliği $73 \pm 3,4$ iken derişim 600mg/L olduğunda uzaklaştırma etkinliği 45 lik bir azalma ile $40 \pm 1,82$ olmuştur. Düşük derişimlerinde boya molekülleri manyetik biyokompozitin yüzeyinde etkileşime gerebilecek daha fazla aktif yüzeye sahiptirler. Boya derişimi arttıkça, manyetik biyokompozitin boya ile etkileşime girecek aktif bölgelerinin doygunluğunun artması nedeni ile uzaklaştırma yüzdesinde azalma olmuştur (Agarwal vd., 2017; Mansour vd., 2020).



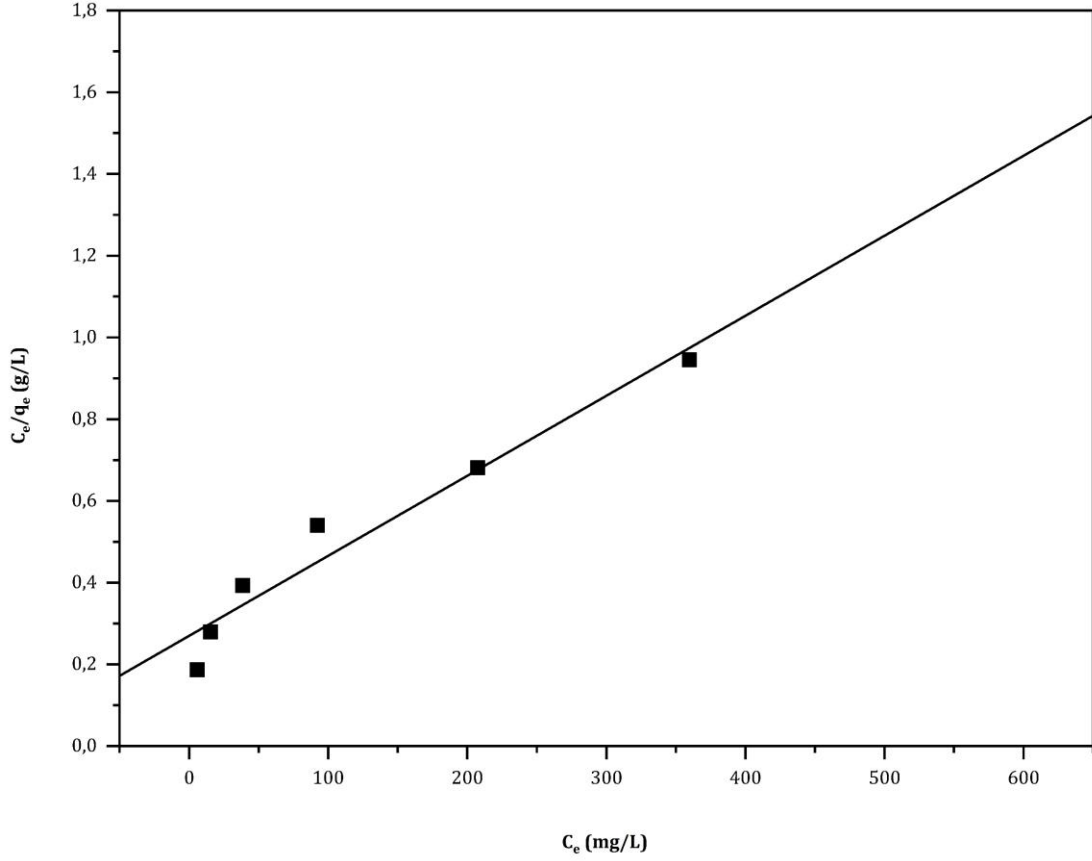
Şekil 3.12. BY'nin adsorpsiyonuna başlangıç boya derişiminin etkisi (m:0,5g, V: 50 mL, T:20 °C, pH:8, t:120 dk)

3.4. İzoterm Değerlendirmeleri

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanların denge performansını tanımlar. Adsorbe edilen türe, adsorbente, adsorbana, pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık dahil olmak üzere çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine bağlıdır(Al-Ghouti & Da'ana, 2020). İzoterm, belirli bir sıcaklıkta sıvı fazdaki denge adsorbent konsantrasyonları ile katı fazdaki denge adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (J. Wang & Guo, 2020).

Manyetik biyokompozit kürelere BY'nin adsorpsiyon izotermi en yaygın kullanılan izoterm modelleriden; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir.

Adsorpsiyon merkezlerinin eşit enerjili, moleküllerin adsorpsiyonunun homejen, tek tabakalı olduğu ve adsorplanan moleküller arası etkileşimin olmadığı kabulüne dayanan Langmuir izoterm modeli kullanılarak çizilen grafik Şekil 3.13'de verilmiştir (Miyah vd., 2017). Grafikteki doğrunun eğiminden q_m , doğrunun kesim noktasından ise K_L değeri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Langmuir izoterm modeli

Tablo 3.1. Langmuir izoterm verileri;

Parametreler	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	R_L	RMSE
Değerler	0,0074	500	0,9473	0,8438	16,45

Doğru Denklemi: $y = 0,0020x + 0,2699$

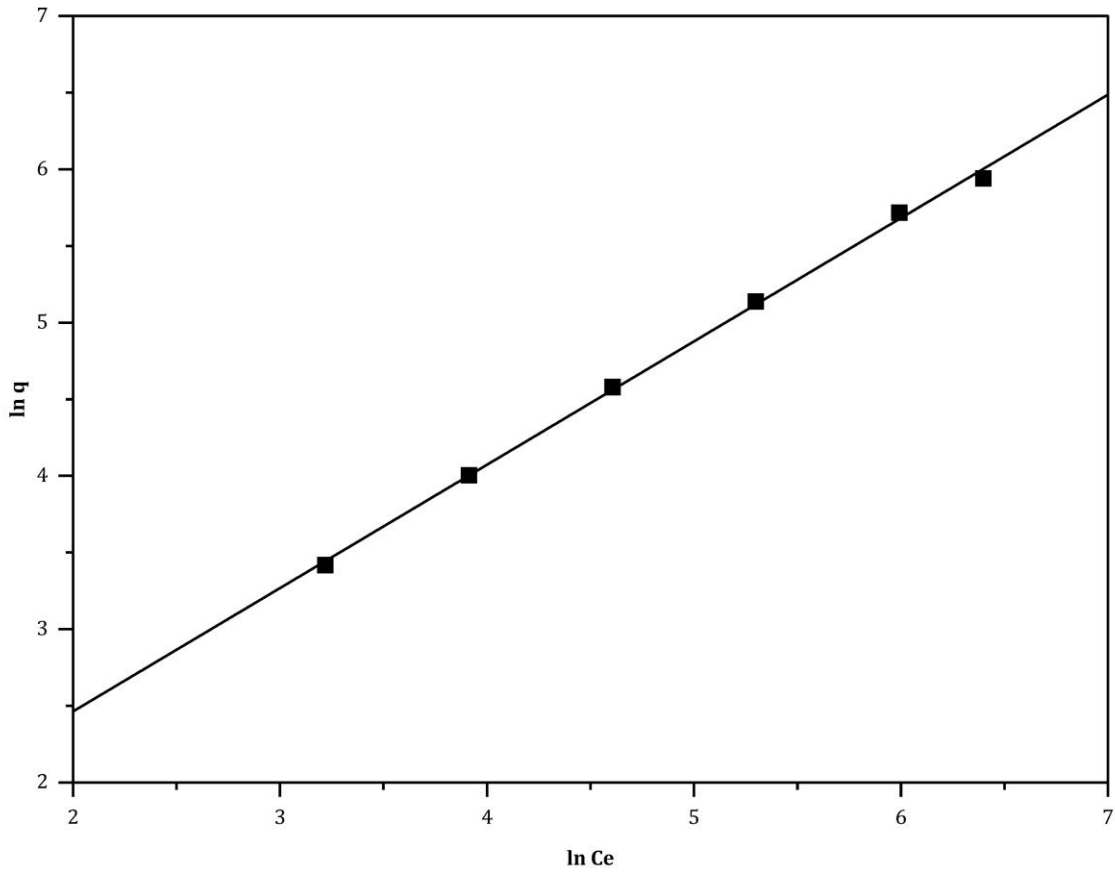
Tablo 3.1'deki verilere bakıldığında maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi q_m değeri 500 mg/g, K_L değeri 0,0074 L/mg, RMSE değeri 16,45 ve R^2 değeri 0,9473 olarak belirlenmiştir. K_L , boyanın adsorpsiyon prosesi için denge sabitini yansıttığı için adsorbanın boyaya olan afinitesini gösteren Langmuir sabitidir. BY'nin adsorpsiyonu için yüksek K_L değeri, boyanın manyetik biyokompozit kürelere afinitesinin yüksek olduğunu göstermiştir (Bhatnagar & Jain, 2005).

Langmuir izoterm modelinin boyutsuz sabiti olan ayırma faktörü R_L değeri 0,8438 hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyonun olumlu olup olmadığı ayırma faktörü (R_L) ile değerlendirilebilir (Laskar & Kumar, 2019). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması

adsorpsiyonun uygun olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca R_L değeri sıfıra yaklaştıkça adsorpsiyon süreci daha elverişli hale gelir (Foo & Hameed, 2010; Greluk & Hubicki, 2010; A. Xu vd., 2023)

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon sürecini tanımlar. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlamak için uygulanır (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; J. Wang & Guo, 2020; Zaheer vd., 2019).

Manyetik biyokompozit kürelerin BY molekülleri ile etkileşimini açıklamak için pürüzlü ve heterojen yüzeyler ile moleküllerin etkileşimini tanımlayan Freundlich izoterm modeli uygulanmıştır (Mansoura vd., 2020; Laçin O., & Bastaban B., 2019). Freundlich izoterm modeli kullanılarak çizilen (Şekil 3.14) doğrusal grafiğin eğiminden K_f , kesim noktasından ise $1/n$ değeri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.14. Freundlich izoterm modeli

Tablo 3.2. Freundlich izoterm verileri;

Parametreler	K_F (L/mg)	1/n	R^2	RMSE
Değerler	10,17	0,6238	0,9983	9,29

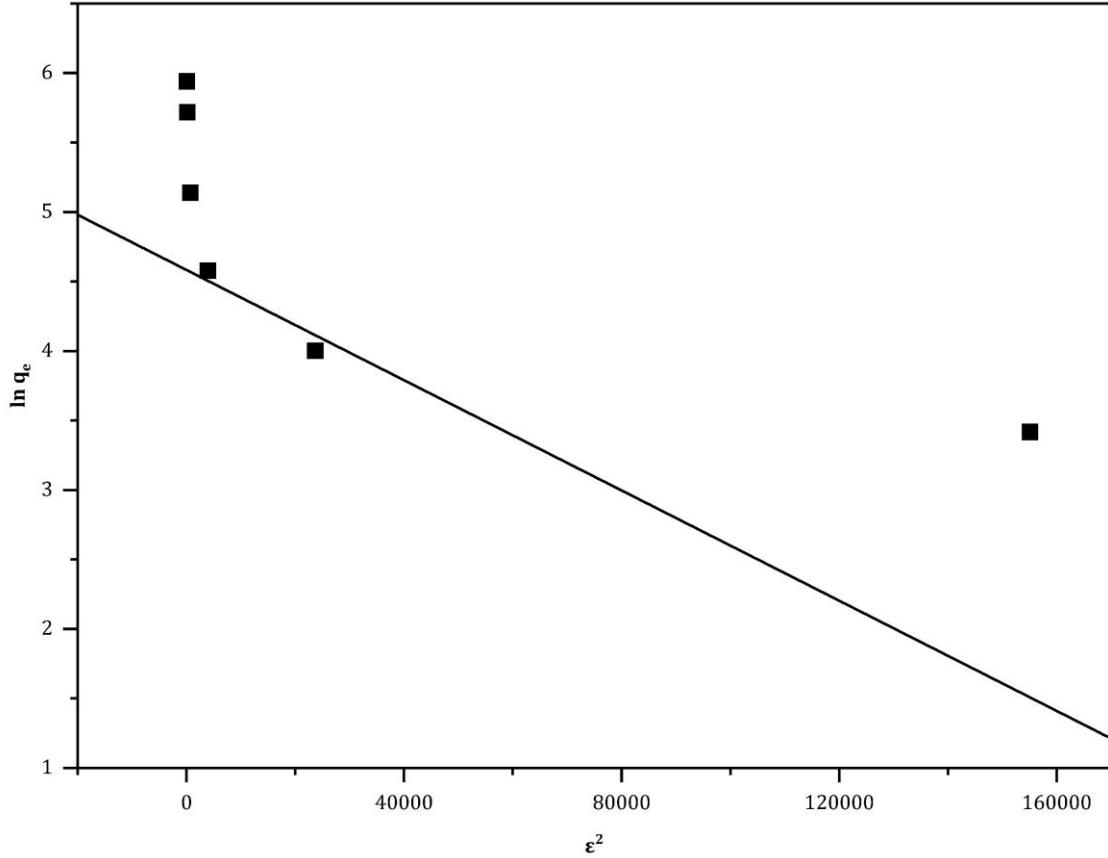
Doğru Denklemi: $y = 0,6238x + 2,3198$

K_F değeri 10,17 L/mg, 1/n değeri 0,6238 ve R^2 değeri ise 0,9983 olarak bulunmuştur. 1/n değeri, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştıkça çeşitli enerji ve afinite dağılımına sahip daha heterojen yüzeyi gösterir (Foo & Hameed, 2010). 0 ile 1 arasındaki 1/n değeri adsorpsiyonun uygun ve fiziksel olduğunu göstermiştir (Aroguz, 2006; Imran vd., 2019) K_F değerleri, ortam sıcaklığı, adsorbent özellikleri, adsorbanın özellikleri ve dozajı ile yakından ilişkilidir. Daha yüksek K_F değeri, boya molekülleri için daha yüksek afinite anlamına gelir (M. Zhang vd., 2019).

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin R^2 ve RMSE değerleri incelendiğinde daha yüksek R^2 ve düşük RMSE değerine sahip olması nedeni ile adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha yüksek doğruluk ile uyduğu belirlenmiştir. Sentezlenen manyetik biyokompozitin yüzeyinin heterojen olduğu ve adsorpsiyon işleminin manyetik biyokompozit küreler ile boya molekülleri arasındaki etkileşimlerin yanı sıra boya moleküllerinin birbirleri ile de fiziksel etkileşime girerek çok tabakalı adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

BY'nin adsorpsiyon davranışının fiziksel veya kimyasal olduğunu değerlendirilmesine katkı sağlamak için denge verileri heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanan D-R modeline uygulanmıştır. Deneysel veriler potansiyel enerjinin karesine karşı (\mathcal{E}^2) dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) logaritmasının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.15). Doğrunun eğim ve kesim noktasından BD ve q_m katsayıları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3'te verilmiştir.

D-R izoterm modeli, adsorbantdaki gözenek dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği ve adsorpsiyonun adsorban gözeneklerinin hacmi ile ilişkili olduğunu varsayımına göre geliştirilmiştir. Bu modelde adsorbentteki gözeneklerin yapısı dikkate alınır ve heterojen yüzeyler için geçerlidir (Mozaffari Majd vd., 2022; J. Wang & Guo, 2020). Adsorpsiyon prosesinin, gözenek duvarlarında tabakalı adsorpsiyonun aksine mikro gözenek hacminin doldurulmasıyla ilgili olduğu varsayılmıştır (Alberti vd., 2012; Al-Ghouti & Da'ana, 2020).



Şekil 3.15. D-R izoterm modeli

Tablo 3.3. D-R izoterm verileri

Parametreler	q_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2	RMSE
Değerler	177,02	0,7071	0,5915	102,80

Doğru Denklemi: $y = -1E-05x + 5,1763$

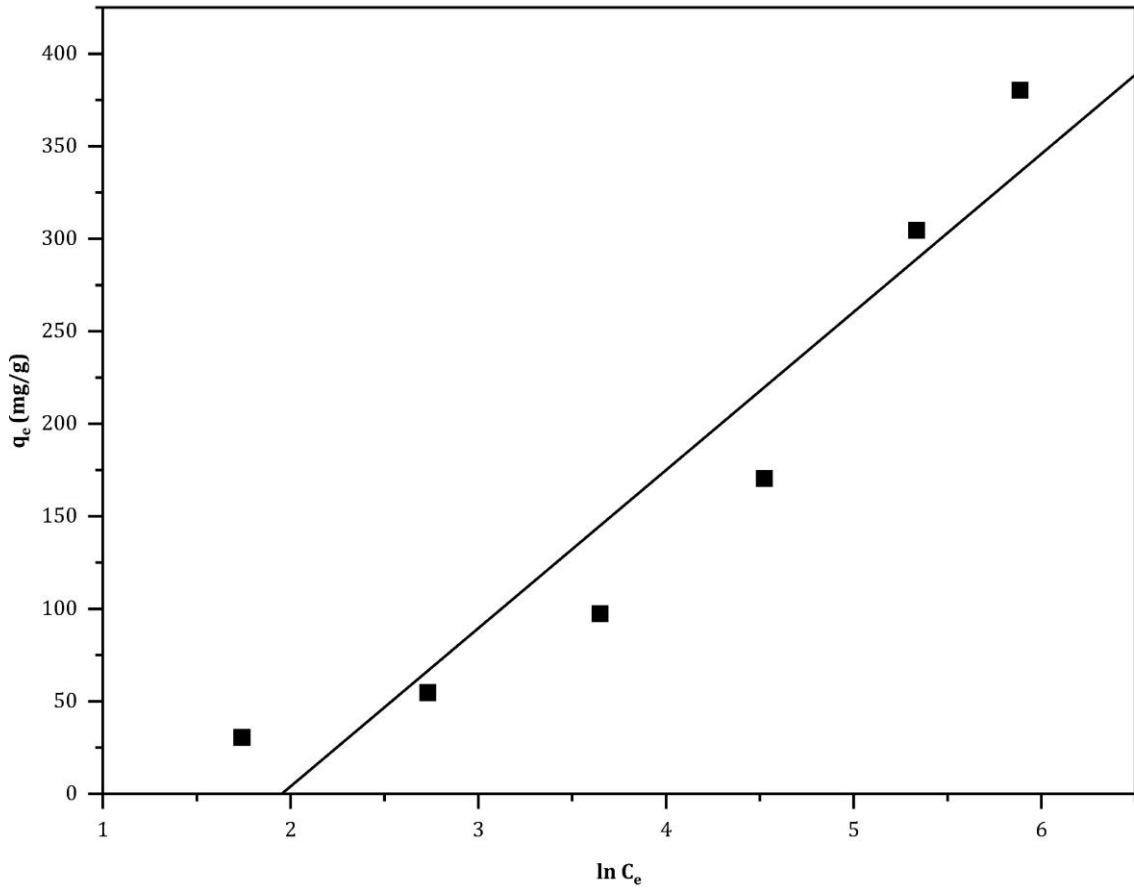
Doğrunun eğiminden elde edilen BD sabiti kullanılarak hesaplanan E değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu, 8-16 kJ/mol arasında olması ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Alver vd., 2020; Chabani vd., 2006).

Tablo 3.3'te görüldüğü gibi q_m 177,02 mg/g , E değeri 0,7071 kJ/mol ve R^2 0,5915 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada hesaplanan E değerinin 8'den küçük ($0,7071 < 8$) olması BY'nin manyetik biyokompozit küreler üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermiştir. Ancak R^2 değerinin oldukça düşük olması BY'nin adsorpsiyon davranışının

değerlendirilmesinde D-R izoterm modelinin kullanılmasının çok da uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon sürecinde, adsorbent ve adsorban arasındaki etkileşimleri dikkate alan bir faktör içeren Temkin modeli çok tabakalı bir süreç olarak varsayılır (Foo & Hameed, 2010; Mozaffari Majd vd., 2022). Bu izoterm modelinde, çok düşük ve çok büyük konsantrasyon değerleri göz ardı edildiğinde, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalacağı varsayılmaktadır (Abdelnaeim vd., 2016; Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

BY ile manyetik biyokompozit küreler arasındaki etkileşimi araştırmak için farklı derişimlerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen veriler Temkin modeline uygulandı. q_e 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri kullanılarak Şekil 3.16'da görülen doğrunun eğiminden B, kesim noktasından ise K_T değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.16. Temkin izoterm modeli

Tablo 3.4. Temkin izoterm verileri

Parametreler	B	b_T (kJ/mol)	K_T (L/g)	R^2	RMSE
Değerler	85,47	0,02850	0,2507	0,9067	34,50

Doğru Denklemi: $y = 85,47x - 166,83$

Bağlama enerjisini gösteren K_T sabitini değeri 0,2507 L/g olarak, adsorpsiyon ısıyla ilgili bir sabit olan b_T değeri ise 0,02850 kJ/mol olarak bulunmuştur. Modelin R^2 değeri ise 0,9067 olarak belirlenmiştir. Temkin modeli, Freundlich denkleminde ifade edildiği gibi, adsorpsiyon ısındaki düşüşün logaritmik değil doğrusal olduğunu ifade eder. Ayrıca sıcaklık etkisini dikkate alarak, adsorpsiyon ısı ile adsorban üzerindeki kaplama arasında doğrusal bir ilişki olduğunu varsayar (Abdul Mubarak vd., 2021; Anbia vd., 2010; Mahmoud vd., 2016).

Hesaplanan izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar Freundlich modelinin boyanın adsorpsiyonunu Langmuir, D-R ve Temkin modellerinden daha iyi tanımladığını göstermiştir.

3.5. Kinetik Değerlendirmeler

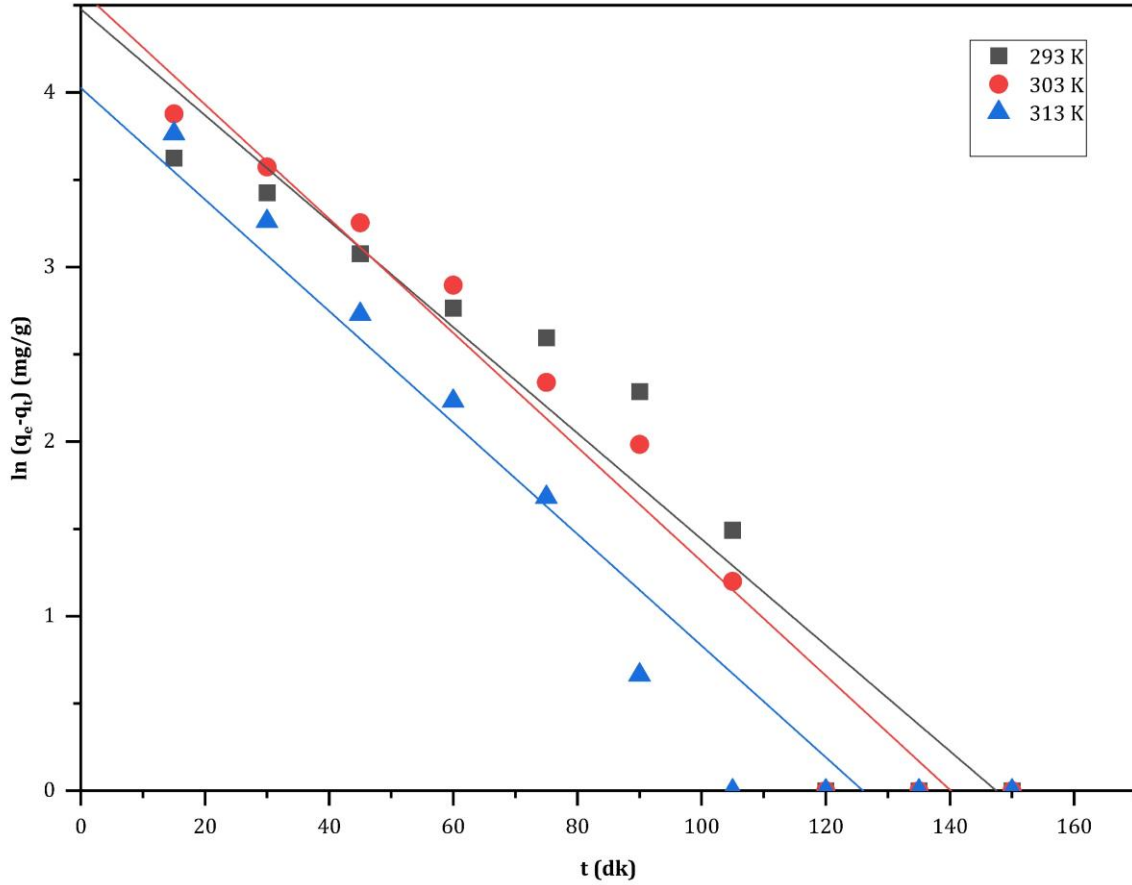
Bir molekülün ya da elementin katı bir yüzey üzerinde adsorpsiyonu üç adımda gerçekleşir; (I) maddenin (adsorbent) çözeltiden adsorbanın dış yüzeyine taşınması, (II) katı yüzeye bağlı sıvı filmde geçiş, (III) katının yüzey atomları ile fiziksel (van der Waals vb.) ve kimyasal (kovalant bağ vb.) etkileşimlerdir. Gözenekli katılarda ise madde, katı yüzeye bağlı sıvı filmde geçtikten sonra gözeneklere yavaşça difüze olarak adsorbe edilir (S. Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011).

Adsorpsiyonun gerçekleştiği hızın belirlenmesi, bir adsorpsiyon sisteminin başarılı tasarımı için temel bir faktördür. Kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen ve dolayısıyla makul bir süre içinde dengeye ulaşılmasına yardımcı olan deneysel koşullar dikkate alınarak yorumlanması, adsorpsiyon mekanizması ve adsorban ve adsorbent arasındaki etkileşimleri hakkında bilgi verir (İnal vd., 2021; Malamis & Katsou, 2013). Atık sulardan boya ve ağır metaller gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında birçok uygulama, hızlı bir adsorpsiyon hızına ve kısa temas süresine ihtiyaç duyar (Alver & Metin, 2012; Katal vd., 2012). Reaksiyon hızları bağımlı faktörler açık bir şekilde bilindiğinde, adsorpsiyon prosesinin karmaşık dinamiklerini anlamaya yardımcı olmasının yanı sıra endüstriyel uygulamalar için adsorbanın kullanılabilirliğini değerlendirmeye katkı sunacaktır (S. Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011).

Manyetik biyokompozit küreler ile BY'nin adsorpsiyonunda giderim hızı ve adsorpsiyon mekanizması sözde birinci derece kinetik modeli, sözde ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak analiz edildi.

Sözde birinci derece kinetik model üç farklı sıcaklık (293 K, 303 K ve 313 K) değeri için uygulandı. Sözde birinci derece kinetik model kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ karşı t (dk) grafiği çizilerek

Şekil 3.17’de verilmiştir. Eğiminden k_1 , kesim noktasından ise q_e değeri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.5’te verilmiştir. Sözde ikinci dereceden kinetik model için t/q_t ‘ye karşı t grafiği çizilerek Şekil 3.18’de verilmiştir. Eğim ve y eksenini kesim noktasından sırası ile q_t ve k_2 değerleri hesaplanarak Tablo 3.6’da verilmiştir.



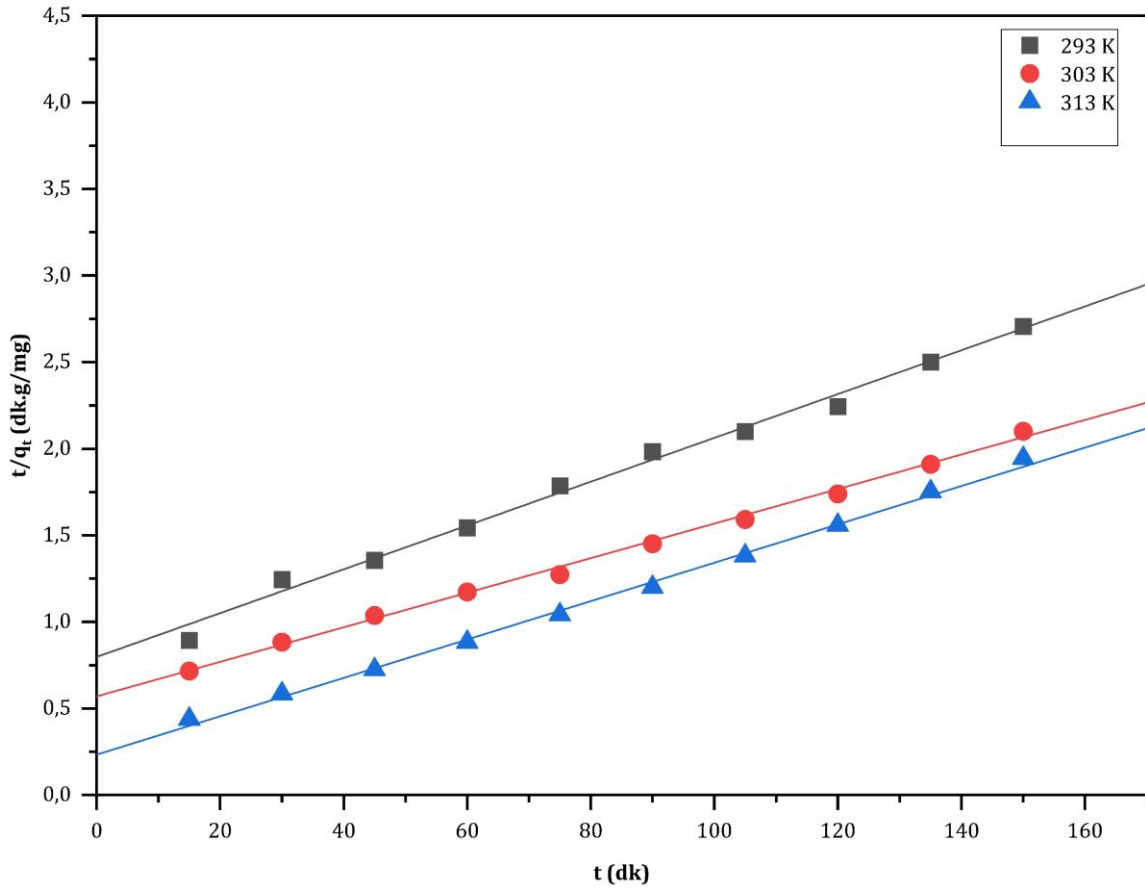
Şekil 3.17. Sözde birinci derece kinetik model

Çalışılan tüm sıcaklıklarda sözde birinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasiteleri deneysel adsorpsiyon kapasitelerinden farklı olduğu belirlenmiştir. Modelin R^2 değerleri 0,9840 - 0,9016 arasında hesaplanmıştır. Sözde ikinci dereceden kinetik model kullanılarak hesaplanan R^2 değerleri ise 0,99’den büyük bulunmuştur.

Literatürde birçok adsorpsiyon işlemi için başlangıç hızı, sözde birinci dereceden modelin yalnızca ilk 20 ila 30 dakikalık etkileşim için uygun olduğu ve tüm temas süresi aralığı için uygun olmadığı belirtilmiştir (McKay vd., 1999; S. Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011).

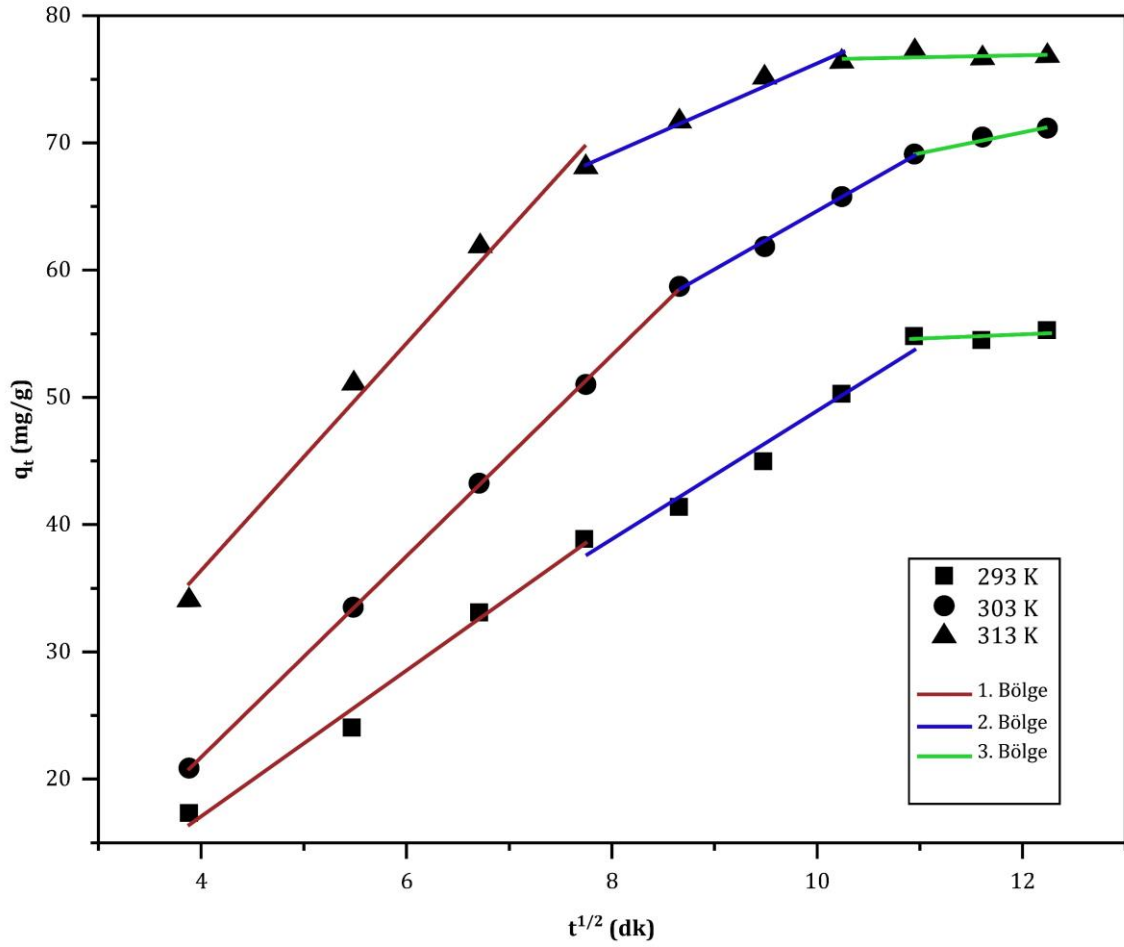
R^2 ve RMSE değerlerine göre BY’nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunun, sözde ikinci derece kinetik model ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Teorik adsorpsiyon kapasitelerinin deneysel adsorpsiyon kapasitelerinden yüksek bulunması manyetik

biyokompozit kürelerin yüzeyi ile boya molekülleri arasında farklı kimyasal etkileşimlerin meydana gelmesi ile açıklanabilir (Heibati vd., 2015).



Şekil 3.18. Sözde ikinci derece kinetik model

Partikül içi difüzyon direncinin adsorpsiyon sürecini etkileme olasılığı, partikül içi difüzyon modeli (Weber-Morris) kullanılarak araştırıldı. Weber-Morris teorisine göre, partikül içi difüzyon, bir reaksiyon veya sürecin hızını kontrol etmede önemli bir rol oynar (M. Li vd., 2021; A. Xu vd., 2023). Çözeltilerden adsorbanın yüzeyine adsorbent taşınması birkaç adımda gerçekleşir. İlk bölüm, çözeltilerden boya moleküllerinin adsorbanın dış yüzeyine kütle transferinden dolayı sınır tabakası difüzyonuna atfedilen hızlı bir adsorpsiyon işlemidir. İkinci bölüm, boya moleküllerinin adsorbanın dış yüzeyinden adsorban içine partikül içi difüzyonu nedeniyle kademeli adsorpsiyon aşamasına karşılık gelir. Son bölüm adsorpsiyon dengesini temsil eder ve bu aşamada, düşük boya konsantrasyonları nedeniyle partikül içindeki difüzyon hızı azalır (Pal vd., 2015).



Şekil 3.19. Partikül içi difüzyon kinetik model

$t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği çizilerek (Şekil 3.19) eğim ve kesim noktalarından sırası ile K_{int} ve C değerleri hesaplandı. Ayrıca R^2 ve RMSE değerleri de hesaplanarak veriler Tablo 3.7'de verilmiştir. Şekil 3.19'da BY'nin manyetik biyokompozit kürelere taşınmasının 3 adımda gerçekleştiği görülmektedir. Birinci adım boya molekülleri ile manyetik küreler arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimler ve adsorbanın boş bölgeleri nedeni ile sınır tabakası difüzyonuyla hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. İkinci adım partikül içi difüzyonuna karşılık gelir ve kademeli adsorpsiyon nedeniyle daha yavaştır. Adsorpsiyon süreci ilerledikçe, çözeltideki boya derişiminin azalması, manyetik kürelerin aktif bölgelerinin azalması ve kürelere adsorbe olan boya molekülleri ile çözeltideki boya moleküllerinin birbirini itmesi nedeni ile adsorpsiyona karşı direnç oluşmaya başlamıştır. Sonuç olarak, adsorpsiyonun dengeye ulaşması zaman alır (Pal vd., 2015; A. Xu vd., 2023).

Tablo 3.5. Sözde birinci derece kinetik model verileri

Parametreler	$q_{deneyysel}$ (mg/g)	q_{teorik} (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R ²	RMSE
293 K ($y = -0,0316x + 4,5096$)	54,85	90,88	0,0316	0,9016	6,18
303 K ($y = -0,0344x + 4,7154$)	69,30	111,65	0,0344	0,9403	6,90
313 K ($y = -0,0417x + 4,5524$)	77,32	84,85	0,0417	0,9840	3,26

Tablo 3.6. Sözde ikinci derece kinetik model verileri

Parametreler	$q_{deneyysel}$ (mg/g)	q_{teorik} (mg/g)	k_2 (dk ⁻¹)	R ²	RMSE
293 K ($y = 0,0127x + 0,7880$)	54,85	78,74	0,7880	0,9923	1,00
303 K ($y = 0,0099x + 0,5671$)	69,30	101,01	0,5671	0,9972	0,91
313 K ($y = 0,0111x + 0,2326$)	77,32	90,09	0,2326	0,9971	1,68

Tablo 3.7. Partikül içi difüzyon kinetik model verileri

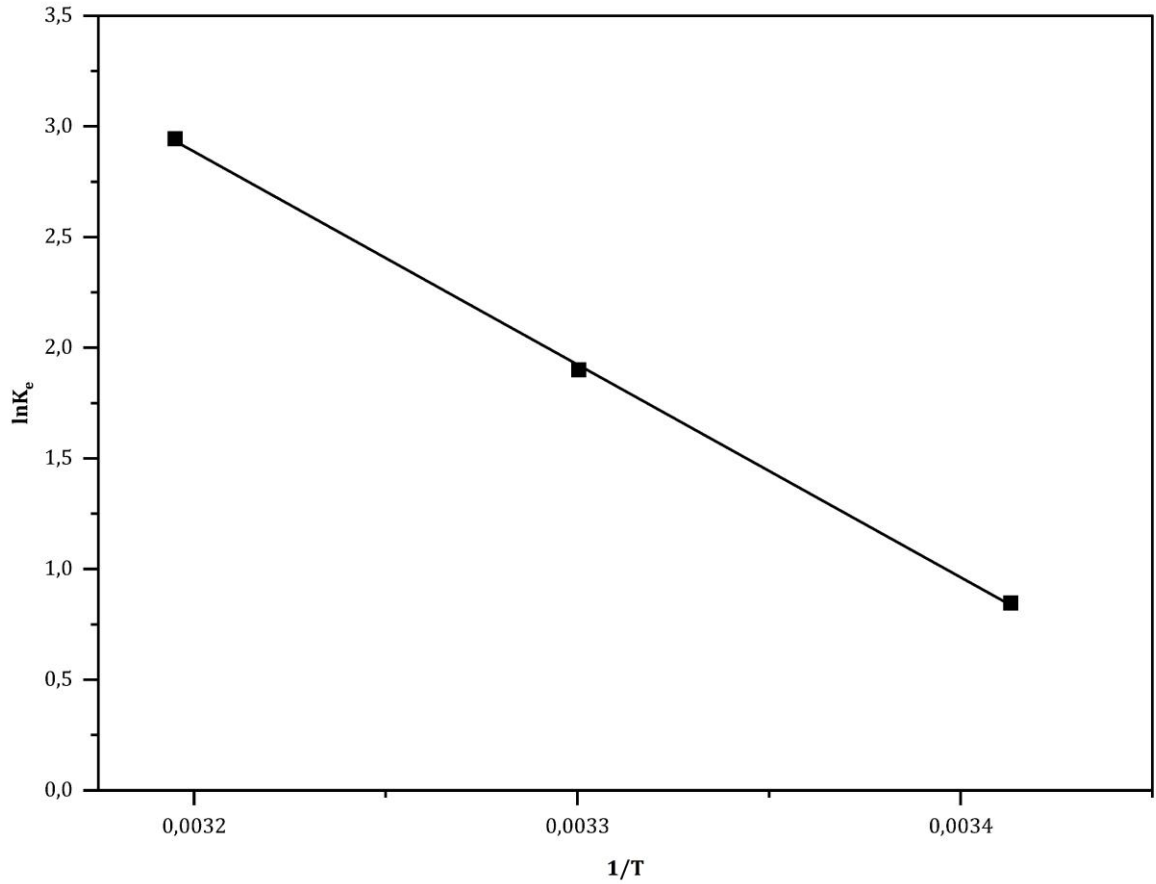
Parametreler	Denklem	C	K_{int} (mg/g.dk)	R ²	RMSE	
293 K	I.Bölge	$y = 5,7194x - 5,6512$	5,65	5,71	0,9874	0,93
	II.Bölge	$y = 5,0407x - 1,3418$	1,34	5,04	0,9673	0,98
	III. Bölge	$y = 0,4173x + 50,115$	50,11	0,41	0,4379	0,24
303 K	I.Bölge	$y = 7,8899x - 9,6115$	9,61	7,88	0,9998	0,16
	II.Bölge	$y = 4,584x + 18,965$	18,96	4,58	0,9957	0,28
	III. Bölge	$y = 1,6001x + 51,869$	51,86	1,60	0,9747	0,13
313 K	I.Bölge	$y = 8,9108x + 0,936$	0,93	8,91	0,9874	1,45
	II.Bölge	$y = 3,4298x + 42,082$	42,08	3,42	0,9749	0,56
	III. Bölge	$y = 0,1563x + 75,231$	75,23	0,15	0,1985	0,24

Adsorpsiyon sürecindeki her adımda elde edilen yüksek R^2 değerleri BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun da etkili olduğunu göstermiştir. Ancak grafiklerin orijinden geçmemesi partikül içi difüzyonun tek başına hız kontrol adımı olmadığını ortaya koymuştur (Alver & Metin, 2012; Pal vd., 2015). Bu nedenle, çoklu doğrusallık ve sınır tabakası kalınlığının varlığı, partikül içi difüzyon modeli ile kombinasyon halinde, başka bazı mekanizmaların da adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynayabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak, yüzey adsorpsiyonu (sözde ikinci dereceden) ile partikül içi difüzyon prosesinin aynı anda gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Jiang vd., 2017).

Sıcaklık artışı ile sınır tabakası kalınlığı (C) değerinin artması elektrostatik etkileşimin adsorpsiyona daha fazla katkı sunduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışılan sıcaklıklarda partikül içi difüzyon modeli için hız parametreleri olan K_{int2} , K_{int1} 'den daha düşüktür, bu da boyanın adsorbanın dış yüzeyinden adsorban içine partikül içi difüzyonunun hız kontrol aşaması olduğunu göstermiştir (A. Xu vd., 2023).

3.6. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Sıcaklık, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini ve boya adsorpsiyonunun taşıma/kinetik sürecini etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle, manyetik biyokompozit kürelerin üzerine boya adsorpsiyonunda entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerjisi (ΔG) gibi sıcaklık değişimi ile belirlenebilen prosesin termodinamik parametreleri $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ Van't Hoff grafiği (Şekil 3.20) ve Gibbs-Helmholtz denklemi kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Van't Hoff grafiği

Termodinamik çalışmalar 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Belirtilen sıcaklıklarda dengedeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 70, 87 ve 95 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak ilerlediğini göstermiştir. Van't Hoff grafiğinin eğiminden standart entalpi (ΔH) değeri 79,9 kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemi, entalpi değişiminin büyüklüğüne göre fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir. Entalpi değişiminin büyüklüğü 84 kJ/mol'den az ise adsorpsiyonun fiziksel, 84 - 420 kJ/mol aralığında ise kimyasal olduğu kabul edilir. Ayrıca entalpi değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik, negatif olması ise ekzotermik olduğunu ifade eder (Alver & Metin, 2012; Errais vd., 2011). BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunda hesaplanan entalpi değeri adsorpsiyonda fiziksel kuvvetlerin etkili olduğunu ve adsorpsiyon sürecin endotermik olarak ilerlediğini göstermiştir.

Tablo 3.8. Termodinamik parametreler

Parametreler	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
Değerler	79,90	0,280	-2,0640 (293 K) -4,7887 (303 K) -7,6622 (313 K)

Hesaplanan pozitif ΔS° değeri (0.280 j/mol.K) boya moleküllerinin manyetik biyokompozit kürelere afinitesinin iyi olduğunu göstermiştir (Han vd., 2010; A. Xu vd., 2023). Ayrıca, ΔS° 'in pozitif değeri, boya molekülünün adsorbantın aktif bölgesi üzerine adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı arayüzünde rastgeleliğin arttığını (daha yüksek serbestlik derecesi) göstermiştir. Tablo 3.8'de görüldüğü gibi ΔG° 'nin negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. ΔG° değerleri, sıcaklıktaki artışla kademeli olarak azalmıştır. Bu durumda, boya molekülleri ile manyetik biyokompozit küreler arasındaki daha güçlü adsorplama kuvvetinin yanı sıra yüksek sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşme derecesinin arttığını gösterir (Ghorai vd., 2013; Pal vd., 2015).

SONUÇ

Katyonic bir boya olan brillant yeşili sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için ceviz kabuğu tozu katkı aljinat/ksantan gam manyetik biyokompozit küreler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen kürelerin karakterizasyonu SEM, FTIR ve TGA/DTG ile yapılmıştır. Manyetik biyokompozit kürelerin FTIR spektrumlarına göre boya adsorplanmış manyetik biyokompozit kürelerin piklerinde meydana gelen kaymalar BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorplandığını göstermiştir. SEM analizlerinde sentezlenen manyetik biyokompozitin küresel formda ve yüzeylerinin pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında ise küresel formunu koruduğu ve pürüzlülüğün arttığı tespit edilmiştir. TGA ve DTG analizlerinde manyetik biyokompozit kürelerin termal bozunma profillerinin üç ana aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerden BY'nin uzaklaştırılmasında aljinat kürelere KS ve C ilavesinin etkisini incelemek için %1,5 aljinat içeren çözeltilere %0,25 KS, %0,5 C ve belirtilen oranlarda iki bileşeni de içerecek şekilde ilave yapılarak hazırlanan manyetik biyokompozit kürelerden 0,5 g alınarak pH: 4 de 50 mg/L 50 mL boya çözeltisine eklenerek 120 dakika süre ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Manyetik kürelere ksantan gam ilavesi adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık %12 artırırken ceviz kabuğu tozu ilavesinin %37 lik bir artış sağladığı belirlenmiştir. Her iki bileşenin ilavesi ile hazırlanan manyetik biyokompozit küreler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise manyetik aljinat kürelere göre adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %58'lik bir artış sağlanmıştır.

BY'nin uzaklaştırılmasında %0,5 C içeren %1,5 aljinat çözeltisine farklı oranlarda KS eklenerek sentezlenen manyetik biyokompozit küreler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında maksimum uzaklaştırma etkinliği manyetik biyokompozit kürelere %0,5 KS ilavesi ile elde edilmiştir. C oranının etkisini araştırmak için %1,5 AL ve %0,5 KS içeren çözeltilere farklı oranlarda C eklenerek hazırlanan manyetik biyokompozit küreler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise en iyi sonuçlar %1 C içeren manyetik biyokompozit küreler ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en uygun manyetik biyokompozit kompozisyonu %1,5 AL-%0,5 KS-%1 C olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyona etkili parametreleri belirlemek için yapılan çalışmalarda optimum pH 8, adsorpsiyon süresi ise 120 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarının artırılması ile uzaklaştırma yüzdesinde önemli miktarda artış sağlanırken elektrolit ilavesinin uzaklaştırma etkinliğini azalttığı tespit edilmiştir. Çözelti ortamındaki boya derişimindeki artış adsorpsiyon kapasitesinde önemli miktarda artış sağlamıştır. Boya derişimi 600mg/L olduğunda adsorpsiyon kapasitesi $380 \pm 17,25$ mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışının adsorpsiyon etkinliğini artırdığı ve adsorpsiyon süresini kısalttığı tespit edilmiştir.

Manyetik biyokompozit kürelere BY'nin adsorpsiyon izotermleri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak incelenmiş ve izoterm

modellerinin R^2 ve RMSE değerleri incelendiğinde daha yüksek R^2 ve düşük RMSE değerine sahip olması nedeni ile adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha yüksek doğruluk ile uyduğu tespit edilmiştir.

Manyetik biyokompozit küreler ile BY'nin adsorpsiyonunda giderim hızı ve adsorpsiyon mekanizması sözde birinci derece kinetik modeli, sözde ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak analiz edilmiştir. R^2 ve düşük hata (RMSE) değerlerine göre BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunun, sözde ikinci derece kinetik model ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ve partikül içi difüzyon modeli uygulanarak yapılan analizlerde adsorpsiyonun üç adımda gerçekleştiği, partikül içi difüzyonunun hız kontrol aşaması olduğu ve her adımda elde edilen yüksek R^2 ve düşük RMSE değerleri BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun da etkili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, yüzey adsorpsiyonu (sözde ikinci dereceden) ile partikül içi difüzyon prosesinin aynı anda gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Manyetik biyokompozit kürelerin BY adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) gibi sıcaklık değişimi ile belirlenebilen prosesin termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerden ΔH 79,9 kJ/mol, ΔS° ise 0.280 J/mol.K olarak belirlenmiştir. ΔG° 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda sırası ile -2,0640, -4,7887,-7,6622 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Hesaplanan entalpi değerinden BY'nin manyetik biyokompozit kürelere adsorpsiyonunda fiziksel kuvvetlerin etkili olduğu ve adsorpsiyon sürecin endotermik olarak ilerlediği sonucuna varılmıştır. Pozitif entropi değeri boya moleküllerinin manyetik biyokompozit kürelere afinitesinin iyi olduğunu göstermiştir. ΔG° 'nin negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca ΔG° değerlerinin sıcaklık artışı ile kademeli olarak azalması boya molekülleri ile manyetik biyokompozit küreler arasındaki etkileimin arttığını ve sıcaklık artışı ile kendiliğinden gerçekleşme derecesinin arttığını göstermiştir.

Hazırlanan manyetik biyokompozit küreler ile katyonik bir boya olan BY'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan adsorpsiyon çalışmaların yanı sıra (pH, zaman, adsorban doğazı vb.), izoterm ve kinetik çalışmalar sonucunda sentezlenen adsorbanın katyonik boyaların gideriminde alternatif bir adsorban olarak düşünülebileceği değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

Abdelnaeim, M. Y., El Sherif, I. Y., Attia, A. A., Fathy, N. A., & El-Shahat, M. F. (2016). Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II). *International Journal of Mineral Processing*, 157, 80-88. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2016.09.013>

Abdul Mubarak, N. S., Chuan, T. W., Khor, H. P., Jawad, A. H., Wilson, L. D., & Sabar, S. (2021). Immobilized Fe-Loaded Chitosan Film for Methyl Orange Dye Removal: Competitive Ions, Reusability, and Mechanism. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(4), 1050-1062. <https://doi.org/10.1007/S10924-020-01949-8/METRICS>

Abe, F. R., Gravato, C., Soares, A. M. V. M., & de Oliveira, D. P. (2017). Biochemical approaches to assess oxidative stress induced by exposure to natural and synthetic dyes in early life stages in zebrafish. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 80(23-24), 1259-1268. <https://doi.org/10.1080/15287394.2017.1371091>

Abu Elella, M. H., Goda, E. S., Gab-Allah, M. A., Hong, S. E., Pandit, B., Lee, S., Gamal, H., Rehman, A. U., & Yoon, K. R. (2021). Xanthan gum-derived materials for applications in environment and eco-friendly materials: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104702. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104702>

Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12, 8-24. <https://doi.org/10.1016/J.WRI.2015.09.002>

Adzmi, F., Meon, S., Musa, M. H., & Yusuf, N. A. (2012). Preparation, characterisation and viability of encapsulated *Trichoderma harzianum* UPM40 in alginate-montmorillonite clay. <http://dx.doi.org/10.3109/02652048.2012.659286>, 29(3), 205-210. <https://doi.org/10.3109/02652048.2012.659286>

Agarwal, S., Gupta, V. K., Ghasemi, M., & Azimi-Amin, J. (2017). Peganum harmala-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 296-305. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.01.097>

Ahmad, R., & Mirza, A. (2017). Green synthesis of Xanthan gum/Methionine-bentonite nanocomposite for sequestering toxic anionic dye. *Surfaces and Interfaces*, 8, 65-72. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2017.05.001>

Ahmad, R., & Ansari, K. (2020). Chemically treated Lawsonia inermis seeds powder (CTLISP): An eco-friendly adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100417. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2020.100417>

Ai, L., Li, M., & Li, L. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3475-3483.

Aichour, A., & Zaghouane-Boudiaf, H. (2019). Highly brilliant green removal from wastewater by mesoporous adsorbents: Kinetics, thermodynamics and equilibrium isotherm studies. *Microchemical Journal*, 146, 1255-1262. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.02.040>

- Aksel EREN, H., & Anış, P. (2006). Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Cilt*, 11(1). <http://acikerisim.uludag.edu.tr/jspui/handle/11452/11867>
- Albatrni, H., Qiblawey, H., & Al-Marri, M. J. (2022). Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102527. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102527>
- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., & Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(1-2), 28-45. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2011.08.022>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383>
- Aliyu, M., Abdullah, A. H., & Tahir, M. I. bin M. (2022). Adsorption tetracycline from aqueous solution using a novel polymeric adsorbent derived from the rubber waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 136, 104333. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2022.104333>
- Al-Saidi, M., & Elagib, N. (2017). Towards understanding the integrative approach of the water, energy and food nexus. *The Science of the total environment*, 574, 1131-1139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.046>
- Alver, E., & Metin, A. ü. (2012). Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 59-67. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.06.038>
- Alver, E., & Metin, A. Ü. (2017). Chitosan based metal-chelated copolymer nanoparticles: Laccase immobilization and phenol degradation studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 125, 235-242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.07.012>
- Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 104-113. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.02.330>
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., & Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1), 116-121. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2007.11.013>
- Anbia, M., Hariri, S. A., & Ashrafizadeh, S. N. (2010). Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3. *Applied Surface Science*, 256(10), 3228-3233. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.12.010>
- Aroguz, A. Z. (2006). Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 100-105. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.027>
- Asadullah, M., Asaduzzaman, M., Kabir, M. S., Mostofa, M. G., & Miyazawa, T. (2010). Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from

aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 437-443. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.072>

Ashrafi, M., Bagherian, G., Chamjangali, M. A., & Goudarzi, N. (2018). Removal of Brilliant Green and Crystal violet from Mono- and Bi-component Aqueous Solutions Using NaOH-modified Walnut Shell. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5(1), 95-114. <https://doi.org/10.22036/ABCR.2018.106139.1172>

Ayalew, A. A. (2023). Comparative adsorptive performance of adsorbents developed from kaolin clay and limestone for de-fluoridation of groundwater. *South African Journal of Chemical Engineering*, 44, 1-13. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2022.11.002>

Azanaw, A., Birlie, B., Teshome, B., & Jemberie, M. (2022). Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100230. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2022.100230>

Bastos, L. P. H., de Carvalho, C. W. P., & Garcia-Rojas, E. E. (2018). Formation and characterization of the complex coacervates obtained between lactoferrin and sodium alginate. *International journal of biological macromolecules*, 120, 332-338.

Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., & Hameed, B. H. (2015). Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 270, 621-630. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.02.030>

Bhardwaj, T. R., Kanwar, M., Lal, R., & Gupta, A. (2000). Natural Gums and Modified Natural Gums as Sustained-Release Carriers. <http://dx.doi.org/10.1081/DDC-100100266>. <https://doi.org/10.1081/DDC-100100266>

Bhat, I. M., Wani, S. M., Mir, S. A., & Masoodi, F. A. (2022). Advances in xanthan gum production, modifications and its applications. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 42, 102328. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2022.102328>

Bhatnagar, A., & Jain, A. K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 49-55. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.08.076>

Bian, Y., Bian, Z. Y., Zhang, J. X., Ding, A. Z., Liu, S. L., & Wang, H. (2015). Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal. *Applied Surface Science*, 329, 269-275. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.12.090>

Bonetto, L. R., Ferrarini, F., De Marco, C., Crespo, J. S., Guégan, R., & Giovanela, M. (2015). Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 11-20. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.02.006>

Boorboor Azimi, E., Badiei, A., & Ghasemi, J. B. (2019). Efficient removal of malachite green from wastewater by using boron-doped mesoporous carbon nitride. *Applied Surface Science*, 469, 236-245. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.11.017>

- Cao, J. S., Lin, J. X., Fang, F., Zhang, M. T., & Hu, Z. R. (2014). A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, *163*, 199-205. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.04.046>
- Castro Silva, F., da Silva, M. M. F., Lima, L. C. B., Osajima, J. A., & da Silva Filho, E. C. (2018). Modifying cellulose with metaphosphoric acid and its efficiency in removing brilliant green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, *114*, 470-478. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.03.089>
- Chabani, M., Amrane, A., & Bensmaili, A. (2006). Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, *125*(2), 111-117. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.08.014>
- Chen, Y., He, F., Ren, Y., Peng, H., & Huang, K. (2014). Fabrication of chitosan/PAA multilayer onto magnetic microspheres by LbL method for removal of dyes. *Chemical Engineering Journal*, *249*, 79-92. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.03.093>
- Chequer, F. M. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., & de Oliveira, D. P. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. İçinde M. Günay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Cinar, O., Yasar, S., Kertmen, M., Cirik, K., Yigit, N., & Kitis, M. (2008). Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection - PROCESS SAF ENVIRON PROT*, *86*, 455-460. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.03.001>
- Çelekli, A., Birecikligil, S. S., Geyik, F., & Bozkurt, H. (2012). Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource Technology*, *103*(1), 64-70. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.09.106>
- Çiçekçi, A., Dönmez, B., Kavcı, E., & Laçin, Ö. (2020). Malahit yeşilinin şeftali çekirdeği kabuğu üzerine adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *5*(2), 103-111.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, *3*(1), 38-45.
- Dahlan, I., Zwain, H. M., Seman, M. A. O., Baharuddin, N. H., & Othman, M. R. (2019). Adsorption of brilliant green dye in aqueous medium using magnetic adsorbents prepared from rice husk ash. *AIP Conference Proceedings*, *2124*(1), 020017. <https://doi.org/10.1063/1.5117077>
- Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. L. (2014). Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1434-1444. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.07.008>
- Debnath, S., & Das, R. (2023). Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. *Ceramics International*, *49*(10), 16199-16215. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.01.218>

- Dellamatrice, P. M., Silva-Stenico, M. E., Moraes, L. A. B. de, Fiore, M. F., & Monteiro, R. T. R. (2017). Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian Journal of Microbiology*, 48(1), 25-31. <https://doi.org/10.1016/J.BJM.2016.09.012>
- Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., & Wang, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 326-334. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.06.013>
- Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 55, 327-329.
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 103-110. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.08.015>
- Elmorsi, T. M. (2011). Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 2(06), 817.
- El-Sharkawy, R. G. (2019). Anchoring of green synthesized silver nanoparticles onto various surfaces for enhanced heterogeneous removal of brilliant green dye from aqueous solutions with error analysis study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123871. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.123871>
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275(1-3), 74-81. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.02.031>
- Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Nyoo Putro, J., Santoso, S. P., Kurniawan, A., Ju, Y.-H., & Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>
- Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P. G., & Yang, L. (2011). Basic dye adsorption onto an agro-based waste material – Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). *Bioresource Technology*, 102(22), 10280-10285. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.08.090>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013>
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M., & Purkait, M. K. (2011). A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281(1), 226-233. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.07.068>
- Ghaedi, M., Negintaji, G., karimi, H., & Marahel, F. (2014). Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1444-1452. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.07.030>
- Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & vasudevan ramakrishnan, V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, 5.

- Ghorai, S., Sarkar, A. K., Panda, A. B., & Pal, S. (2013). Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresource Technology*, *144*, 485-491. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.06.108>
- Gopalakannan, V., & Viswanathan, N. (2015). Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, *72*, 862-867. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2014.09.024>
- Greluk, M., & Hubicki, Z. (2010). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal*, *162*(3), 919-926. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.06.043>
- Guo, X., Wang, Y., Qin, Y., Shen, P., & Peng, Q. (2020). Structures, properties and application of alginic acid: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *162*, 618-628. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.180>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, *90*(8), 2313-2342. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2008.11.017>
- Güneş E. (2021). Thymus Vulgaris Atığı Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Boyar Madde Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Ve Bilimleri Anabilim Dalı*.
- Habibi, H., & Khosravi-Darani, K. (2017). Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *10*, 130-140. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2017.02.013>
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, *5*(2), 212-223.
- Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J., & Lu, Y. (2006). Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(1), 550-557. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.02.029>
- Han, R., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., & Dou, C. (2010). Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, *175*(1-3), 1056-1061. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.10.118>
- Hasany, S. M., & Chaudhary, M. H. (1996). Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, *47*(4), 467-471. [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00310-X](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00310-X)
- Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Al-Ghouti, M. A., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2015). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *Journal of Molecular Liquids*, *208*, 99-105. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.03.057>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, *34*(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

- Hua, D., Gao, S., Zhang, M., Ma, W., & Huang, C. (2020). A novel xanthan gum-based conductive hydrogel with excellent mechanical, biocompatible, and self-healing performances. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116743. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116743>
- Imran, M., Islam, A. U., Tariq, M. A., Siddique, M. H., Shah, N. S., Khan, Z. U. H., Amjad, M., Din, S. U., Shah, G. M., Naeem, M. A., Nadeem, M., Nawaz, M., & Rizwan, M. (2019). Synthesis of magnetite-based nanocomposites for effective removal of brilliant green dye from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 24489-24502. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-05706-W/METRICS>
- Inglezakis, V. J., Kudarova, A., Guney, A., Kinayat, N., & Tauanov, Z. (2023). Efficient mercury removal from water by using modified natural zeolites and comparison to commercial adsorbents. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 32, 101017. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2023.101017>
- İnal, M., Erduran, N., & Gökğöz, M. (2021). The dye adsorption and antibacterial properties of composite polyacrylamide cryogels modified with ZnO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 200-210. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2021.04.001>
- Jiang, F., Dinh, D. M., & Hsieh, Y. Lo. (2017). Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 173, 286-294. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.05.097>
- Julinová, M., Vaňharová, L., Šašinková, D., Kalendová, A., & Burešová, I. (2022). Characterization and biodegradation of ternary blends of lignosulfonate/synthetic zeolite/polyvinylpyrrolidone for agricultural chemistry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 213, 110-122. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.05.153>
- Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Baei, M. S., & Ghayyem, M. A. (2012). Charcoal ash as an adsorbent for Ni(II) adsorption and its application for wastewater treatment. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(2), 374-383. https://doi.org/10.1021/JE200953H/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JE-2011-00953H_0016.GIF
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.06.060>
- Kayacan S. (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.*
- Khan, S., & Malik, A. (2013). Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater. *Environmental Deterioration and Human Health: Natural and Anthropogenic Determinants*, 55-71. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7890-0_4
- Kismir, Y., & Aroguz, A. (2011). Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J*, 172, 199-206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.090>
- Kong, L., Qiu, F., Zhao, Z., Zhang, X., Zhang, T., Pan, J., & Yang, D. (2016). Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. *Journal of Cleaner Production*, 137, 51-59. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.07.067>

- Krstić, V. (2021). Role of zeolite adsorbent in water treatment. *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues*, 417-481. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6>
- Kumar, R., & Barakat, M. A. (2013). Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal*, 226, 377-383. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.04.063>
- Laasri, L., Elamrani, M. K., & Cherkaoui, O. (2007). Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust. *Environmental Science and Pollution Research*, 14(4), 237-240. <https://doi.org/10.1065/ESPR2006.08.331/METRICS>
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Laskar, N., & Kumar, U. (2019). Removal of Brilliant Green dye from water by modified Bambusa Tulda: adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1649-1662. <https://doi.org/10.1007/S13762-018-1760-5/METRICS>
- Lellis, B., Zani Fávaro-Polonio, C., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Levic, S., Djordjevic, V., Rajic, N., Milivojevic, M., Bugarski, B., & Nedovic, V. (2013). Entrapment of ethyl vanillin in calcium alginate and calcium alginate/poly(vinyl alcohol) beads. *Chemical Papers*, 67(2), 221-228. <https://doi.org/10.2478/S11696-012-0260-1/METRICS>
- Li, M., Li, X., Wang, L., Pei, Y., An, M., Liu, J., Zheng, X., & Tang, K. (2021). Highly efficient and selective removal of anionic dyes from water using a cellulose nanofibril/chitosan sponge prepared by dehydrothermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105745. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105745>
- Li, S. (2010). Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose. *Bioresource Technology*, 101(7), 2197-2202. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.11.044>
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., & Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28(3), 294-302. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2008.03.007>
- Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 126-131. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.03.063>
- Liu, M., Li, X., Du, Y., & Han, R. (2019). Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. *Bioresource Technology Reports*, 5, 238-242. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2018.11.006>

- Liu, Z., Li, Z., Zhao, X., Zhang, L., & Li, Q. (2018). Highly Efficient Flame Retardant Hybrid Composites Based on Calcium Alginate/Nano-Calcium Borate. *Polymers* 2018, Vol. 10, Page 625, 10(6), 625. <https://doi.org/10.3390/POLYM10060625>
- Mahmoodi, N. M., & Najafi, F. (2012). Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 153-160. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.02.026>
- Mahmoodi, N. M., Salehi, R., & Arami, M. (2011). Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, 272(1-3), 187-195. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.01.023>
- Mahmoud, H. R., Ibrahim, S. M., & El-Molla, S. A. (2016). Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. *Advanced Powder Technology*, 27(1), 223-231. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2015.12.006>
- Malamis, S., & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 428-461. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.03.024>
- Mane, V. S., Deo Mall, I., & Chandra Srivastava, V. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 84(4), 390-400. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2006.06.024>
- Mane, V. S., & Babu, P. V. V. (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*, 273(2-3), 321-329. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.01.049>
- Mansour, R. A., El Shahawy, A., Attia, A., & Beheary, M. S. (2020). Brilliant Green Dye Biosorption Using Activated Carbon Derived from Guava Tree Wood. *International Journal of Chemical Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8053828>
- Mansoura, R., Simedab, G., & Zaatout, A. (2020). Adsorption studies on brilliant green dye in aqueous solutions using activated carbon derived from guava seeds by chemical activation with phosphoric acid. *Desalin. Water Treat.*, 202, 396-409.
- Mashkoor, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 166408. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2020.166408>
- McKay, G., Ho, Y. S., & Ng, J. C. Y. (1999). Biosorption of copper from waste waters: a review. *Separation and Purification Methods*, 28(1), 87-125.
- Melhaoui, R., Miyah, Y., Kodad, S., Houmy, N., Addi, M., Abid, M., Mihamou, A., Serghini-Caid, H., Lairini, S., Tijani, N., Hano, C., & Elamrani, A. (2021). On the Suitability of Almond Shells for the Manufacture of a Natural Low-Cost Bioadsorbent to Remove Brilliant Green: Kinetics and Equilibrium Isotherms Study. *The Scientific World Journal*, 2021, 6659902. <https://doi.org/10.1155/2021/6659902>

- Metin, A. Ü., Doğan, D., & Can, M. (2020). Novel magnetic gel beads based on ionically crosslinked sodium alginate and polyanetholesulfonic acid: Synthesis and application for adsorption of cationic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123659.
- Miao, X., Tang, Y., Wong, C. W. Y., & Zang, H. (2015). The latent causal chain of industrial water pollution in China. *Environmental Pollution*, 196, 473-477. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2014.11.010>
- Mittal, H., Morajkar, P. P., Al Alili, A., & Alhassan, S. M. (2020). In-Situ Synthesis of ZnO Nanoparticles using Gum Arabic Based Hydrogels as a Self-template for Effective Malachite Green Dye Adsorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(6), 1637-1653. <https://doi.org/10.1007/S10924-020-01713-Y>
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H., & Zerrouq, F. (2017). Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 23, 20-28. <https://doi.org/10.1016/J.JAUBAS.2016.06.001>
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Khalil, A., & Zerrouq, F. (2018). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. *Surfaces and Interfaces*, 11, 74-81. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2018.03.006>
- Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., Sardi, A., Boukoussa, B., Sassi, M., & Bengueddach, A. (2020). Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115399. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.115399>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151334>
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 387-395. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.03.110>
- Nandi, B. K., & Patel, S. (2017). Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2961-S2968. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2013.11.032>
- Netpradit, S., Thiravetyan, P., & Towprayoon, S. (2004). Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2), 255-261. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2003.08.073>
- Noroozi, B., & Sorial, G. A. (2013). Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 25(3), 419-429. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6)
- Laçın O., & Bastaban B., F. (2019). Aktif Karbon Üzerine Perteknetat Oksoanyonunun Denge İzoterm Modelinin Belirlenmesi. *Journal*, 4(1), 37-46.
- Osagie, C., Othmani, A., Ghosh, S., Malloum, A., Kashitarash Esfahani, Z., & Ahmadi, S. (2021). Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2195-2218. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.07.085>

Öden, & Kamil, M. (2015). *Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı KONYA.

Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2009). Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 499-509. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.04.002>

Pal, S., Patra, A. S., Ghorai, S., Sarkar, A. K., Mahato, V., Sarkar, S., & Singh, R. P. (2015). Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. *Bioresource Technology*, 191, 291-299. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.04.099>

Papageorgiou, S. K., Kouvelos, E. P., Favvas, E. P., Sapalidis, A. A., Romanos, G. E., & Katsaros, F. K. (2010). Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 345(4), 469-473. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2009.12.010>

Parikh, A., & Madamwar, D. (2006). Partial characterization of extracellular polysaccharides from cyanobacteria. *Bioresource Technology*, 97(15), 1822-1827. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.09.008>

Priyadarshini, B., Patra, T., & Sahoo, T. R. (2021). An efficient and comparative adsorption of Congo red and Trypan blue dyes on MgO nanoparticles: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(2), 478-488. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2020.09.004>

Qadeer, R. (2007). Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nirtic acid medium. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects - COLLOID SURFACE A*, 293, 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.035>

Rai, P., Gautam, R. K., Banerjee, S., Rawat, V., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2281-2291. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.08.017>

Raniga, M., Mudgal, A., Patel, V. K., Patel, J., & Kumar Sinha, M. (2023). Modification of activated carbon-based adsorbent for removal of industrial dyes and heavy metals: A review. *Materials Today: Proceedings*, 77, 286-294. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.11.358>

Rao, M. M., Ramana, D. K., Seshaiyah, K., Wang, M. C., & Chien, S. W. C. (2009). Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1006-1013. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.002>

Raveendra, R. S., Prashanth, P. A., Hari Krishna, R., Bhagya, N. P., Nagabhushana, B. M., Raja Naika, H., Lingaraju, K., Nagabhushana, H., & Daruka Prasad, B. (2014). Synthesis, structural characterization of nano ZnTiO₃ ceramic: An effective azo dye adsorbent and antibacterial agent. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4), 357-365. <https://doi.org/10.1016/J.JASCER.2014.07.008>

- Ravi, & Pandey, L. M. (2019). Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. *Applied Clay Science*, 169, 102-111. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2018.12.019>
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.07.019>
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1-2), 39-58. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2010.12.004>
- Sharma, V., Rekha, P., & Mohanty, P. (2016). Nanoporous hypercrosslinked polyaniline: An efficient adsorbent for the adsorptive removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 1091-1100. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.07.130>
- Shirsath, S. R., Patil, A. P., Patil, R., Naik, J. B., Gogate, P. R., & Sonawane, S. H. (2013). Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 914-923. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2012.11.010>
- Singh, M., Dosanjh, H. S., & Singh, H. (2016). Surface modified spinel cobalt ferrite nanoparticles for cationic dye removal: Kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 152-161. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2016.05.006>
- Strokal, M., Spanier, J. E., Kroeze, C., Koelmans, A. A., Flörke, M., Franssen, W., Hofstra, N., Langan, S., Tang, T., van Vliet, M. T., Wada, Y., Wang, M., van Wijnen, J., & Williams, R. (2019). Global multi-pollutant modelling of water quality: scientific challenges and future directions. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 36, 116-125. <https://doi.org/10.1016/J.COSUST.2018.11.004>
- Su, M., Li, R., Lu, W., Chen, C., Chen, B., & Yang, Z. (2013). Evaluation of a Low-Carbon City: Method and Application. *Entropy*, 15(4), 1171-1185. <https://doi.org/10.3390/e15041171>
- Sukla Baidya, K., & Kumar, U. (2021). Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto chemically modified areca nut husk. *South African Journal of Chemical Engineering*, 35, 33-43. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2020.11.001>
- Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., & Liu, X. (2010). Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 335-342. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.05.015>
- Sun, S., Zeng, X., Gao, Y., Zhang, W., Zhou, L., Zeng, X., Liu, W., Jiang, Q., Jiang, C., & Wang, S. (2021). Iron oxide loaded biochar/attapulgitite composites derived camellia oleifera shells as a novel bio-adsorbent for highly efficient removal of Cr(VI). *Journal of Cleaner Production*, 317, 128412. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128412>
- Suresh, R., Rajendran, S., Gnanasekaran, L., Show, P. L., Chen, W. H., & Soto-Moscoso, M. (2023). Modified poly(vinylidene fluoride) nanomembranes for dye removal from water – A review. *Chemosphere*, 322, 138152. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138152>

- Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., & Salamatinia, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *150*, 229-242. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.07.009>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *74*, 25-48. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2017.01.024>
- Tatarchuk, T., Myslin, M., Mironyuk, I., Bououdina, M., Pędziwiatr, A. T., Gargula, R., Bogacz, B. F., & Kurzydło, P. (2020). Synthesis, morphology, crystallite size and adsorption properties of nanostructured Mg-Zn ferrites with enhanced porous structure. *Journal of Alloys and Compounds*, *819*, 152945. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.152945>
- Thakur, S., Pandey, S., & Arotiba, O. A. (2017). Sol-gel derived xanthan gum/silica nanocomposite—a highly efficient cationic dyes adsorbent in aqueous system. *International Journal of Biological Macromolecules*, *103*, 596-604. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.05.087>
- Torkaman, R., Maleki, F., Gholami, M., Torab-Mostaedi, M., & Asadollahzadeh, M. (2021). Assessing the radiation-induced graft polymeric adsorbents with emphasis on heavy metals removing: A systematic literature review. *Journal of Water Process Engineering*, *44*, 102371. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102371>
- Tunali, S., & Akar, T. (2006). Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, *131*(1-3), 137-145. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.09.024>
- Umesh, M., Suresh, S., Santosh, A. S., Prasad, S., Chinnathambi, A., Al Obaid, S., Jhanani, G. K., & Shanmugam, S. (2023). Valorization of pineapple peel waste for fungal pigment production using *Talaromyces albobiverticillius*: Insights into antibacterial, antioxidant and textile dyeing properties. *Environmental Research*, *229*, 115973. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115973>
- UNEP, A. (2016). A snapshot of the world's water quality: towards a global assessment. *Nairobi, United Nations Environment Programme*.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, *258*, 127279. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127279>
- Wang, X. S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y., & Li, Z. (2008). Comparison of Basic Dye Crystal Violet Removal from Aqueous Solution by Low-Cost Biosorbents. <http://dx.doi.org/10.1080/01496390802222640>, *43*(14), 3712-3731. <https://doi.org/10.1080/01496390802222640>
- Waring, D. R., & Hallas, G. (2013). *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, *89*(2), 31-59.
- Wen, Y., Xie, Z., Xue, S., Long, J., Shi, W., & Liu, Y. (2022). Preparation of novel polymethacryloyl hydrazone modified sodium alginate porous adsorbent with good stability and selective adsorption capacity

towards metal ions. *Separation and Purification Technology*, 303, 122184. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.122184>

Xu, A., Gong, Y., Sun, Q., Li, L., Wang, F., Xiao, Z., & Liu, R. (2023). Recoverable cellulose composite adsorbents for anionic/cationic dyes removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 238, 124022. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.124022>

Xu, Y. J., Tian, X. H., Zhang, X. Z., Gong, X. H., Liu, H. H., Zhang, H. J., Huang, H., & Zhang, L. M. (2012). Simultaneous determination of malachite green, crystal violet, methylene blue and the metabolite residues in aquatic products by ultra-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 50(7), 591-597. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/BMS054>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2014.04.002>

Yang, K., Peng, H., Wen, Y., & Li, N. (2010). Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256(10), 3093-3097. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.11.079>

Zaheer, Z., AL-Asfar, A., & Aazam, E. S. (2019). Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 287-298. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.030>

Zhang, H., Fan, X., Liu, X., He, Q., Zhao, W., Han, L., Cui, J., Guo, F., & Wang, W. (2023). Green and cost-efficient functionalized clay adsorbent enables one-step ultraefficient removal of Pb(II) at very low and high concentrations. *Applied Clay Science*, 238, 106934. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.106934>

Zhang, M., Chang, L., Zhao, Y., & Yu, Z. (2019). Fabrication of Zinc Oxide/Polypyrrole Nanocomposites for Brilliant Green Removal from Aqueous Phase. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(1), 111-121. <https://doi.org/10.1007/S13369-018-3258-3/METRICS>

Zhang, Q., Hu, X. M., Wu, M. Y., Wang, M. M., Zhao, Y. Y., & Li, T. T. (2019). Synthesis and performance characterization of poly(vinyl alcohol)-xanthan gum composite hydrogel. *Reactive and Functional Polymers*, 136, 34-43. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2019.01.002>

Zhu, H., Chen, S., Duan, H., He, J., & Luo, Y. (2023). Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 231, 123213. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123213>

