

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYARMADDE GİDERİMİNDE ATEŞ DİKENİ
(*Pyracanthacoccinea* L.) BİTKİSİNİN BİYOSORPSİYON
POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Tezi Hazırlayan
Nurhan TURAN

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞDURAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Mart 2024

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYARMADDE GİDERİMİNDE ATEŞ DİKENİ
(*Pyracanthacoccinea* L.) BİTKİSİNİN BİYOSORPSİYON
POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Tezi Hazırlayan
Nurhan TURAN

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞDURAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Mart 2024

Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞ DURAK danışmanlığında Nurhan TURAN tarafından hazırlanan "**Boyarmadde Gideriminde Ateş Dikeni (*Pyracanthacoccinea L.*) Bitkisinin Biyosorpsiyon Potansiyelinin Araştırılması**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

20/03/2024

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şennur Merve YAKUT

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞ DURAK

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun.....tarih ve..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.../.../2024
Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

Nurhan TURAN

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca hoşgörü ve sabrını esirgemeyen, tez çalışmamın hazırlanması ve sonuçlandırılması için her daim desteğini hissettiğim ve tezimde büyük emeği olan Dr. Öğr. Üyesi Sevgi Güneş DURAK hocama,

Yaşadığım her zorlukta yanımda olan, bu yolda ilerleyebilmem için desteğini esirgemeyen, her daim yanımda olan, çabalayan anneme ve kardeşlerime,

TEZ23F2 numarası ile yüksek lisans tez projesinin gerçekleştirilmesinde katkı sağlayarak çalışmamın niteliğinin artırılmasına destek olan Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

**BOYARMADDE GİDERİMİNDE ATEŞ DİKENİ (*Pyracanthacoccinea* L.)
BİTKİSİNİN BİYOSORPSİYON POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurhan TURAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

Mart 2024

ÖZET

Bu çalışma, endüstriyel atıksularda bir problem oluşturan renk parametresinin doğal organik madde kullanımı ile giderimini ekonomik olarak sağlayabilmek amacıyla yapılmıştır. Endüstriyel atıksuda renk oluşturan parametreyi temsilen Maxilon altın sarısı 4GL boyar maddesi ve sorpsiyon ile renk giderimini sağlamak amacıyla doğada kendi kendine yetişen ateş dikenini (*Pyracanthacoccinea* L.-PCL) bitkisinin meyveleri kullanılmıştır. Meyve, saf ve dimetilglioksim (DMG) ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Bitki, kesikli biyosorpsiyon için çeşitli koşullardan geçirilerek analizler için uygun hale getirilmiştir. Saf biyoadsorban için optimal pH 8 olarak belirlenmiş ve bu koşullarda farklı miktarlarda biyoadsorban (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1g) ile farklı sıcaklık derecelerinde (5°C, 15°C, 30°C, 45°C) renk giderimi için analizler yapılmıştır. Biyoadsorbanın saf ve modifiye haldeki morfolojik yapısını belirlemek amacıyla ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ve saf ve modifiye biyoadsorbanın yer aldığı boya çözeltilerinde zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Bu analizlere bağlı olarak optimal biyoadsorban miktarı ve optimal sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Her iki biyoadsorban için optimal miktar 0,1 g olarak tespit edilmiştir. Saf biyoadsorban için en fazla renk giderimi 45°C sıcaklıkta (%77,22), modifiye biyoadsorban için ise 30°C sıcaklıkta (%74,14) elde edilmiştir. Langmuir izotermine göre saf ve modifiye adsorbanın RL değerlerinin tüm sıcaklıklar için Langmuir izotermine uygun olduğunu söylemek mümkündür ($0 < RL < 1$). Freundlich İzoterminden elde edilen n değerleri ise 1'den küçük çıkmıştır. Bu sonuç, meydana gelen tüm adsorpsiyon mekanizmalarının fiziksel olduğunu göstermektedir. 5, 15 ve 30°C sıcaklık değerlerinde modifiye biyoadsorban yüzeyinde homojenite artmıştır. Termodinamik analizlere göre $\Delta H < 0$ olduğundan proseslerin ekzotermik olduğu tespit

edilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, saf biyoadsorban modifiye edildiğinde C-N bağı, N-O bağı ve M-O bağı oluşmuştur. O-H bağı ve C-H bağı ise kaybolmuştur. Bu bağ değişimleri, biyoadsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişikliklerin olduğunu göstermektedir. SEM analizleri modifikasyonun biyoadsorbanın gözenek sayısı ve gözenek çapında artışa yol açtığını ve biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesini arttığını göstermiştir. Zeta potansiyeli sonuçları ise saf ve modifiye adsorbanın yüzey yüklerinin benzer olduğunu göstermektedir. Tüm analiz sonuçları göstermiştir ki doğada bulunan bir bitki modifiye edildiğinde renk gideriminde daha verimli sonuçlar elde edilmekte ve düşük maliyetli bir arıtım sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Pyracanthacoccinea L, Ateş dikenli bitkisi, Biyoadsorban, Dimetilglioksim, Zeta potansiyeli.

Tez Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞ DURAK
Sayfa Adeti: 76

**INVESTIGATION OF BIOSORPTION POTENTIAL OF FIRETHORN
(*Pyracantha coccinea* L.) PLANT in DYESTUFF REMOVAL
(M. Sc. Thesis)**

Nurhan TURAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCE**

March 2024

ABSTRACT

The study was carried out to remove the color parameter, a problem in industrial wastewater, economically using natural organic matter. Maxilon golden yellow 4GL dyestuff was used to represent the color-forming parameter in industrial wastewater, and the fruits of the firethorn (*Pyracantha coccinea* L.) plant, which grows spontaneously in nature, were used to provide color removal by sorption. The fruit was used pure and modified with dimethylglyoxime (DMG). The plant was subjected to various conditions for batch biosorption and made suitable for analyses. The optimal pH for pure biosorbent was determined as 8, and analyses were carried out for color removal at different temperatures (5°C, 15°C, 30°C, 45°C) with different amounts of biosorbent (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1 g). Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR), and zeta potential analyses of dye solutions containing pure and modified adsorbents were performed to determine the morphological structure of the adsorbent in pure and modified form. Based on these analyses, the optimal amount of biosorbent and optimal temperature values were determined. The optimal amount for both biosorbents was determined as 0.1 g. The highest color removal was obtained at 45°C (77.22%) for pure biosorbent and at 30°C (74.14%) for modified biosorbent. According to Langmuir isotherms, it is possible to say that R_L values of pure and modified adsorbent are by Langmuir isotherm for all temperatures ($0 < R_L < 1$). The n values obtained from Freundlich isotherms were less than 1. This result shows that all adsorption mechanisms are physical. Homogeneity increased on the modified adsorbent surface at 5, 15, and 30°C

temperature values. Thermodynamic analyses showed that the processes were exothermic since $\Delta H < 0$. FTIR results showed that the C-N, N-O, and M-O bonds were formed when the pure biosorbent was modified. O-H bond and C-H bond disappeared. These bond changes indicate that there are changes in the chemical and physical properties of the adsorbent. SEM analyses showed that the modification increased the biosorbent's pore number and diameter and the biomass's adsorption capacity. Zeta potential results show that the surface charges of pure and modified adsorbents are similar. All analysis results show that when a plant found in nature is modified, more efficient results are obtained in color removal, and low-cost treatment is provided.

Keywords: *Pyracanthacoccinea L., firethorn, biosorbent, dimethylglyoxime, zeta potential.*

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sevgi GÜNEŞ DURAK
Page Number: 76

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1. BÖLÜM	
AMAÇ ve KAPSAM	1
2. BÖLÜM	
GİRİŞ	2
2.1. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler	3
2.1.1. Fiziksel yöntemler	3
2.1.2. Kimyasal yöntemler	4
2.1.3. Biyolojik yöntemler.....	4
3. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	5
3.1. Adsorpsiyon	5
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	5
3.2.1. pH'ın etkisi	5
3.2.2. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi.....	6
3.2.3. Sıcaklığın etkisi	6
3.2.4. Adsorban miktarının etkisi	6

3.2.5.	Temas süresinin etkisi	7
3.3.	Biyosorpsiyon.....	7
3.4.	Biyosorbanların Modifikasyonları	9
3.5.	Biyosorbanların İmmobilizasyonu	9
3.6.	Biyosorpsiyon Olgusunu Etkileyen Fizikokimyasal Faktörler	9
3.7.	Boyalar	9
4. BÖLÜM		
LİTERATÜR ÇALIŞMALARI		13
5. BÖLÜM		
MATERYAL ve YÖNTEMLER		27
5.1.	Materyal	27
5.2.	Metot	29
5.2.1.	Biyosorpsiyon modellemesi	29
5.2.2.	Denge modellemesi	29
5.2.3.	Termodinamik modelleme	30
5.2.4.	FTIR analizi.....	31
5.2.5.	SEM analizi	31
5.2.6.	Zeta Potansiyeli analizi	31
6. BÖLÜM		
SONUÇLAR ve TARTIŞMA		33

6.1.	Saf Biyoadsorbanın Renk Giderim Performansı.....	34
6.2.	Modifiye Biyoadsorbanın Renk Giderim Performansı	35
6.3.	Langmuir ve Freundlich İzoterm Eğrileri	36
6.4.	Termodinamik Analiz Sonuçları	40
6.5.	FTIR Analizi Sonuçları	43
6.6.	SEM Analizi Sonuçları.....	44
6.7.	Zeta Potansiyeli Analizi Sonuçları.....	46
7. BÖLÜM		
	ÖNERİLER.....	51
	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ	66

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Maxilon boya ların fizikokimyasal özellikleri	10
Tablo 3.2. Boya türlerinin tanımlanması [73]	11
Tablo 6.1. Saf ve modifiye adsorbanın Langmuir ve Freundlich Parametreleri	40
Tablo 6.2. Saf ve modifiye adsorban için termodinamik parametreler	42



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Biyosorpsiyon olayına dahil olan farklı mekanizmalar [9].....	8
Şekil 3.2. Boyalı atıksu arıtımında uygulanan metotlar [73].....	12
Şekil 5.1. Ateş dikenini (PCL) bitkisi.....	28
Şekil 5.2. Analizler için ateş dikenini bitkisinin hazırlanma aşamaları.....	28
Şekil 5.3. Çalkalayıcıya alınan numuneler.....	28
Şekil 6.1. Kalibrasyon eğrisi.....	33
Şekil 6.2. 25°C’de saf ve modifiye adsorbanın Maxilon altın sarısı 4GL boyar maddesi giderim verimleri.....	34
Şekil 6.3. Saf biyoadsorbanın renk giderim performansı.....	35
Şekil 6.4. Modifiye biyoadsorbanın renk giderim performansı.....	35
Şekil 6.5. Saf adsorban için farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich İzotermleri	38
Şekil 6.6. Modifiye adsorban için farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich İzotermleri.....	39
Şekil 6.7. Van 't Hoff eşitliği grafiği.....	41
Şekil 6.8. Saf ve modifiye biyoadsorban için FTIR analiz sonuçları.....	43
Şekil 6.9. Saf ve modifiye biyoadsorbanın farklı büyütme oranlarında yüzeysel SEM görüntüleri.....	46
Şekil 6.10. Saf ve modifiye biyoadsorbanın boyarmadde içerisindeki zeta potansiyeli değerleri.....	47
Şekil 6.11. Saf ve modifiye biyoadsorbanın (a) faz grafiği, (b) frekans kayması, (c) zeta potansiyeli voltajı, (d) mobilite ve (e) zeta potansiyeli dağılımları.....	50

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

H_2	Hidrojen
HNO_3	Nitrik asit
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
N_2	Hidrojen
$NaOCl_2$	Sodyum hipoklorit
NH_3	Amonyak
O_3	Ozon
ΔH	Entalpi değeri
ΔS	Entalpi değeri

1. BÖLÜM

AMAÇ ve KAPSAM

Çalışmanın amacı, endüstriyel atıksular için önemli bir problem olan ve deşarj edildiği ekosistemin karakterizasyonunu bozan renk oluşturan parametrelerin arıtma ünitelerinde düşük maliyetle giderimini sağlamaktır. Bunun için doğada yetişen ateş diken bitkisinin (*Pyracanthacoccinea L. – PCL*) meyveleri su arıtım işlemlerinden biri olan adsorpsiyon metodunda kullanılmak üzere biyosorbent olarak seçilmiştir. Meyvenin arıtım verimliliğini artırmak amacıyla dimetilgliksim (DMG) kimyasalı kullanılmış ve meyveler modifiye edilerek meyvelerin adsorpsiyon kapasitesi arttırılmıştır. FTIR, SEM, zeta potansiyeli, Langmuir ve Freundlich İzotermi ile termodinamik analizler kullanılarak modifikasyona uğrayan meyve yapısındaki değişimler ve adsorpsiyon uyumlulukları incelenmiştir. Farklı sıcaklık koşulları ve farklı adsorban miktarları kullanılarak ise optimal renk giderim koşulları tespit edilmiştir.

2. BÖLÜM

GİRİŞ

Kullanılabilir su kaynakları her geçen gün hızla azalmaktadır. Su kaynaklarının kullanım dağılımı incelendiğinde %71 tarımsal tüketim, %15 endüstriyel tüketim ve %13 evsel tüketim olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüketim kaynakları içinde çevre kirliliğinin başlıca sebebi olan endüstriyel tüketim, 2014 yılında %17 iken 2020 yılında bu oran %15'e gerilemiştir [1].

Endüstriyel tüketim sonucu açığa çıkan atıksu, yüksek oranda kimyasal madde içermektedir. Bu kimyasal maddeler alıcı ortam ve alıcı ortamda yaşayan canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Kimyasallardan bir tanesi, kağıt, kozmetik, tabakhane, deri, gıda, eczacılık ürünleri gibi ürünlerin renklendirilmesinde kullanılan boyalardır [2]. Dünya çapındaki boya üretiminin yaklaşık 70 ton olduğu tahmin edilmektedir [3]. Bu boyalar uygun şekilde arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilirse alıcı ortamdaki ekolojik denge alt üst olur. Sudaki boya kirleticilerinin varlığı güneş ışığının nüfuzunu azaltacak ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler [4]. Ayrıca sulardaki renk oluşumu ısınmadan etkilenir, spektrumda değişikliklere neden olur ve düzensiz sonuçlara yol açar [5].

Çevre üzerindeki bu olumsuz etkileri bertaraf edebilmek için renk içeren atıksuların doğaya deşarj edilmeden önce uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. En uygun yöntem tespit edilirken en etkin arıtımı sağlayacak, maliyeti düşük olacak ve arıtmadan arta kalan ürünlerin çevreye zarar vermeyecek şekilde tercih edilmesi önemlidir.

Kirliliğe maruz kalmış suların yanı sıra doğal sular da bulanıklığı artıran, görünür renk veren ve ışığın nüfuz etmesini engelleyen asılı partiküller içerir. Bu partiküller erozyondan, su havzalarından gelen bitkisel döküntülerden ve su kütlelerinde üretilen mikroorganizmalardan kaynaklanır. Askıdaki partiküller, süresiz olarak askıda kalan kolloidlerden türbülans tarafından süspansiyonda tutulan daha büyük silt ve kum partiküllerine kadar çeşitlilik gösterir [6]. Doğal su bazındaki renk kaynaklarını incelediğimizde doğal sulardaki ana renk kaynağı kromoforik çözünmüş organik karbondur [7]. İklim değişikliği, yağış, havza doğası ve küresel radyasyon nedeniyle kuzey yarımkürenin birçok bölgesinde yüzey suyundaki renk artmaktadır [8].

Durgun sudaki partiküllerin çökme hızları Stoke yasası denklemi ile tahmin edilir ve esas olarak partikül çapına ve yoğunluğuna bağlıdır (Büyük ve yoğun partiküller en hızlı çöker). Organik partiküller düşük yoğunlukları nedeniyle yavaş çökerler, ancak planktonik organizmalar çökme hızını azaltan adaptasyonlara sahiptir. Tüm dalga boylarındaki güneş radyasyonu hızlı bir şekilde söndürülür (Yaklaşık %50'si ilk metre içinde yansıtılır veya ısıya dönüştürülür). Görünür spektrumda, berrak su, kırmızı ve turuncu ışığı en güçlü şekilde emer, ardından mor ve sarı, yeşil ve mavi gelir, ancak sudaki asılı partiküller tüm dalga boylarını emme eğilimindedir. Askıda katı maddelerin çökmesi, su kütlelerinin kademeli olarak "dolmasına" ve bentik organizmaların yok olmasına neden olabilir. Su kütlelerindeki bulanıklık ve renk fotosentez oranlarını düşürür ve üretkenliği azaltır. Bununla birlikte berrak su göze daha hoş gelir, rekreasyonel su kullanımları için tercih edilir ve içme amaçları için büyük ölçüde tercih edilir [6].

Renk ve bulanıklık kontrolünde kimyasal koagülasyon, flokülasyon, elektrokimyasal teknikler, aerobik ve mikrobiyal anaerobik ve filtrasyon teknikleri, adsorpsiyon, ileri oksidasyon işlemleri, ozonlama, membran filtrasyonu, elektroflotasyon, elektrokinetik pıhtılaşma, elektrokimyasal yıkımı, iyon değişimi, ışınlama, çöktürme işlemlerini içeren fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok yöntem kullanılabilir [3, 6, 9].

2.1. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler

2.1.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler kütle transfer mekanizmasına dayalı olarak çalışır ve genellikle atık sudan boyanın uzaklaştırılması için basit sistemlerden oluşur. İyon değişimi, ışınlama, adsorpsiyon, pıhtılaşma ve membran filtrasyonu, ayırma işlemi için kullanılan geleneksel fiziksel işlemlerdir. Kullanım kolaylığı, basit işletme koşulları ve daha verimli prosesler nedeniyle boyanın uzaklaştırılmasında yaygın olarak fiziksel yöntemler uygulanmaktadır [10]. Bu yöntemler endüstriyel atık suların renk giderilmesinde etkili olabilir ancak bazıları oldukça maliyetlidir. Bunun yanı sıra bu yöntemler sonucunda, atık çamur üretilmekte ve boyalar tamamen uzaklaştırılmamaktadır. Bu yöntemlerden sorpsiyon, en iyi sonuçları verdiği ve çeşitli renklendirici malzeme türlerini ortadan kaldırmak için kullanılabilmesi için en çok kabul gören arıtım yöntemi olmuştur. Öte yandan adsorpsiyon, son yıllarda büyük ölçekte bir arıtma ve ayırma işlemi olarak popülerliğini artırmış ve özellikle Maxilon boya gibi kimyasal ve biyolojik olarak kararlı organik

bileşiklerin giderilmesinde endüstriyel (atık) su arıtımı için arzu edilen bir alternatif haline gelmiştir.

2.1.2. Kimyasal yöntemler

Atıksulardan renk gideriminde kullanılan kimyasal yöntemler ise Fenton reaksiyonu [11], alüminyum sülfat, demir klorür ve diğer koagülanların kullanıldığı koagülasyon ile polielektrolit gibi flokülasyon yardımcılarının kullanıldığı flokülasyon [12], elektrokoagülasyon [13], ozonlama, UV ışınlama, hidrojen peroksit gibi ileri oksidasyon yöntemleri [14], iyon değiştirme [15] ve redoks reaksiyonları [16] olarak sıralanabilir.

2.1.3. Biyolojik yöntemler

Atık sudan boyanın uzaklaştırılması için biyolojik proseslerin kullanılması son zamanlarda yaygınlaşmıştır. Bu yöntemde, mikroba dirençli yeni bir mikrop türü, zehirli atıkla temas ederek daha az zararlı bir forma dönüşmektedir. Biyobozunma mekanizması, mikrobiyal sistemdeki dirençli bileşiklerin biyolojik olarak parçalanmasına yol açacak biyotransformasyon enzimlerine dayanmaktadır. Biyodegradasyon ajanı olarak tirozinaz, heksanoksidaz, demetilaz, lakkaz veya lignin peroksidaz gibi çeşitli enzimler kullanılmıştır. Bununla birlikte, azo boyalarının enzimler veya fiziksel yöntemlerin bir kombinasyonu ile bozunması, çeşitli biyoteknolojik yaklaşımların dikkatini çekmiştir [17].

3. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

3.1. Adsorpsiyon

Sorpsiyon, absorpsiyon veya adsorpsiyonun etkisini ifade eder. Absorpsiyon, bir maddenin bir durumdaki değerine farklı bir duruma dahil edilmesi anlamına gelir (örneğin, bir katı tarafından emilen sıvılar veya bir sıvı tarafından emilen gazlar). Ancak adsorpsiyon, iyonların ve moleküllerin başka bir molekülün yüzeyine fiziksel olarak yapışması veya bağlanmasıdır. Sorpsiyonun etkinlik, sorunsuz çalışma, kolay canlanma ve adsorban yeniden işlenmesi gibi sayısız avantajı vardır [18–21]. Ancak yüksek maliyet nedeniyle yaygın kullanımı kısıtlanmıştır. Son zamanlarda, daha ucuz ve etkili adsorbanların geliştirilmesi için çok sayıda yaklaşım çalışılmıştır [9].

Adsorpsiyon, adsorbanın ve adsorbatın yüzey kimyasının yanı sıra iki faz arasında var olan proses faktörlerinden büyük ölçüde etkilenen karmaşık bir süreçtir. Uygulama kolaylığı, rahatlığı, düşük işletme maliyeti, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, düşük malzeme tüketimi, adsorban malzemenin mükemmel özellikleri (örneğin, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi) ve kullanılan adsorbanların toksik olmaması nedeniyle diğer atık su arıtma teknolojilerine göre tercih edilmektedir [10]. Son zamanlarda, yeni adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon, biyokütle adsorpsiyonu, membran filtrasyonu, ışınlama ve elektrokimyasal pıhtılaşma gibi fiziksel ve kimyasal giderim tekniklerinin kombinasyonuna büyük önem verilmektedir [3].

Boyarmaddelerin atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile giderimini, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi çeşitli faktörler etkilemektedir [22].

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.2.1. pH'ın etkisi

Çözeltinin asitliği, atıksu arıtımında adsorban kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir[23–25]. Adsorpsiyon verimliliği çözeltinin pH'ına bağlıdır çünkü pH'taki değişiklikler erime özelliklerinin derecesinde değişikliklere yol açar [26]. Bu

nedenle renk adsorpsiyonunda pH önemli bir parametre olarak belirtilmektedir. Yüzeydeki adsorpsiyon yeteneği ve aktif merkezler, yüzey P_{zc} adı verilen sıfır elektrik yükü noktasına bağlıdır [27]. Bu nokta, tipik olarak yüzeyin elektromanyetik özelliklerini ölçmek için kullanılan, yüzey yükünün sıfır olduğu pH_{pzc} pH çözeltisinden doğrudan etkilenir [28]. P_{zc} 'yi tanımlayan pH değeri yalnızca H^+/OH iyonlarının baskın olduğu sistemler içindir. Fonksiyonel grup olan OH grubu nedeniyle pH_{pzc} arzu edilirken, yüzeyin pozitif yüklü olduğu pH, pH_{pzc} 'de anyonik boyaların adsorpsiyonu arzu edilir [29]. pH değişimi, boya moleküllerinin adsorban yüzeyine taşınmasını etkileyebilir ve bu, boya adsorpsiyon sürecinde hız sınırlayıcı aşama olarak düşünülebilir [3, 30]. Alkali pH'da görülen azalmış adsorpsiyon, boyaların yüzeyindeki anyonlar ile adsorbanın adsorpsiyon bölgeleri için üretilen fazla hidroksil iyonları arasındaki daha fazla rekabetten kaynaklanıyor olabilir [24].

3.2.2. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi

Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi, boya konsantrasyonu ve adsorban yüzeyinde bulunan bölgelerle yakından ilişkilidir. Genel olarak, boya giderme yüzdesi, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla azalır, bu da adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğuna yol açar [31]. Öte yandan, boyanın başlangıç konsantrasyonunun artırılması, başlangıçtaki yüksek boya konsantrasyonunda kütle transferinin yüksek itici gücü nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini artırır [3].

3.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, adsorban kapasitesi miktarının proses sıcaklığı ile ilişkili olabilmesi nedeniyle fiziko-kimyasal adsorpsiyon sürecinde bir diğer önemli parametredir [32]. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon bölgelerinin miktarı artıyorsa bu, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, kapasitesinin azalması ekzotermik adsorpsiyon sürecini gösterir [33–36]. Bu durum, proses sıcaklığının artmasıyla birlikte adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısı arttıkça boya moleküllerinin hareketliliğinin artmasından kaynaklanıyor olabilir [37].

3.2.4. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban dozu, adsorban performansını ve proses ekonomisini değerlendirmek için bir ölçüt görevi gördüğünden adsorpsiyon sürecinde özellikle önemlidir [38–40]. Genel olarak adsorban miktarı arttıkça boya giderim yüzdesi de artar [41].

3.2.5. Temas süresinin etkisi

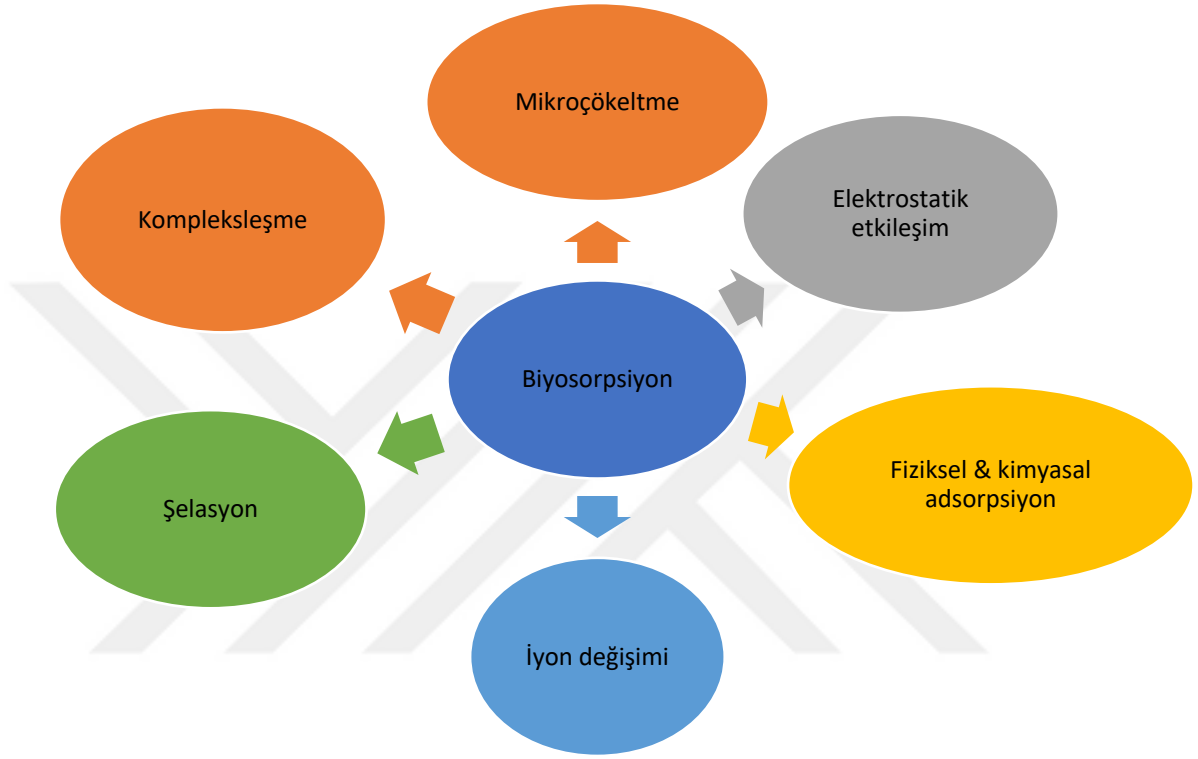
Birçok çalışma, temas süresinin bir adsorpsiyon işleminin giderim etkinliğini belirlemede çok önemli olduğunu ortaya koymuştur [42, 43]. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi dolana kadar adsorpsiyon verimliliği artış gösterirken daha sonra bir süre sabit kalma ve azalma eğilimi göstermektedir.

3.3. Biyosorpsiyon

Sulardan renk gideriminde adsorpsiyon uygulaması oldukça yaygındır. Adsorban olarak kullanılan malzemenin verimli bir arıtım sağlaması ve maliyetinin düşük olması gibi beklentileri karşılaması gerekmektedir. Bu sebeple birçok araştırmacı düşük maliyetli adsorban tespit edebilmek için doğadan veya atık malzemelerden temin ettiği biyosorbanlarla atıksulardan renk giderimi çalışmaları yapmaktadır.

Biyoadsorbanların kullanımının sebebi büyük miktarda kolayca bulunmaları, uygun maliyetli ve ucuz bir alternatif olmalarıdır [44]. Biyosorpsiyon, inaktif ve ölü biyokütle kullanarak seyreltik sulu çözeltilerden boya moleküllerini uzaklaştırmak için etkili bir teknoloji olarak kurulmuştur. Biyosorpsiyon fizikokimyasal bir süreçtir ve esasen bitkilerin ve mikrobiyal hücrelerin hücre duvarında meydana gelen bir dizi metabolizmadan bağımsız süreci (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme, şelasyon ve mikro ön çökeltme) içerir (Şekil 3.1). Biyosorpsiyon genellikle hızlı bir işlemdir ve tarımdan kaynaklanan atık biyokütle ve endüstrinin doğada bol olması, ucuz olması ve çok az işlem gerektirmesi gibi daha ucuz malzemeler kullanır. Biyosorpsiyon bir son işlem teknolojisidir ve büyük hacimli atık sulardaki boya konsantrasyonunu çok düşük seviyelere düşürür [9]. Örneğin Maxilon boyalarının atık sulardan uzaklaştırılmasında yapılan bazı çalışmalarda kil, şeker kamışı sapı tozu, ceviz kabuğu, atık çamur, çam talaşı vb. biyoadsorban olarak kullanılmıştır [3, 6, 9]. Genel olarak boyarmaddelerin gideriminde ise torrefiye buğday samanı, yulaf kabuğu, kullanılmış kahve telvesi [45], nişasta, selüloz, kitosan, aljinat [46], halat üretimi atığı kenevir lifleri [47], tarımsal katı atıklar ve tarımsal yan ürünler [48, 49], hurma çekirdeği, çay yaprakları, mısır kabuğu, şeftali tohumları [50], fındık kabuğu ve ceviz kabuğu [51], bamya atığı [44], tarımsal ve endüstriyel yan ürünler, turba, kitin, silika, uçucu kül [52], yumuşak ağaç talaşı [53], asitle modifiye edilmiş ağaç talaşı [54], enerji santrali atığı kül ve soya fasulyesi [55], ayçiçeği sapı [56], tarımsal atık malzeme olarak kül tohumu [57], muz lifi, hindistan cevizi lifi ve talaş [58], *Penicillium sp. Fungusun* ölü

biyokütlesi ve odun talaşı [59], *Laurusnobilis* yaprakları ve tahta talaşı [60] gibi biyosorbanların kullanıldığı bir çok çalışma mevcuttur. Biyosorbanlar tek başlarına uygulanabildikleri gibi çeşitli maddelerle modifiye edilerek de renk gideriminde kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. Biyosorpsiyon olayına dahil olan farklı mekanizmalar [9]

Biyosorpsiyon, bazı durumlarda %99 giderimi hesaba katan sulu çözeltilerden reaktif boyaları çıkarmak için uygun ve uygun maliyetli bir arıtma teknolojisidir. Tarımsal ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan biyosorbanlar, etkinliklerini artırmak için fiziksel ve kimyasal modifikasyon ve immobilizasyon teknikleri ile uyarlanabilir. pH, biyosorban dozu, boya konsantrasyonu ve sıcaklığı optimize edilmesi gereken önemli fiziko-kimyasal parametrelerdir. Biyosorpsiyon birkaç denge, kinetik ve termodinamik parametre ile belirlenebilir. Biyosorbanların FTIR ile karakterizasyonu, yüzey fonksiyonel gruplarının katılımı hakkında bilgi verir ve SEM görüntüleme, biyosorbanların morfolojik özelliklerini belirler. Biyosorban rejenerasyonu, ekonomik açıdan çalışmak için önemli bir parametredir ve aynı zamanda biyosorbanı çevre dostu hale getirir [9].

3.4. Biyosorbanların Modifikasyonları

Biyosorbanların fiziksel ve kimyasal modifikasyonu, yüzey fonksiyon gruplarının aktivasyonuna veya deaktivasyonuna neden olabilir.

3.5. Biyosorbanların İmmobilizasyonu

Biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamasında katı/sıvı ayrımı için immobilizasyon gereklidir [61]. Ham biyokütle genellikle düşük yoğunluğa, zayıf mekanik dayanıma ve az sertliğe sahip küçük parçacıklardan oluşur. Sonuç olarak, biyosorbanın olası şişmesi, yenilenememesi ve kolon modunda yüksek basınç düşüşünün gelişmesi nedeniyle katı-sıvı ayırma sorunları ortaya çıkabilir [62].

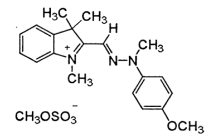
3.6. Biyosorpsiyon Olgusunu Etkileyen Fizikokimyasal Faktörler

Tekstil boya atıkları çeşitli kimyasal konumlara sahiptir ve biyosorbent ile bağlanma etkileşimleri, belirli bir boyanın kimyasal yapısına, biyosorban yüzeyinin spesifik kimyası ile morfolojisine ve boya çözeltilisinin veya atık suyun özelliklerine bağlıdır [9].

3.7. Boyalar

Boylar, insan sağlığını doğrudan temas halinde cilt tahrişi ve alerjik reaksiyonlar, solunması halinde ise solunum problemleri, kanserojen etki oluşturabilir. Bazı boyların yutulması ve emilimi, çeşitli organları ve vücut fonksiyonlarını etkileyen toksisiteye yol açabilir [48]. Maxilon boylar ise farklı alifatik ve aromatik radikaller içeren bir katyonik boya sınıfıdır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk, toplam organik karbon (TOK) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) konsantrasyonlarının tümü, Maxilon boyları gibi atık su içeren boylarda yüksektir [63–65]. Bu sınıftaki boylarla suyun kirlenmesi, renklerinin işlemde sonra bile devam etme eğiliminde olması, ışık penetrasyonunu engellemesi ve böylece sucul floranın fotosentetik faaliyetlerini etkilemesi nedeniyle ciddi çevresel endişelere neden olmaktadır [66]. Bu boya sınıfı kanserojen, mutajenik ve teratojeniktir ve aynı zamanda insanlar, balıklar ve mikroorganizmalar için tehdit oluşturmaktadır [66, 67]. Çok sayıda sucul türü öldürme, ekolojik dengeyi bozma ve alıcı su kütlelerinin kendi kendini temizleme yeteneğini azaltma potansiyeline sahiptirler [68]. Çok düşük miktarlarda bile sudaki varlıkları oldukça belirgin ve istenmeyen bir durumdur [69].

Tablo 3.1. Maxilon boyaların fizikokimyasal özellikleri

Maxilon boya	IUPAC name	Molekül formülü	Moleküler yapı	Moleküler ağırlık (g mol^{-1})
Maxilon altın sarısı 4GL (basicyellow 87)	N-metil-N-[(E)-(1-metilpiridin-1-iyim-4-yl) metildenamino] anilin; metil sülfat	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$		337,4

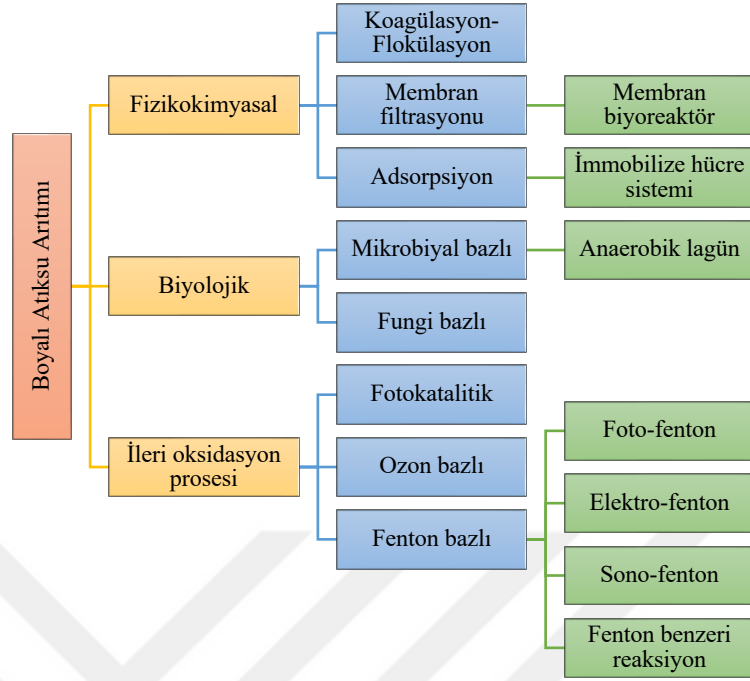
Maxilon boyaları bazik monoazo boyaların bir sınıfıdır. Tekstil endüstrisinde kullanılan çözünebilir sentetik boyaların en renkli sınıfı bazik boyalardır (katyonik boyalar olarak da bilinir) [70]. Bu boyalarda poliaromatik halkalı bir veya daha fazla azo grubu (R1-NN-R2) genellikle sülfat grupları ile yer değiştirir [71]. Hem doğal hem de sentetik liflerin birçok yüzeyi ile güçlü etkileşimleri nedeniyle deri, yün, ipek, naylon, deri, pamuk ve akriliklerin boyanmasında kullanılırlar [72]. Bu azo boya grubunun yaygın kullanımı, reaksiyon ürünlerinin çoğunun yüksek derecede kanserojen olduğunu ortaya çıkarmıştır [70]. Aromatik ve diğer fonksiyonel grupların varlığı, boyaları kararlı ve biyolojik olarak parçalanamaz hale getirir. Bu nedenle, su kütlelerinde uzun süre kalırlar, tüm sucul flora ve fauna üzerinde ciddi zararlı etkilere neden olurlar ve biyomagnetizma da dahil olmak üzere çeşitli yollarla insana ulaşırlar. Köktürk ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan yakın tarihli bir çalışma, Maxilon Blue 5G'nin zebra balığı embriyonik gelişiminde toksisite, teratojenite ve genotoksisiteye neden olduğunu göstermiştir.

Çalışmaya göre boya, oksidatif stres nedeniyle embriyolarda veya larvalarda geri dönüşü olmayan hasarın yanı sıra kuyruk deformitesi, mikroftalmi, eğri vücut eksenini ve kese ödemi gibi gelişimsel kusurlara neden olabilir [68]. Literatürde derin çevresel etkileri olduğu bildirilen Maxilon boyaları arasında Maxilon Blue 5G, Maxilon Blue GRL, Maxilon Red GRL, Maxilon Red BL-N, Maxilon Red SL, Maxilon Yellow 4GL, Maxilon Golden Yellow ve Maxilon Yellow 3GL bulunmaktadır. Tablo 3.1, bu boyaların kimyasal yapılarının yanı sıra fizikokimyasal özelliklerini de sunmaktadır [66]. Tablo 3.2'de ise boya türlerinin tanımlaması yapılmıştır. Diğer boya türlerinden farklı olarak, bazik

boyalar başlangıçta renksizdir; renk yalnızca boya tuz formundayken sergilenir. Bazik boyalar, asit boyalara kıyasla olağanüstü bir renk parlaklığı ve yoğunluğu verir.

Tablo 3.2. Boya türlerinin tanımlanması [73]

Boya Türü	Tanımı	Kullanım Alanları
Reaktif	Liflerdeki nükleofilik bölgelerle kovalent bağlar oluşturarak reaksiyona girebilen kromoforlar içeren boyalar	Pamuk, keten, suni ipek, yün
Dağınık	Suda düşük çözünürlüğe sahip boyalar. Suda dağılırken H-bağı ve Van der Waals kuvveti ile elyafa renk verir, nispeten düşük haslığa neden olur.	Naylon, akrilik, polyester
Doğrudan	İzotermal denge adsorpsiyon kinetik prensibini izleyerek adsorpsiyon yoluyla liflere bağlanan boyaların kullanımı kolaydır. Boya alımını teşvik etmek için genellikle inorganik elektrolit eklenir	Pamuk, keten, suni ipek, yün
Asidik	Asidik (pH2-6) koşullarda uygulanan anyonik boyalar. Renk, boya ve elyaf arasındaki iyonik bağ yoluyla uygulanır	İpek, yün, naylon
Bazik	Amin grubu içeren ve alkolde iyi çözünürlüğe sahip, genellikle etanol ile birlikte boya pastası oluşturmak için kullanılan katyonik boyalar. Boya ve liflerin negatif yüklü bileşeni arasında iyonik bağ yoluyla boyama, doğal liflerin çoğunun pozitif yüklü olması nedeniyle uygulanabilirliği sınırlamaktadır.	Akrilik, suni ipek (sınırlı uygulanabilirlik)



Şekil 3.2. Boyalı atıksu arıtımında uygulanan metotlar [73]

Bununla birlikte, suda düşük çözünürlüğe sahiptirler ve alkali maddelerle temas ettiklerinde ayrışabilirler, bu nedenle su sertliğinin izlenmesi gerekir. Bazı boyalar, doğrudan veya asit boyalar gibi diğer anyonik boyalarla birlikte kullanılamaz, çünkü reaksiyona girip çökelirler [74–77]. Bazı boyalar akrilik lifler üzerinde mükemmel performans gösterir. İpek için kullanılabilirler; ancak, parlak bir görünüm sergilemelerine rağmen zayıf hasırlara sahiptirler. Tesadüfen, akrilik elyaflar da anyonik oldukları için dispers ve katyonik boyalar da dahil olmak üzere sadece küçük bir boya kategorisi ile renklendirilebilir. Geleneksel bazı boyalar difenilmetan, trifenilmetan, tiyazin, oksazin, azin, ksanten, akridin ve azo gibi çeşitli kimyasal sınıflara aittir [73, 78–81]. Boyalı atıksu arıtımında kullanılan fizikokimyasal, biyolojik ve ileri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması Şekil 3.2’de verilmiştir.

4. BÖLÜM

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Robinson ve ark. (2002), beş tekstil boyasının eşit karışımından oluşan sentetik bir atık su ile birlikte 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 mgL⁻¹'lik çeşitli boya konsantrasyonlarındaki tekstil boyalarının çıkarılması için elma prinası ve buğday samanının biyosorpsiyon potansiyelini değerlendirmiştir. Bir gram elma prinası, 2 mm × 4 mm partikül boyutunda ve 600 mm'de %91'inde sentetik atık sudan boyaların %81'ini uzaklaştırmıştır [18].

Chiou ve Li (2002), çapraz bağlı kitosan boncuk üzerinde sulu çözeltilerden reaktif boyanın (Reaktif kırmızı 189) adsorpsiyonunu kesikli bir sistemde incelemiş ve pH 3.0 ve 3768 g/m³ başlangıç boya konsantrasyonunda aktivasyon enerjisinin 43 kJ/mol olduğunu bildirmiştir. İkinci dereceden kinetik modele iyi uyan kinetik verileri tanımlamak için sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Bu, kimyasal sorpsiyonun kütle transferi yerine hız sınırlayıcı adım olduğu anlamına gelmektedir [82].

Özacar ve Sengil (2003), selüloz elyaf boyamada kullanılan üç reaktif boyanın uzaklaştırılması için kalsinealunitin biyosorpsiyonunun kinetiğini incelemiştir. Kinetik verileri tanımlamak için sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmış ve ilgili hız sabitleri tahmin edilmiştir [83].

Aksu ve Donmez (2003), laboratuvar koşullarında sulu çözeltilerden Remazol Blue reaktif boya için farklı türde kurutulmuş mayaların (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candidasp.*, *C. tropicalis*, *C. lip*) maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 100 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu ile başlangıç pH 2'de bulmuştur [84].

Zhang ve ark. (2003), biyosorban tarafından hızla adsorbe edilen üç reaktif boya için *Penicillium oxalicum* miselyum peletlerinin biyosorpsiyon potansiyelini incelemiştir. Reaktif mavi 19'un boya adsorpsiyonu 10 dakikada %60'a ve 80 dakikada %91'e kadar

çıkılmıştır. Peletler, belirlenmiş pH aralığındaki (2-10) üç boyanın tümü için yüksek bir boya adsorpsiyon kapasitesi (80–180 mg/g) göstermiştir ve en yüksek adsorpsiyon pH 2'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi tuzluluk artırılarak biraz daha arttırılmıştır [85].

Pereira ve ark. (2003), HNO_3 , H_2O_2 , NH_3 ve H_2 veya N_2 akışı altında ısıl işlemler kullanılarak kimyasal işlemler yoluyla piyasada bulunan aktif karbona bir yüzey kimyası uyarlamıştır. Aktif karbonun yüzey kimyasının boya adsorplama performansında başlıca rol oynadığı sonucuna varmışlardır. Araştırma altındaki boyaların çoğunun adsorpsiyonu için en uygun malzeme olarak 700°C 'de H_2 akışı altında arıtılan bazik numune tespit edilmiştir. Çekirdek adsorpsiyon mekanizmasının oksijen-ham Lewis bazik bölgeleri ile boya molekülünün ham elektronları arasındaki etkileşimler olduğu belirlenmiştir [86].

Chen ve ark. (2003), fosforile edilmiş bir polivinil alkol (PVA) jel ile azo boyasının (RED RBN) hızlı dekolizasyonu için yüksek kapasiteye sahip bir mikrobiyal konsorsiyumu immobilize etmiştir. İmmobilize hücreli boncuklar, şişe kültürü kullanılarak 12 saat içinde yüksek Kırmızı RBN (500 mgL^{-1}) konsantrasyonunda bile %75'lik bir renk giderme potansiyeli göstermiştir [87].

Al-Ghouti ve ark. (2003), tekstil atık suyundan sorunlu reaktif boyaların yanı sıra bazik boyaların (Metilen mavisi, Cibacron reaktif siyah ve reaktif sarı) çıkarılması için diatomit kullanmanın fizibilitesini araştırmıştır. pH çözeltisi, pH_{ZPC} , yüzey alanı ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumu ve taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları gibi diatomitin fiziksel ve kimyasal karakter izleri analiz edilmiştir. Çalışma, boyaların diatomit üzerine adsorpsiyonunda elektro-statik etkileşimlerin prevalansını göstermiş ve metilen mavisinin diatomit üzerine adsorpsiyon mekanizmasının bir modeli önerilmiştir [88].

Chiou ve diğerleri (2004) iyonik ve kimyasal olarak dört reaktif boyanın (RB2, RR2, RY2, RY86), üç asit boyanın (AO12, AR14, AO7) ve bir direkt boyanın (DR81) kesikli sistemde sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için çapraz bağlı kitosanla giderimini incelemiştir. Asidik çözeltilerdeki anyonik boyaların 30°C 'de adsorpsiyonu için ham enerji değişimleri ΔG° değerlendirilmiş ve negatif değerler genel adsorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Bir doğrudan boyanın (DR81) adsorpsiyonunun kinetiğini sözde birinci dereceden ve Veriler pseudo- ikinci dereceden kinetik model ile uygundur [82].

Aksu ve Tezer (2005), sistemdeki dış kütle transfer kısıtlamalarının ihmal edilebileceğini varsayarak sözde birinci dereceden, sözde ikinci-ısı ve doygunluk tipi kinetik modelleri uygulayarak bir seri sistemde kurutulmuş *C. vulgaris* üzerine üç vinilsülfon tipi reaktif boyanın (Remazol Black B, Remazol Kırmızı RR ve Remazol Altın Sarısı). Sonuçlar, *C. vulgaris*'e giden boya sorpsiyon işleminin sözde ikinci dereceden ve saturasyon tipi oran ifadelerini takip ettiğini ortaya koymuştur. Alg biyokütlesi, tüm boyalar için başlangıç pH değeri olan 2.0'da ve Remazol Black B için 35°C'de ve RemazolRed RR ve Remazol Golden Yellow RNL için 25°C'de en yüksek sorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Alglerin biyosorpsiyon kapasitesi, Remazol Black B ve RemazolRed RR boya için 800 mgL⁻¹'ye ve Remazol Altın Sarısı RNL boyası için 200 mgL⁻¹'ye kadar başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Remazol Black B, üç boya arasında biyosorban tarafından maksimum 419,5 mg/g'a en verimli şekilde adsorbe edilmiştir [89].

Sakkayawong ve ark. (2005), kitosanın asidik ve kostik koşullar altında sentetik reaktif boya atık suyundan (SRDW) boya giderim potansiyelini değerlendirmiştir. Başlangıç pH'nın sentetik reaktif boya atıksu üzerindeki etkisi, etkili fonksiyonel gruplar (amino grupları) ile asidik koşullar altında boya arasında elektrostatik etkileşim olasılığına işaret etmiştir. Ayrıca, kostik koşullar altında sentetik reaktif boya atıklarının adsorpsiyonu, kitosan boya ve hidroksil gruplarının kovalent bağlanmasıyla da etkilenmiştir. Ancak artan sıcaklıkla birlikte kitosanın maksimum adsorplama kapasiteleri artmıştır [90].

Yang ve Al-Duri (2005), sözde birinci dereceden denklemi, sözde ikinci dereceden denklemi ve partiküller arası difüzyon modelini kullanarak bir parti reaktörde aktif karbon üzerine üç reaktif boyanın biyo-emzorpsiyonunun kinetiğini incelemiş ve ilgili karakteristik hız sabitleri bildirilmiştir. Tüm adsorpsiyon süreci boyunca deneysel verileri tanımlamak için pseudo-first-order denklemine dayalı yeni bir adsorpsiyon oranı modeli önerilmiştir. Sonuçlar, modifiye edilmiş sözde birinci dereceden kinetik modelin, üç tek bileşenli adsorpsiyon sistemi için deneysel verilerle en iyi uyum içinde olduğunu göstermiştir [91].

Aksu ve İsoğlu (2006), Gemazol turkuaz mavi-G için kurutulmuş şeker pancarı posasının biyosorpsiyonunun kinetiğini değerlendirmiş ve biyosorpsiyon işleminin daha önceki aşamalarda yüzey difüzyonu ve ardından sonraki aşamalarda gözenek difüzyonu ile kontrol edildiğini bildirmiştir. Sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve doygunluk tipi kinetik modeller, incelenen tüm konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda

biyosorpsiyon sürecini iyi tanımlamıştır. Başlangıç pH, sıcaklık ve ilk boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemek için yapılan sürekli adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, adsorpsiyonun güçlü bir şekilde pH'a bağlı ve az oranda sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Kurutulmuş şeker pancarı posası, 25°C'de pH 2 olan 800 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu için 234,8 mg/g ile en yüksek Gemazolturquoiseblue-G alım kapasitesini sergilemiştir. Boya alımı çözelti pH'ını artırarak hızla azalmıştır ve nötr koşullar altında ihmal edilebilir düzeyde olmuştur. Biyokütle liç, pH 7 ve üzeri biyosorplama performansını etkileyen önemli bir faktör olduğunu kanıtlamıştır [92].

Gulnaz ve ark. (2006), kurutulmuş aktif çamurla reaktif boyanın uzaklaştırılması için boya adsorpsiyon fenomenindeki mekanizma ve hız kontrol adımlarını açıklamak için sözde birinci dereceden, ikinci dereceden ve intraparçacık difüzyon kinetiğini incelemiştir. Sözde ikinci dereceden kinetik model, temas süreleri aralığına uyumuş ve ayrıca intraparçacık difüzyon kinetik modeli sadece ilk 30 dakikada iyi çalışmıştır. Aktif çamurun karakterizasyonu Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aktif çamur üzerinde sulu çözeltide boya molekülleri ile reaksiyona girebilen farklı fonksiyonel grupların varlığını ortaya koymuştur [93].

Won ve ark. (2006), seri deneylerde Reaktif siyah 5'in uzaklaştırılması için *C. glutamicum*'un protonlanmış biyokütlesini kullanmış ve biyosorpsiyon kinetiğinin çözeltiye göre sözde ikinci dereceden bir biyosorpsiyon oranını takip ettiğini tespit etmiştir [94].

Won ve ark. (2006), Reaktif portakal 16'nın (RO 16) uzaklaştırılması için potansiyel biyosorbanlar olarak bir içme suyu arıtma tesisinden (su işleri çamuru; WS), kanalizasyon arıtma tesisinden (kanal çamuru; SS), anaerobik sindirimden (sindirilmiş çamur; DS) ve depolama alanından (boşalma çamuru; L SS'de bulunan bağlanma bölgeleri, potansiyometrik titrasyon ve FTIR çalışması ile protonlanmış amin grupları (-NH₃⁺) olarak ayırt edilmiştir. Bu bağlanma bölgelerinin RO 16'nın negatif yüklü sülfonat grupları ile elektrostatik etkileşimi geliştirdiği bulunmuştur [95].

Han ve Yun (2007), amino asit fermantasyon endüstrisinin *C. glutamicum* atık biyokütlesinden elde edilen yenilenebilir, düşük maliyetli bir biyosorbenti karakterize etmiş ve biyosorbente boya tutunmasının altında yatan mekanizmalara odaklanmıştır. Bağlanma bölgeleri biyoküttele bulunan birincil amin grupları olarak tanımlanmıştır.

Biyokütlenin kimyasal modifikasyonu, FTIR ve potansiyometrik titrasyon çalışmaları, biyosorbata bağlanan boyayı inhibe eden boya moleküllerinin itilmesinde karboksil ve fosfat gruplarının rolünü ortaya koymuştur. Biyosorban potansiyelinin pratik uygulama için inhibitör karboksil gruplarının çıkarılmasıyla geliştirilebileceği sonucuna varmışlardır [96].

Kara ve ark. (2007), çalkalanmış bir kesikli sisteminde uçucu kül kullanan sulu çözeltilerden üç reaktif boyanın, Remazol Kırmızısı, Remazol Mavisi ve RifacionSarı'sının adsorpsiyonunu incelemiş ve iki parametrenin, yani adsorban dozajının ve partikül boyutunun reaktif boyaların uzaklaştırma verimliliği üzerindeki etkisini araştırmıştır. İlk olarak, adsor bükülmenin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi ve Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumu, boya ve uçucu kül arasında kompleksleşme oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Uçucu külün XRD paterni, esas olarak kuvars, bir miktar manyetit ve kalsit içeren mullite ile uyumluluk göstermiştir. Uçucu kül ve boya yüklü uçucu külün yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir [97].

Kavitha ve Namasivayam (2007), Hindistan cevizi özlü karbon kullanarak Procionorange'in sulu çözeltisinden uzaklaştırılması için kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve Hindistan cevizi özlü karbon üzerindeki adsorpsiyon kinetik parametrelerini incelemiştir. Deneysel verilere uyması için Lagergren birinci dereceden, ikinci dereceden, Bangham ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Kinetik çalışma, boyanın Hindistan cevizi özlü karbon üzerindeki adsorpsiyonunun kademeli bir süreç olduğunu ve boya çözeltisi konsantrasyonuna göre ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiğini göstermiştir [98].

Osma ve diğerleri (2007), sentetik anyonik boya Reaktif siyah 5'in sulu çözeltilerden biyosorptif olarak uzaklaştırılması için ayçiçeği tohumu kabukları ve mandalina kabukları gibi iki düşük maliyetli adsorbanın potansiyelini değerlendirmiştir. Adsorpsiyon hızı yalancı ikinci dereceden bir kinetik modeli izlemiş ve partikül içi difüzyonun hızı kontrol eden aşama olduğu bulunmuştur [99].

Ncibi ve diğerleri (2007), sulu çözeltilerden reaktif tekstil boyasının uzaklaştırılması için ham ve kimyasal olarak işlenmiş *P. oceanica* L. yaprak kılıflarının biyolojik sorpsiyonunun kinetik modellemesini uygulamıştır. Hem sözde birinci dereceden hem de

sözde ikinci dereceden kinetik modeller, ham lifler için deneysel sorpsiyon verilerini ve ön işlem görmüş olanlar için sözde ikinci dereceden verileri iyi bir şekilde tanımlamıştır [100].

Akkaya ve ark. (2007), başlangıç boya konsantrasyonunun, sıcaklığın, çalkalanma hızının ve pH'nın Reaktif sarı 2 ve Reaktif siyah 5'in kitin biyosorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve Weber-Morris eşdeğerlerine uygulanmıştır. Sözde birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon sürecini iyi tanımlamıştır [101].

Arıca ve Bayramoğlu (2007), adsorban dozajı, pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi farklı parametreleri göz önünde bulundurarak Reaktif Kırmızı 120'yi sulu çözeltiden çıkarmak için doğal ve işlenmiş beyaz çürük mantarı *Lentinussajurkajunun* kapasitelerini ve mekanizmalarını araştırmıştır. Tüm mantar biyokütle preparatları tarafından optimum boya alınması pH 3.0 ve 800 mgL⁻¹ boya konsantrasyonunda incelenmiştir. Biyosorbantların boya alım kapasitelerinin doğal, ısıtılmış işlem görmüş, asitle işlem görmüş ve baz işlem görmüş kuru mantar preparasyonları için sırasıyla 117.8, 182.9, 138,6 ve 57,2 mg/g olduğu bulunmuştur. Boya için mantar preparatlarının alım kapasiteleri ısıtılmış işlem görmüş > asitle işlem görmüş > doğal > baz işlem görmüş şeklindedir [102].

HNO₃, H₃PO₄, H₂O₂ ve NaOCl gibi farklı ön işlemlerin etkisi, Ncibi ve ark. (2007) tarafından reaktif tekstil boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için *Posidoniaoceanica* L. yaprak kılıflarının biyosorpsiyon potansiyeli üzerinde incelenmiştir. Liflerin H₃PO₄ ve HNO₃ çözeltileri ile ön işlemleri adsorpsiyon verimliliğini %80'e kadar artırmıştır [100].

Vijayaraghavan ve Yun (2007), *Corynebacteriumglutamicum*'un fermantasyon atığı biyokütlesini sulu çözeltiden Reaktif siyah 5 için bir biyosorban olarak kullanmıştır. HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, Na₂CO₃, CaCl₂ ve NaCl gibi çeşitli kimyasal maddeler kullanarak Reaktif siyah 5 için ön işlemin *C. glutamicum*'un biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 0,10 M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyosorban, 500 mgL⁻¹'lik bir başlangıç boya konsantrasyonu ile pH 1'de maksimum sorpsiyon kapasitesi (195 mg/g) sergilemiştir [103, 104].

Vijayaraghavan ve Yun (2007) başka bir çalışmalarında *C. glutamicum*'un fermantasyon atık biyokütlesinin, polisülfon matrisinde dekarboksilasyon ve immobilizasyondan sonra,

dört farklı reaktif boya ve diğer yardımcı kimyasallardan oluşan simüle reaktif boya banyosu atık suyunun renk giderilmesinde iyi performans gösterdiğini [103, 104] ve Vijayaraghavan ve ark. (2008), metilen mavisinin (MB) biyosorpsiyonu için bir polisülfon matrisinde immobilize amino asit fermantasyon endüstrisi atıkları *C. glutamicum*'un kapasitesini araştırmıştır [105]. İzoterm deneyleri, *C. glutamicum*'un ham biyokütleyle kıyasla immobilize durumda biraz daha düşük boya tutumu gerçekleştirdiğini ve ayrıca dengeye ulaşmanın uzun zaman aldığını ortaya koymuştur.

Wang ve ark. (2008), inaktif karboksil metil selüloz (CMC) immobilize *Aspergillusfumigatus* boncukları yoluyla bir azo boyasının (reaktif parlak kırmızı K-2BP) biyosorpsiyon dengelerini ve kinetiğini biyosorbent olarak incelemiştir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH 2.0'da gözlenmiştir. Sorpsiyon süreci, önemsiz entropi değişiklikleri ile spontan ve endotermik olarak tespit edilmiştir. Freundlich izoterm modeli biyosorpsiyon denge verilerini iyi tanımlamıştır. Biyosorpsiyon oranlarının sözde ikinci dereceden modele uyduğu bulunmuştur [106].

Lima ve ark. (2008) Brezilya çam-meyve kabuğunun (*Araucariaangustifolia*) sorpsiyon kapasitesini, sulu çözeltilerden hidrolize edilmemiş reaktif kırmızı 194 (NRR) ve hidrolize reaktif kırmızı 194 (HRR) formlarının uzaklaştırılması için kimyasal işlem görmüş Brezilya çam-meyve kabuğu (PW) krom (Brezilya çam-meyve kabuğunun krom (Cr-PW ve Cr-A-PW) ile işlenmesi, bu biyosorbanların kesin yüzey alanını ve ortalama gözenek hacmini, değiştirilmemiş Brezilya çam-meyve kabuğuna (PW) kıyasla önemli ölçüde artırmış ve bu nedenle daha fazla biyosorpsiyon potansiyeline yol açmıştır [107].

Vijayaraghavan ve Yun (2008), Reaktif siyah 5'in çıkarılması için *Laminariasp.*'nin biyosorpsiyon kapasitesini araştırmıştır. Biyosorban FTIR spektrumları, biyosorbent üzerinde amin gruplarının varlığını pekiştirmiş ve pozitif yüklü amin grupları ile negatif yüklü Reaktif siyah 5 arasında elektrostatik etkileşim olasılığını önermişlerdir [105].

Tabak ve ark. (2009) Reaktif mavi 15'in Türk Sepiolite üzerinde seri denge tekniği ile adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Boya-sepiolit sisteminin kompozitinin IR spektrumu ve yüzey alanı ölçümü, bağlı su ile hidrojen bağı oluşturmak ve kanal bölgelerine adsorbe etmek için boya türlerinin zeolitik su ile değiştirilmesini göstermiştir. Boyanın adsorpsiyonu sıcaklıktaki artışla artmış ancak yüksek pH değerlerinde azalmıştır[108].

Ergene ve ark. (2009) aljinat jel boncuklarda yeşil alg *Scenedesmusquadricauda*'nın immobilizasyonunu gerçekleştirmiştir. İmmobilize aktif ve ısı ile inaktive edilmiş *S.quadricauda*, 25–200 mgL⁻¹ konsantrasyon aralığındaki sulu çözeltilerden RemazolBrilliant Blue R'nin (CI 61200, Reaktif mavi 19) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, immobilize aktif *S. quadricauda* için seri sistemdeki aynı başlangıç boya konsantrasyonunda sırasıyla 30, 60 ve 300 dakikada 44,2; 44,9 ve 45,7 mgg⁻¹ olarak uzaklaştırılmıştır. İmmobilize ısı inaktive edilmiş *S. quadricauda*'nın adsorpsiyon kapasitesi 30, 60 ve 300 dakikada sırasıyla 47,6, 47,8 ve 48,3 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur ve 300 dakikadan 24 saate kadar değişmemiştir. Biyokütlenin monomoleküler biyosorpsiyon kapasitesinin, immobilize aktif ve ısı ile inaktif *S. quadricauda* için sırasıyla 68 ve 95,2 mgg⁻¹ olduğu tespit edilmiştir [109].

Bouberka ve ark. (2009), Supranol Sarı 4GL asit boyasının sulu çözeltilerden bir inorgano-organo kili üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Bentonit, iyi değişim kabiliyetine sahip doğal olarak oluşan kildir ve doğal bentonitin özellikleri, interlamellar katyonlarını setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve hidroksialüminik veya krom polikasyonları ile değiştirilerek büyük ölçüde iyileştirilebilir. Supranol Sarı 4 GL'nin sürekli adsorpsiyon testleri 20°C ve sabit pH 6.5'te gerçekleştirilmiştir [110].

C. glutamicum'un polietilenimin (PEI) ile çapraz bağlanması yoluyla reaktif boya biyosorpsiyon kapasitesini artırma olasılığı, Mao ve ark. (2009) tarafından *C. glutamicum*'un hücre duvarındaki amin gruplarının reaktif boya anyonları ile elektrostatik etkileşimler geliştirebileceğini varsayarak bildirilmiştir. Böylece, biyokütlenin PEI ile çapraz bağlanması, birincil ve ikincil amin gruplarının mevcudiyetini artırarak reaktif boyanın biyosorpsiyonunun artmasına neden olmuştur. pH deneyleri, asidik koşulların amin gruplarının protonasyonu nedeniyle Reaktif kırmızı 4 biyosorpsiyonunu destekleyebileceğini ortaya koymuştur. Langmuir modeline göre, polietilenimin modifiye *C. glutamicum*, ham *C. glutamicum*'un 171,9 mg/g'ına kıyasla maksimum 485,1 mg/g kapasitede boya alımı sergilemiştir. Kinetik çalışma, kimyasal modifikasyonla biyosorpsiyon oranındaki düşüşü ortaya koymuştur [111].

Akar ve ark. (2009), sulu ortamdan ve endüstriyel bir atık sudan reaktif tekstil boyası RR198'in uzaklaştırılması için pirina atık biyokütlesinin kinetik modellemesini araştırmış ve sorpsiyon kinetiğini yalancı ikinci dereceden kinetik model ile göstermiştir. Başlangıç pH, biyosorban dozu, temas süresi, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi proses değişkenlerinin

etkilerini tahmin etmek için bir dizi deney gerçekleştirmişlerdir. Pik boya biyosorpsiyon kapasitesi pH 2'de gözlenmiştir ve biyosorpsiyon dengesine ulaşmak için gereken süre 3.0 g/L'lik bir biyosorban konsantrasyonu ile 40 dakika olarak tespit edilmiştir [112].

Caner ve ark. (2009), Burazol Blue ED (BB) için kurutulmuş anaerobik çamur (DAS) üzerinde biyosorpsiyon kinetiğini pH, denge süresi, başlangıç boya konsantrasyonları ve sıcaklık açısından incelemiştir. Genel biyosorpsiyon süreci en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır [113].

Hameed ve ark. (2009) Reaktif kırmızı 120'nin aktif palmye yağı külü üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik denklem ile iyi bir şekilde açıklandığını bildirmiştir [114].

Qin ve diğerleri (2009) dört anyonik boyanın (Metil turuncu, Turuncu IV, Reaktif parlak kırmızı X-3B ve Asit fuksin) amonyum fonksiyonlu MCM-41 (NH_3^+ -MCM-41) üzerindeki sorpsiyon davranışını sulu ortamdan analiz etmiş ve partikül içi difüzyon modelinin NH_3^+ -MCM-41 üzerindeki dört anyonik boya için adsorpsiyon kinetiğini en iyi şekilde açıkladığını bulmuştur [115].

Gupta ve diğ. (2009) çalışmalarında külden %95, soya fasulyesi atığından %78 boya geri kazanımı sağlamıştır [55].

Akar ve ark. başka bir çalışmada (2009), sulu çözeltilerden reaktif tekstil boyasını uzaklaştırma yeteneği nedeniyle bir konserve gıda fabrikası tarafından üretilen bir atık biyokütle olan *Phaseolusvulgaris*L.'nin potansiyel giderimi araştırılmıştır. Optimum renk giderimi, 20 dakika içinde biyokütle dozajının pH 2.0 ve 1.6 g/dm³ değerinde elde edilmiştir [112].

Singh ve arkadaşları (2009) kitosan aşılı poli(metilmetakril- late) (Ch-g-PMMA)'nın üç anyonik azo boyası (ProcionYellow MX, RemazolBrilliantViolet ve Reaktif Mavi H5G) 4-10 gibi geniş bir pH aralığında. Her üç boyanın adsorpsiyon kinetik verileri, korelasyon katsayıları (R^2) doğrudan sarı, reaktif mor ve mavi boya için sırasıyla 0,992, 0,999 ve 0,986 olan ve hız sabitleri sırasıyla $0,91 \times 10^{-4}$, $1,82 \times 10^{-4}$ ve $1,05 \times 10^{-4}$ g⁻¹ dk⁻¹ olan yalancı ikinci dereceden model ile iyi bir şekilde açıklanabilmiştir. Boya alımının sıcaklığa bağımlılığı ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetiği, kemisorpsiyonun süreci kontrol eden hız sınırlayıcı adım olduğunu göstermiştir [116].

İlginç bir şekilde, Barka ve diğerleri (2009) araştırmalarında ters bir eğilim bildirmişlerdir. Sıcaklık arttıkça Maxilon sarısının doğal fosfat tarafından adsorpsiyonunun arttığını keşfetmişlerdir. Bu, sürecin endotermik doğasını yansıtırken, doğal fosfatın iç yapısının genişlemesi ve adsorbanın aktif alanlarına daha fazla nüfuz etmesini sağlayan boyanın artan hareketliliği olası açıklamalardır [117].

Tunç ve ark. (2009) pamuk bitkisinin sap (CS) ve kabuk (CH) atıklarını vinilsülfon tipi reaktif bir boya olan Reaktif siyah 5'in giderimi için sorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon mekanizmalarını ve potansiyel hız kontrol adımlarını incelemek için deneysel verilere basit kütle transferi ve kinetik modeller uygulanmıştır. Boyanın adsorpsiyon mekanizmasında hem dış kütle transferi hem de partikül içi difüzyonun başlıca rolü oynadığı ve adsorpsiyon kinetiğinin her sorbent için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulunmuştur [118].

Fiorentin ve ark. (2010), kesikli sistemlerde sulu bir çözeltiden reaktif mavi 5 G boyasının uzaklaştırılması için portakal küspesi kullanmıştır. Kesikli kinetik deneyler iki sıcaklıkta farklı boya konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon kinetik verileri hem sözde birinci hem de ikinci dereceden modeller tarafından iyi bir şekilde açıklanmıştır [119].

Suteu ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada biyosorpsiyonda kullanılan kül miktarı, boya konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun da arttığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte yumuşak ağaç talaşının adsorpsiyon veriminin çok yüksek olmadığını ancak tekstil atıksularının gideriminde umut vadettiğini belirtmişlerdir [53].

Asgher ve Bhatti (2010), organik ve inorganik reaktifler tarafından kimyasal modifikasyondan sonra reaktif 42 ve reaktif kırmızı 45 için *Citrussinensis* biyokütlesinin sorpsiyon potansiyelini araştırmıştır. Asetik asit ve asetonitrilin sırasıyla reaktif sarı 42 ve reaktif kırmızı 45 için sorpsiyon kalitelerini iyileştirdiğini bulmuşlardır. Ancak, ham ve kimyasal işlem görmüş biyosorban kullanılarak sorpsiyon dengesine 60 dakika içinde ulaşılmıştır [120].

Yapılan bir başka çalışmada malakit yeşilini gidermek için kesikli sistem kullanılmıştır. Optimum pH 6, sıcaklık 20°C olarak bulunmuştur. Odun talaşının maksimum giderim verimi %81,9, penicillium ölü biyokütlesi için %61,8 olarak tespit edilmiştir [121].

Sıcaklığın Maxilon mavisinin beyaz mermer üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Aljebori ve Alshirifi (2012) tarafından incelenmiştir. Sonuçlara göre çözelti sıcaklığı 303'ten 343 K'ye yükseldikçe, boyanın denge adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü keşfetmişlerdir. Bunun nedeninin, boya ile adsorbanın aktif bölgeleri arasındaki fiziksel bağlantıdaki bir bozulma olabileceğini, ortamın ekzotermik etkisinin bir sonucu olarak, adsorbe edilen boyaların desorpsiyonun hızlanabileceğini öngörmüşlerdir. Boya alımında, 60 dakikada dengeye ulaşılan kadar 0-120 dakika aralığında artan temas süresiyle birlikte bir artış olduğunu fark etmişlerdir. İlk artışın hızlı olmasının adsorban yüzeyinde erişilebilen çoklu adsorpsiyon bölgelerine atfedilebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca adsorban dozajında 2,5 ila 20 g/L arasında önemli bir artışla giderim yüzdesindeki artış, Maxilon Blue GRL emilimini sağlayan ek adsorban tarafından sunulan daha büyük yüzey alanı ve sorpsiyon bölgelerinden kaynaklanabileceğini düşünmüşlerdir [23].

El-Sayed ve diğerleri, 2013, doğal şeker kamışı sapı tozunun sulu çözeltilen Maxilon kırmızısı (GRL) alımı üzerindeki pH etkisini araştırmıştır. Boyanın çözücüye maksimum adsorpsiyonunun düşük pH değerlerinde düşük olduğunu ve en yüksek adsorpsiyonun pH 4,8'de elde edildiğini keşfetmişlerdir. pH, 1,9 ila 10,8 pH aralığında 4,8'den 1,9'a ayarlandığında, giderim yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, sıfır yük noktasının (pHpzc) da gösterdiği gibi, $pH < 4,8$ 'de adsorbanın yüzeyindeki pozitif yüküdür. Sonuç olarak, adsorpsiyon bölgelerinde boya katyonları ve protonlar arasında rekabet vardır. Bununla birlikte, adsorbanın sıfır yük noktasının ötesindeki pH seviyelerinde, adsorbanın yüzeyindeki negatif yük ile boya katyonları arasında artan elektrostatik çekim vardır ve bu da daha iyi adsorpsiyonla sonuçlanır [122]. Giderilen en büyük boya yüzdesi 60 dakikalık temas süresinden sonra kaydedilmiştir, bu da boya gideriminin boya konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir [66, 122]. Şeker kamışı sapı tozu ile Maxilon kırmızısı üzerindeki adsorpsiyonun %11,25'ten %95,10'a yükseldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonda 1.0-4.0 g/L doz aralığında kaydedilen artış, şeker kamışı sapı tozunun artan yüzey alanına ve adsorpsiyon bölgelerinin mevcudiyetine bağlanabilir [122].

Karthik ve diğ. (2014), muz lifi hindistan cevizi lifi ve talaşı kullandıkları çalışmalarında 3, 5, 7, 9 ve 11 olmak üzere farklı pH'larda, 25, 30, 35, 40 ve 45°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda, 30, 60, 90, 120, 180 ve 210 dakika olmak üzere farklı temas sürelerinde çalışmıştır. Maddeler öğütülerek neminin giderilmesi için 105°C'de 48 saat

kurutulmuştur. Hindistan cevizi lifi %96, talaşı %89 ve muz lifi %85 oranında metilen mavisi giderimi sağlamıştır. pH 7, sıcaklık 40°C ve temas süresi 120 dakika olarak optimum bulunmuştur [58].

Aljeboree ve ark. (2017) tarafından yapılan bir başka araştırmada, 10-40 °C aralığında artan sıcaklıkla birlikte Maxilon mavisinin hindistan cevizi kabuğu aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda bir azalma olduğu bildirilmiştir. Bu gözlemin makul bir nedeni, adsorban ve boya arasındaki etkileşime kıyasla çözücü ve Maxilon mavisi arasında gelişmiş bir etkileşime neden olan boyanın çözünürlüğündeki artıştır. Bu aynı zamanda hindistan cevizi kabuğu aktif karbon ve Maxilon mavisi arasında var olan ve boya alımına güçlü bir şekilde katkıda bulunan moleküller arası hidrojen bağının bozulmasına da bağlanabilir. Ayrıca pH 3'ten 10'a yükseldikçe Maxilon mavisinin adsorpsiyonunun azaldığını keşfetmişlerdir. En büyük adsorpsiyon pH 3'te ve en düşük boya alımı pH 10'da meydana gelmiştir. Hidrojen iyonlarının yok olması nedeniyle, alkali pH'da boya üzerindeki anyonlar ile adsorban yüzeyi arasında daha yüksek elektrostatik itme meydana gelir. Bununla birlikte, asidik bir pH'da, adsorbanın fonksiyonel grubu protonlanır ve bu da adsorpsiyonun artmasına neden olur [123].

Firdous (2017) yaptığı çalışmada, hurma çekirdekleri ile %96,3'e varan verime 20 dakikada ulaşmıştır [50].

Konstantinović ve ark. (2019), halat üretimi atığı olan kenevir liflerini kullandıkları çalışmalarında başlangıç boya konsantrasyonu yüksek olduğunda, adsorpsiyonun zamanla azaldığını, 60°C deki adsorpsiyonun 40°C sıcaklıktaki adsorpsiyona göre daha yoğun olduğunu, başlangıçtaki boya konsantrasyonu düşükse daha yüksek renk giderimi elde edildiğini tespit etmişlerdir [47].

Boudechiche ve ark. (2019) tarafından yapılan başka bir araştırmada adsorban dozajı 0,2-0,7 gL⁻¹ aralığında değiştirildiğinde, yazarlar Maxilon altın sarısının adsorpsiyon etkinliğinde pH 8'de yüzde 59'dan yüzde 100'e bir artış olduğunu bildirmişlerdir. İlk 5 dakika içinde %35 giderim yüzdesi ile adsorpsiyonda ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Daha sonra, 90 dakikaya kadar giderim verimliliğinde yavaş bir artış olmuştur. 180. dakikada, %79'luk bir giderim verimliliği ile denge adsorpsiyonuna ulaşılmıştır. İlk 5 dakikadan sonra giderim verimindeki küçük artış, adsorbanın yüzeyindeki boya moleküllerinin artan konsantrasyonlarda erişilebilir bölgeler için rekabet ettiğini göstermektedir. Bu durum adsorbanın artan temas yüzeyi alanına ve adsorpsiyon

bölgelerinin varlığına bağlanabilir. Yazarlar, $0,6 \text{ gL}^{-1}$ adsorban dozajında maksimum adsorpsiyon verimliliği rapor etmişlerdir [124].

Aragaw ve Angerasa (2020) tarafından adsorban olarak ham kaolin kullanılarak yapılan bir çalışmada, sıcaklık 30'dan $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseldiğinde Maxilon altın sarısı GL giderim verimliliğinde %94,79'dan %85,41'e bir düşüş rapor edilmiştir. Bu, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ve kaolinin gözeneklerinin genişlediğini, bunun da artan sıcaklıkla birlikte boya moleküllerini tutma kabiliyetini azalttığını göstermektedir. Adsorban dozajının 0,1 ila 2 g arasında artmasıyla, zenginleştirilmiş, ham ve kalsine kaolin için sırasıyla %22,92-97,5, %17,92-96,87 ve %3,33-94,38'lik bir yüzde artışı bildirmişlerdir. Adsorban yüzeyinde erişilebilir adsorpsiyon alanlarının mevcudiyeti, artan dozajla birlikte giderim verimliliğindeki artışla önerilmektedir [125].

Wong ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, tipik olarak, modifiye alümina kullanılarak kristal menekşe giderimi, pH'ın 2,6'dan 10,8'e yükseltilmesiyle %60 oranında artarken, bu yöntem diğer adsorbanlar için tekrarlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, H^+ iyon konsantrasyonunun artması, adsorban yüzeyinde daha yüksek protonasyon derecesine yol açabilir, bu da adsorban ile negatif yüklü boya arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasına neden olur. Boya molekülü ile adsorban yüzeyi arasında daha yüksek bir etkileşim, daha yüksek bir adsorpsiyon oranına yol açar. Bununla birlikte, yüksek pH'ta adsorban yüzeyindeki (protonsuz yüzey) OH grubu konsantrasyonunun artırılması, daha düşük bir adsorpsiyon hızına yol açmaktadır [37], bu da yüksek pH koşullarında daha düşük bir adsorpsiyon oranına sahip boyaya yol açacaktır [3].

Çözelti pH'ının sülfonlanmış atık poli metil metakrilat kullanılarak Maxilon sarısının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Dahdouh ve arkadaşları (2020) tarafından araştırılmıştır. Çözeltinin pH'ı 2 ile 8 arasında olduğunda, yazarlar adsorpsiyon kapasitesinde bir artış gözlemlemişlerdir. Maxilon yellow için maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 6 pH değerinde bulunmuştur. Maxilon yellow'un sulu çözeltideki katyonik formu, adsorban ile elektrostatik etkileşimi artırır ve bu nedenle adsorbanın yüzey yükünün negatif hale geldiği pH 6 ve üzerinde daha fazla adsorpsiyon, bunun olası açıklamasıdır [126].

Ma ve diğ. (2022), tekstil katyonik boyaların giderilmesi için ayçiçeği sapı kullanmıştır. $35\text{-}70^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 30 dakikada %97 arıtım sağlanmıştır [56].

Grabi ve diğ. (2023), 2 gL⁻¹ kül tohumu tozu ile %95'in üzerinde verim elde edilmiştir. pH 2.2'de adsorpsiyon fiziksel ve spontan olarak tespit edilmiştir [57].

Laurusnobilis yaprakları ve tahta talaşının kullanıldığı bir çalışmada her bir biyokütlenin dozajları 0,5-5,9 gram, pH 3-9 arasında, temas süresi 10-190 dakika olacak şekilde çalışılmıştır. Optimal koşullarda 5,5 g tahta talaşı ve 0,8 g LNY pH 3 ve 141 dakika temas süresi ile %60'dan fazla reaktif mavi giderimi sağlanmıştır. Burada iki adsorbanın birleştirilmesinin renk giderimini artırdığı üzerinde durulmuştur [60].



5. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEMLER

5.1. Materyal

Rosaceae familyasından *Pyracanthacoccinea* olarak da bilinen ateş dikenini, yaprakları yaz kış yeşil kalan, parlak kırmızı meyveleri ve küçük beyaz çiçekleri olan bir çalıdır [127]. Tüm yıl boyunca yeşil kalabilen bu çalı, Mayıs ve Haziran aylarında beyaz renkte çiçek açar. Kırmızı, turuncu veya sarı meyveleri Kasım ayından bir sonraki yılın Mart ayına kadar çalı üzerinde bulunabilir. Ateş dikenini dünyanın çeşitli yerlerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Türkiye'de ateş dikenini genellikle Kuzey, Orta ve Güney Anadolu'da, özellikle Karadeniz kıyılarına yakın yerlerde doğal yayılış gösterir [128].

P. coccinea meyveleri, 2023 Mart ayında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Damat İbrahim Paşa Kampüsü'nden (38°40' 29.5" K ve 34°44' 37.9" D) toplanmış ve laboratuvara getirilerek hemen yıkama, kurutma ve öğütme işlemlerine başlanmıştır. Çalışma kapsamında ateş dikenini (PCL) bitkisinin meyveleri, dikenlerinden ayrı bir şekilde toplanmıştır (Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3). Toplanan bu meyveler önce musluk suyuyla sonra ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan meyveler kurutulmak üzere 60 °C 24 saat etüve alınmıştır. 77,79 g yaş meyve kurutulduktan sonra 23,42 g olarak tartılmıştır. Kuruyan meyveler öncelikle laboratuvarında demir havanda ezilmiş daha sonra 20 cm gözenek çaplı metal elekten geçirilip toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen malzemelerin bir kısmı bu doğal haliyle bir kısmı ise modifiye edilerek adsorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. Modifikasyon için öğütülen bitki meyvesine dimetilglioksim (DMG) eklenerek çözelti 24 saat süreyle 100 devir/dk hızla karıştırıcıda karıştırılmıştır. Modifikasyon işlemi sonrası biyokütle ultra saf sudan geçirilmiş ve 70°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur.

Öncelikle çalışmamızda modifikasyonun biyosorpsiyona etkisini inceleyebilmek için adsorban saf hali ile çalışmalara dahil edilmiştir. Adsorpsiyon için 0,2-0,4-0,6-0,8-1-1,5-2 mL'lik boya çözeltileri sırasıyla 5,8 mL'ye tamamlanmış dalga boyu belirlenmesi için ölçümler yapılmış ve 411 nm dalga boyu uygun olarak belirlenmiştir. Hazırlanan

çözeltilerden 0,1-1 g aralığında değişen biyokütle eklenerek 100 mL'ye tamamlanarak uygun biyokütle aralığı belirlenmek üzere çalışılmıştır.



Şekil 5.1. Ateş dikeni (PCL) bitkisi



Şekil 5.2. Analizler için ateş dikeni bitkisinin hazırlanma aşamaları



Şekil 5.3. Çalkalayıcıya alınan numuneler

5.2. Metot

5.2.1. Biyosorpsiyon modellemesi

Renk içeren atıksulardan boyanın uzaklaştırılması için etkili ve doğru bir tasarım modeli geliştirmek amacıyla adsorpsiyon kinetiği, termodinamik ve denge verilerini kullanmak gerekmektedir.

5.2.2. Denge modellemesi

Biyosorpsiyon sürecini karakterize etmek ve biyosorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için çeşitli doğrusal ve doğrusal olmayan adsorpsiyon izotermi kullanılır. Bir izoterm, adsorbe edilen boya miktarı ile çözültide kalan boya konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlar. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi en yaygın kullanılan iki parametrelili doğrusal izotermidir. Regresyon yöntemleri genellikle izoterm denklemlerinin katsayılarını belirlemek için kullanılır.

Langmuir izotermi, tüm bağlanma bölgelerinin adsorbe moleküllerin tek tabakasının oluşumuna neden olan eşit afiniteye sahip olduğunu varsaymaktadır [129].

$$C_e/Q_e = \left(\frac{1}{K_L Q_{max}} \right) + \left(\frac{1}{Q_{max}} \right) C_e \quad (5.1)$$

Burada Q_{max} (mg/g), tam bir tek tabakanın oluşumuna eşdeğer adsorban birim kütle başına adsorbe edilen boya miktarı, K_L (L/mg) adsorplama işleminin denge sabiti, C_e (mgL^{-1}) boyanın denge konsantrasyonu, Q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir.

Freundlich izotermi, değişen afinitelerde adsorpsiyon bölgelerine sahip heterojen yüzeylere adsorpsiyonu tanımlar [130].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.2)$$

Burada K_f Freundlich kapasitesi/sabit faktörü, (mg adsorbat/gram aktif karbon) (L su/mg adsorbat), C_e çözültideki adsorbatın denge konsantrasyonu $1/n$ Freundlich'in yoğunluk parametresidir. Eğer $1/n$ değeri 0,1-1 aralığında ise adsorpsiyon sürecinin iyi olduğu kabul edilir [131].

Temkin izoterm modeli denklemini genellikle aşağıdaki formda uygulanabilir [132].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T P_e) \quad (5.3)$$

Bu ifadenin doğrusal formu şöyledir:

$$q_e = B_t \ln A_t + B_t \ln P_e \quad (5.4)$$

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad (5.5)$$

Burada T mutlak sıcaklık, R evrensel gaz sabiti, A_T maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti, b_T Temkin izoterm sabiti ve B_T sabiti adsorpsiyon ısısı (boyutsuz) ile ilgilidir.

5.2.3. Termodinamik modelleme

Serbest enerjideki değişim (ΔG), entalpi değişimleri (ΔH) ve entropi değişimleri (ΔS) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenmiştir [133].

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (5.6)$$

Burada K_c denge sabiti, q_e ve c_e sırasıyla adsorbent üzerindeki (mg/g) ve çözeltideki (mgL^{-1}) boya iyonlarının denge konsantrasyonlarıdır. Serbest enerjideki değişim (ΔG) bağıntıdan hesaplanabilir:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (5.7)$$

Burada, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve R gaz sabitidir (8.314 J/mol K).

Entalpi değişimi (ΔH) aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (5.8)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.9)$$

ΔH^0 ve ΔS^0 , log K_c 'ye karşı $1/T$ 'nin Von't Hoff grafiklerinin eğiminden ve kesişiminden elde edilmiştir.

5.2.4. FTIR analizi

FTIR analizi, bir numune tarafından kızılötesi radyasyonun emiliminin ölçülmesini içerir ve malzemede bulunan fonksiyonel gruplar ve kimyasal bağlar hakkında bilgi sağlayan bir spektrum üretir. Bu teknik kimya, malzeme bilimi, biyoloji ve çevre bilimi gibi çeşitli alanlarda farklı malzeme ve bileşikleri karakterize etmek ve incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [45]. Çalışmada 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında saf ve karışımli membranlar (Bruker VERTEX 70v) üzerinde Selçuk İltek Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde FTIR analizi yapılmıştır. Cihaz 13° - 83° speküler yansıma açısına, 0,2 hPa vakum seviyesine, 0,4 cm^{-1} spektrum çözünürlüğüne ve ultra geniş aralıklı ışın ayırıcı ve geniş aralıklı DLaTGS dedektörüne sahiptir.

5.2.5. SEM analizi

SEM analizi veya taramalı elektron mikroskobu analizi, malzeme bilimi ve mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Malzemenin yüzey morfolojisinin ve bileşiminin belirlenmesini sağlar. Analiz için kullanılan cihaz ZEISS EVO LS10 cihazıdır. Analizler, Selçuk İltek Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Yalıtkan polimer membranları iletken hale getirmek için önce SEM görüntülerini elde etmek üzere üzerlerine altın uygulanmıştır. Membranların SEM yüzey görüntüleri 500X, 2000X, 5000X, 10000X, 20000X ve 40000X büyütmelemlerde incelenmiştir.

5.2.6. Zeta Potansiyel analizi

Asılı partiküllerin Zeta veya elektrokinetik potansiyeli, iletken ortamın büyük kısmı ile asılı partikülü çevreleyen sabit sıvı tabakası arasındaki potansiyel farkı olarak tanımlanabilir [134]. Zeta potansiyeli, koloidal partiküllerin yüzey yükü ile yakından ilişkilidir. Parçacıkların dış yükü nedeniyle, harici bir elektrik alanına maruz kaldıklarında, elektroforetik hareketlilik adı verilen belirli bir hızda zıt yüklü bir elektroda doğru göç edeceklerdir.

Zeta potansiyeli, bir sıvının yüzeyindeki yüklü parçacıkların çevresindeki sıvı ortamındaki potansiyel farkını ifade eder. Bu, özellikle koloidal sistemlerde ve elektrokinetik olaylarda önemlidir. Zeta potansiyeli, yüzey yükü, elektrolit konsantrasyonu ve çevresel koşullara bağlı olarak değişebilir [135]. Zeta potansiyelin büyüklüğü, koloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Zeta potansiyelinin birimi

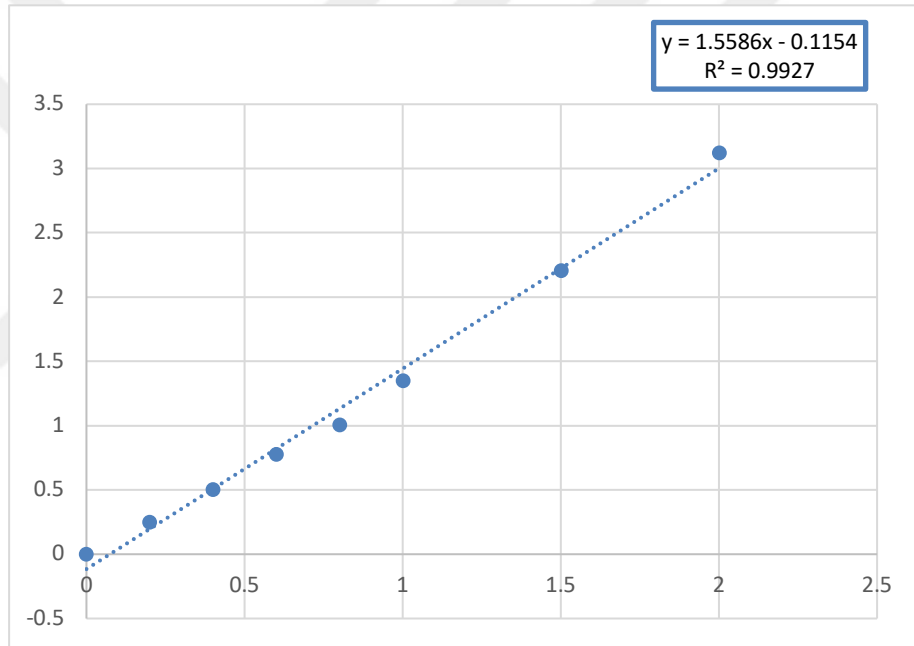
volttur. +30 mV'dan büyük ve -30 mV'dan küçük potansiyelerde koloidal tanecikler kararlı olarak kabul edilmektedir. Kolloidlerin destabilize edilmesi için potansiyelin sıfıra yakın olması istenmektedir. Tanecikler 0 - ± 5 mV aralığında zeta potansiyeline sahipse taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından topaklanma ve çökelme oluşabilir [136]. Genel olarak, zeta potansiyeli ölçüldüğünde, bir sıvı içindeki yüklü parçacıkların diğer parçacıklarla veya sıvı ile olan etkileşimini anlamak için kullanılır. Negatif zeta potansiyeli genellikle yüklü parçacıkların sıvı içinde dağılma eğiliminde olduğunu gösterirken, pozitif zeta potansiyeli çökme veya çöküş eğiliminde olduklarını gösterebilir [137]. Örneğin, -18 mV ile 20 mV arasındaki farklılık, yüklü parçacıkların çevresindeki sıvı ortamıyla olan etkileşimlerindeki değişiklikleri gösterebilir. Daha negatif bir zeta potansiyeli, parçacıkların çözeltide daha iyi dağıldığı veya dispers olduğu anlamına gelebilir. Pozitif bir zeta potansiyeli ise parçacıkların birbirine çekildiği veya çöktüğü bir eğilimi gösterebilir.

Projedeki zeta potansiyeli analizi, Selçuk İltek Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Zetasizer Nano ZS modelinin parçacık boyutu için ölçüm aralığı 0.3 nm-10 mikron, zeta potansiyeli için ise 3.8 nm-100 mikrondur.

6. BÖLÜM

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

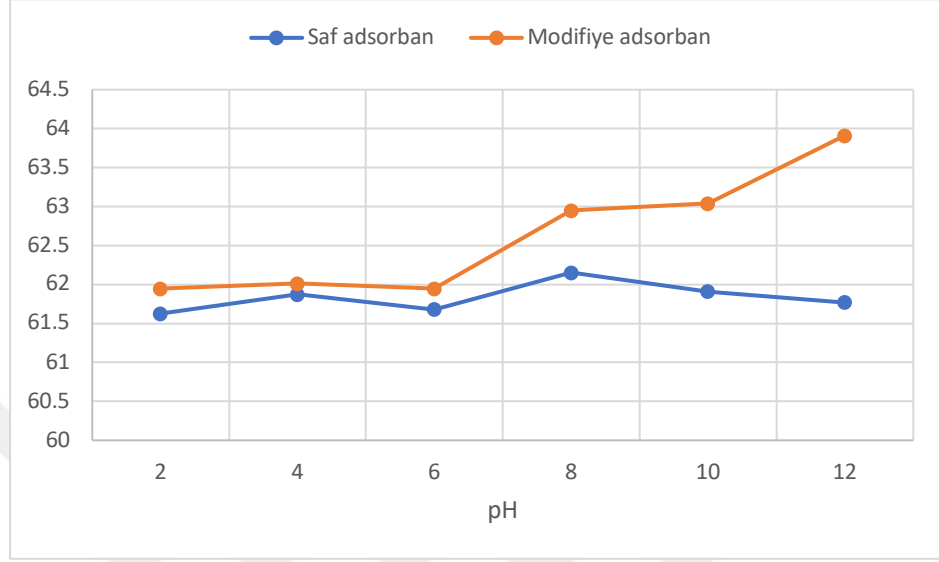
Çalışmamızda Maxilon sarısı 4GL boyar maddesi 5 g L^{-1} stok çözeltisi hazırlanmış ve tüm çalışmada bu çözelti kullanılmıştır. Çözeltileri istenen pH değerlerine ayarlamak için ise HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Maxilon sarısı 4GL boyar maddesi için 365 nm dalga boyunda bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Kalibrasyon eğrisi

Aynı zamanda 2-12 aralığında değişen pH değerleri için ise da 0,1 g biyokütle üzerinde çalışmalar yapılarak uygun pH aralığı değerlendirilmiştir. Çözelti hazırlandıktan sonra çözeltiler 25°C 250 rpm ve 24 saat süreyle kompakt çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Çalkalayıcıdan alınan çözeltilerde bulunan biyosorban, çözeltilerden 4500 devir/dk hızında 5 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır. Biyoadsorbandan ayrılmış çözelti için renk giderim performansları değerlendirilmiştir. Saf ve modifiye biyoadsorban için optimal pH değerleri araştırıldığında saf biyoadsorban için pH 8 ve

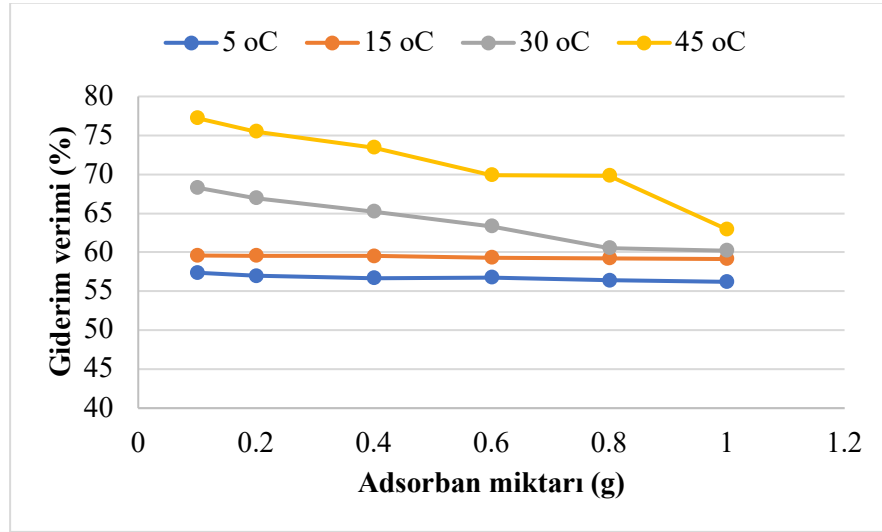
modifiye biyoadsorban için pH 12'nin uygun olduğu görülmüştür [124]. Bu sebeple saf adsorban için pH 8'de, modifiye adsorban için pH 12'de farklı biyoadsorban ve farklı sıcaklıklarda analizler yapılmaya devam edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. 25°C'de saf ve modifiye adsorbanın Maxilon altın sarısı 4GL boyar maddesi giderim verimleri

6.1. Saf Biyoadsorbanın Renk Giderim Performansı

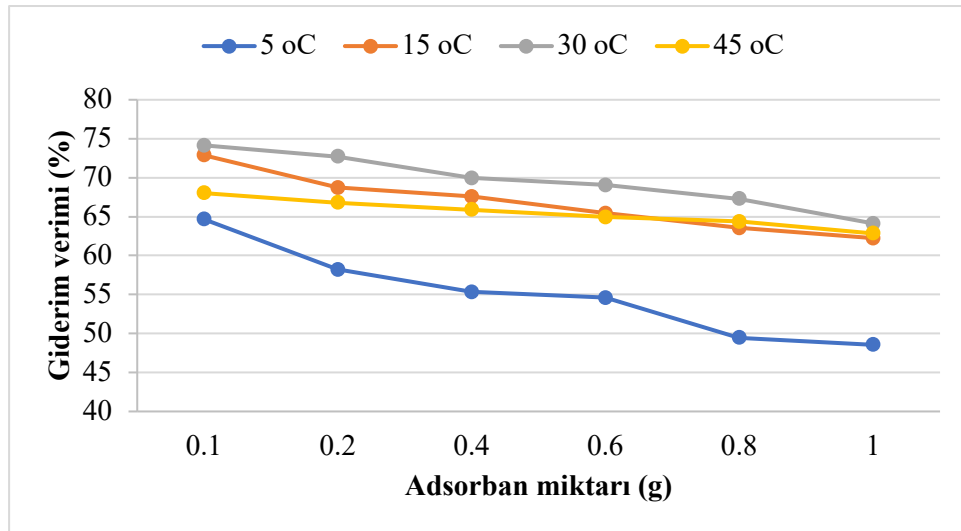
Şekil 6.3 incelendiğinde farklı sıcaklık ve farklı biyokütle miktarına göre çözeltilerden boyarmadde gideriminin verimlilik değerleri görülmektedir. Sıcaklık değerlerine göre değerlendirme yapılacak olursa sıcaklık yükseldikçe renk gideriminde bir artış olmuştur. Ancak biyokütle miktarı incelendiğinde biyokütle miktarı arttıkça renk giderim veriminde bir azalma olduğu gözlenmektedir. Tüm sıcaklık koşullarında en yüksek giderim 0,1 g biyokütle miktarında meydana gelmiştir. En yüksek giderim 0,1 g biyokütle miktarında 45°C sıcaklıkta %77,22 olarak tespit edilmişken en düşük giderim verimi ise 5°C sıcaklık ve 1 g biyokütle miktarında %56,21 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.3. Saf biyoadsorbanın renk giderim performansı

6.2. Modifiye Biyoadsorbanın Renk Giderim Performansı

Şekil 6.4 incelendiğinde farklı sıcaklık ve farklı biyokütle miktarına göre çözeltilen boyarmadde gideriminin verimlilik değerleri görülmektedir. Sıcaklık değerlerine göre değerlendirme yapılacak olursa en yüksek renk giderimi 30°C sıcaklıkta ve 0,1 g biyokütle miktarında %74,15 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.4. Modifiye biyoadsorbanın renk giderim performansı

Biyokütle miktarı incelendiğinde saf biyoadsorbanda olduğu gibi biyokütle miktarı arttıkça renk giderim veriminde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Tüm sıcaklık koşullarında en yüksek giderim 0,1 g biyokütle miktarında meydana gelmiştir. En düşük giderim verimi ise 5°C sıcaklık ve 1 g biyokütle miktarında %48,55 olarak belirlenmiştir. Biyoadsorban modifiye edildiğinde oda sıcaklığına yakın koşullarda daha yüksek adsorpsiyon veriminin elde edilmesi modifikasyondan sonra adsorpsiyon için ihtiyaç duyulan enerjinin azaldığı Şekil 6.4'te açıkça görülmektedir. Dolayısıyla modifikasyon ile adsorpsiyon işlemi sırasında ihtiyaç duyulan sıcaklık artışı azalmaktadır. Bu durum modifikasyonun enerji gereksinimini azaltması açısından avantajlı kılmaktadır.

Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş birkaç faktöre bağlanabilir. Önemli faktörlerden biri, adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon alanlarının ve adsorpsiyon için mevcut alanın değişmesidir. Adsorban miktarı arttığında, adsorpsiyon için mevcut alan sınırlı hale gelebilir ve bu da adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya yol açabilir. Ek olarak, adsorban malzemenin gözenek boyutundaki artışla birlikte, adsorbat molekülleri ile gözenek duvarı arasındaki etkileşimler azalır ve adsorbat moleküllerinin daha fazla hareket etmesine izin verir, bu da adsorbat moleküllerinin gözenek duvarından kaçması için gereken kuvvette bir azalmaya neden olabilir ve sonuçta adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya yol açabilir. Aynı zamanda adsorban miktarı arttıkça, adsorpsiyon bölgeleri daha yüksek enerjili bölgelerden daha düşük enerjili bölgelere geçebilir ve bu da adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olur [138]. Adsorpsiyon kuvvet alanının adsorbanın mikro gözeneklerinde üst üste binmesi, adsorpsiyon potansiyelini önemli ölçüde artırarak adsorplanan miktarın artmasına yol açabilir, ancak adsorban miktarı artmaya devam ettikçe bu etki bir sınıra ulaşabilir [139].

Sonuç olarak, adsorban miktarındaki artışla birlikte adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş, diğer faktörlerin yanı sıra adsorpsiyon bölgelerindeki değişikliklere, adsorpsiyon için mevcut alana, adsorbat molekülleri ile adsorban malzeme arasındaki etkileşimlere ve yüksek enerjili adsorpsiyon bölgelerinden düşük enerjili adsorpsiyon bölgelerine kaymaya bağlanabilir.

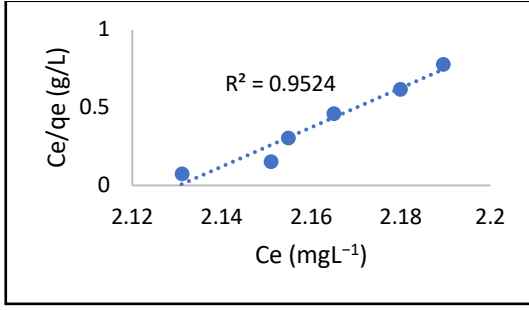
6.3. Langmuir ve Freundlich İzoterm Eğrileri

Şekil 6.5'te saf adsorbanın farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi için R^2 değerleri oldukça yüksektir (0,9524- 0,9936). Bu, Langmuir

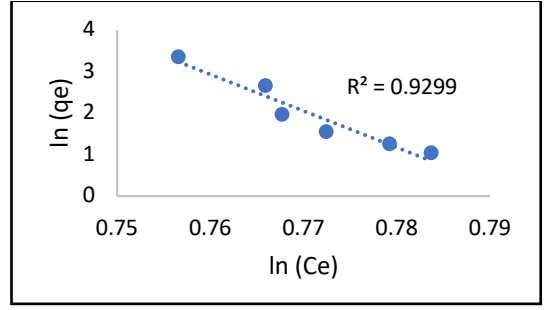
izoterminin deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğunu gösterir. Q_m değeri 45°C'de en yüksek (1,263 mg/g), 15°C'de en düşüktür (0,0404). Bu, belirli bir değerden sonra artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını gösterir. K_L değeri 45°C'de en yüksek (2,130 L/mg), 5°C'de en düşüktür (1,133 L/mg) (Tablo 6.1).

Bu durum, artan sıcaklığın adsorpsiyon afinitesini de arttırdığını gösterir. Farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermlerinin R^2 değerleri Langmuir izotermlerine göre biraz daha düşüktür (0,8301- 0,949). Bu, Freundlich izoterminin deneysel verilere Langmuir izotermi kadar iyi uymadığını gösterir. n değeri 1'den küçüktür. Bu, adsorpsiyonun çok katmanlı olduğunu gösterir. K_f değeri 45°C'de en düşük (51,43), 15°C'de en yüksektir $1,58 \cdot 10^{53}$) (Tablo 6.1). Bu, artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini azalttığını gösterir. Genel olarak değerlendirilirse artan sıcaklık, saf ateş diken meyvelerinin kurutulmuş hali ile adsorpsiyonda hem adsorpsiyon kapasitesini hem de adsorpsiyonun afinitesini artırır. Adsorpsiyon sonuçlarına göre Langmuir izotermi, deneysel verilere Freundlich izoterminden daha iyi uymaktadır. Bu, saf ateş diken meyvelerinin adsorpsiyonu tek katmanlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

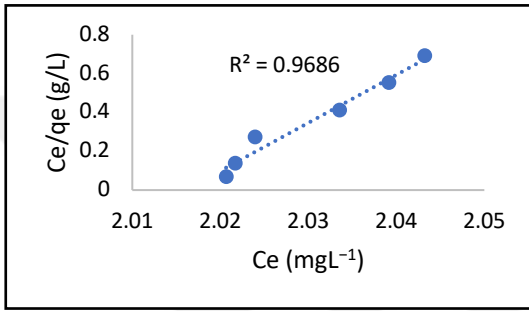
Şekil 11 incelendiğinde farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermlerinin R^2 değerleri oldukça yüksektir (0,8715- 0,9923). Bu, Langmuir izoterminin deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğunu gösterir. Q_m değeri 45°C'de en yüksek (21,367 mg/g), 5°C'de en düşüktür (0,810 mg/g) (Tablo 6.1). Bu, artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını gösterir. K_L değeri 45°C'de en yüksek (33,45 L/mg), 30°C'de en düşüktür (1,272 L/mg).



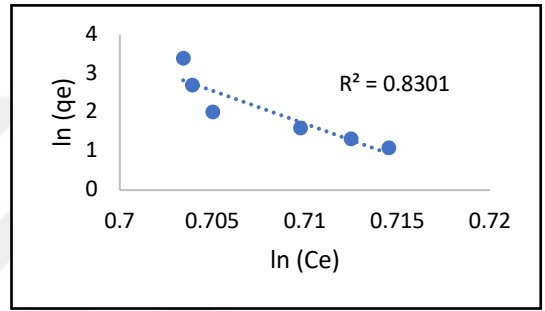
(a) Langmuir İzotermi (5°C)



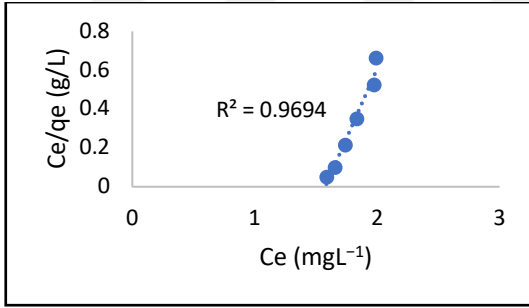
(b) Freundlich İzotermi (5°C)



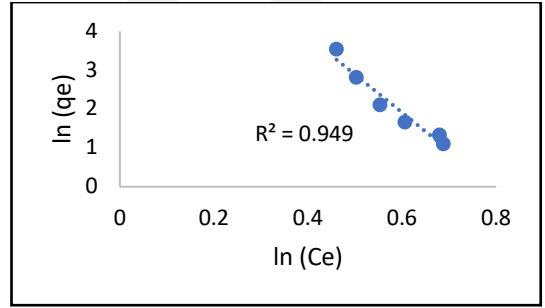
(c) Langmuir İzotermi (15°C)



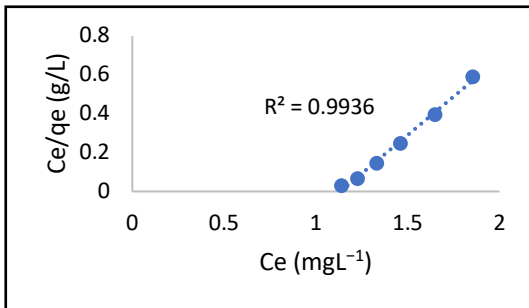
(d) Freundlich İzotermi (15°C)



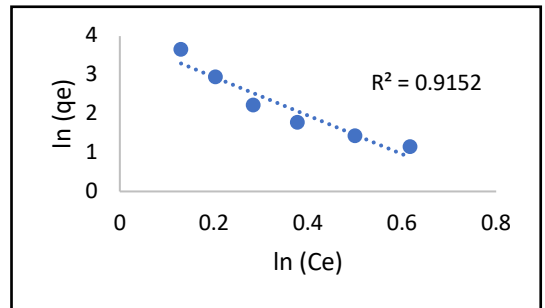
(e) Langmuir İzotermi (30°C)



(f) Freundlich İzotermi (30°C)

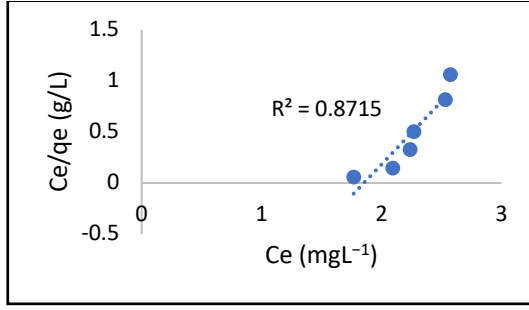


(g) Langmuir İzotermi (45°C)

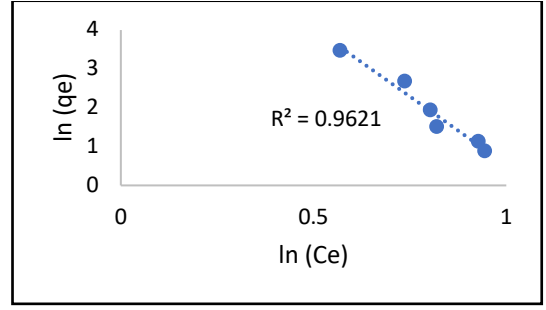


(h) Freundlich İzotermi (45°C)

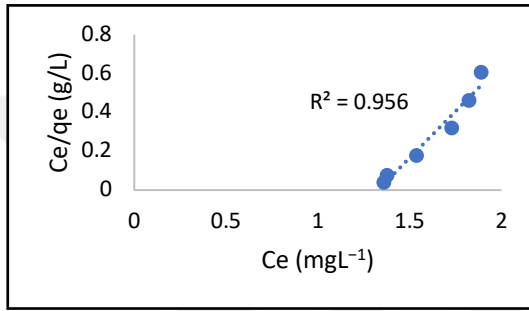
Şekil 6.5. Saf adsorban için farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich İzotermleri



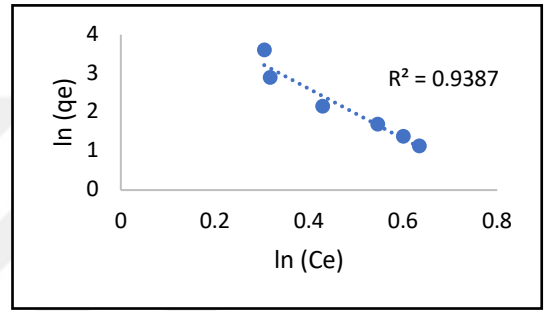
a) Langmuir İzotermin (5°C)



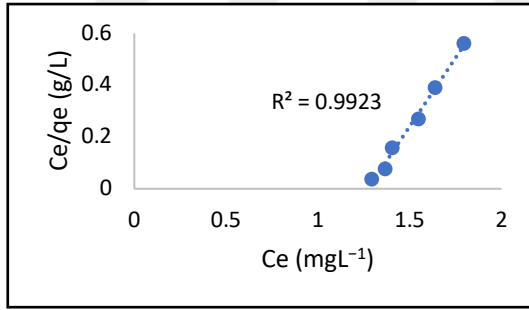
b) Freundlich İzotermin (5°C)



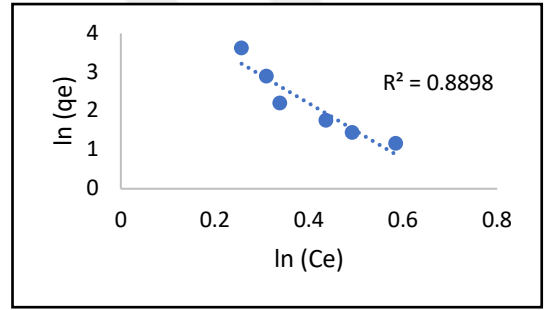
c) Langmuir İzotermin (15°C)



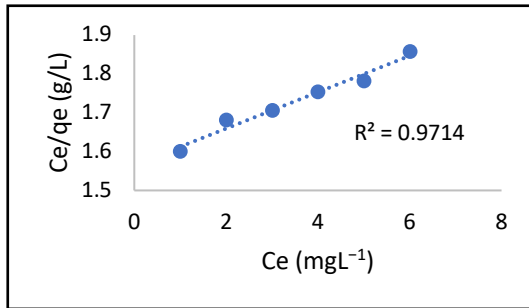
d) Freundlich İzotermin (15°C)



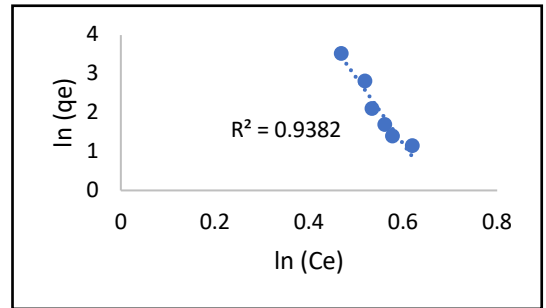
e) Langmuir İzotermin (30°C)



f) Freundlich İzotermin (30°C)



g) Langmuir İzotermin (45°C)



h) Freundlich İzotermin (45°C)

Şekil 6.6. Modifiye adsorban için farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich İzotermleri

Farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermelerinin R^2 değerleri Langmuir izotermelerine göre biraz daha düşüktür (0,8898-0,9621). Bu, Freundlich izotermelinin deneysel verilere Langmuir izotermi kadar iyi uymadığını gösterir. n değeri 1'den küçüktür. Bu, adsorpsiyonun çok katmanlı olduğunu gösterir. K_f değeri 45°C'de en yüksek (92874,09), 30°C'de en düşüktür (155,601). Bu durum Langmuir izotermeleri ile benzer bir özellik göstermiştir. Langmuir izoterm eğrileri saf biyoadsorbanda olduğu gibimodifiye biyoadsorban için de Freundlich izoterminden daha fazla deney sonuçları ile uyumludur. Bu durum yine, dimetilglioksim ile modifiye edilmiş ateş diken bitkisi ile adsorpsiyonun tek katmanlı bir şekilde gerçekleştiğini gösterir.

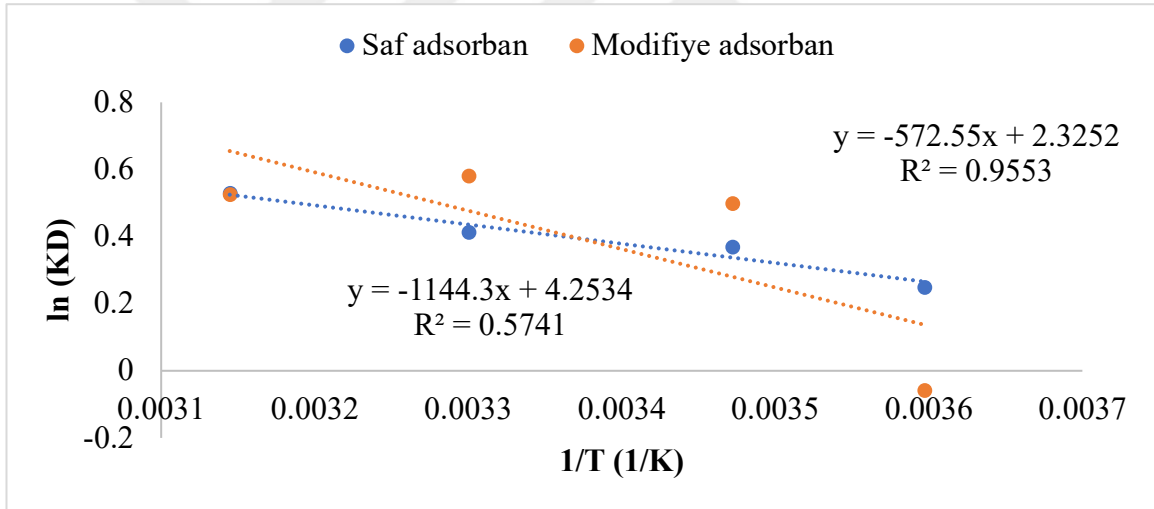
Tablo 6.1. Saf ve modifiye adsorbanın Langmuir ve Freundlich Parametreleri

	Langmuir Parametreleri				Freundlich Parametreleri		
	Q (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f	n	R^2
5°C							
Saf adsorban	0,079	2,130	0,085	0,9524	$2,065 \cdot 10^{30}$	0,0113	0,9299
Modifiye adsorban	0,810	1,851	0,057	0,8715	1910,27	0,1424	0,9621
15°C							
Saf adsorban	0,0404	2,015	0,0902	0,9686	$1,58 \cdot 10^{53}$	0,0050	0,8301
Modifiye adsorban	1,045	1,326	0,131	0,956	175,93	0,1560	0,9387
30°C							
Saf adsorban	0,698	1,575	0,112	0,9694	2368,47	0,1024	0,949
Modifiye adsorban	0,943	1,272	1,1358	0,9923	155,601	0,1403	0,8898
45°C							
Saf adsorban	1,263	1,133	0,150	0,9936	51,43	0,202	0,9152
Modifiye adsorban	21,367	33,45	0,0059	0,9714	92874,09	0,058	0,9382

6.4. Termodinamik Analiz Sonuçları

Şekil 6.7'de saf ve modifiye ateş diken bitkisi için Van't Hoff denklemi görünmektedir. Bu denklemler termodinamikte bir reaksiyonun sıcaklıkla nasıl değiştiğini ifade eder. Bu

grafik, genellikle bir kimyasal reaksiyonun sıcaklıkla nasıl değiştiğini anlamak için kullanılmaktadır. Saf adsorban için R^2 değeri 0,9553 olarak elde edilmiştir. Bu oldukça yüksek bir değer ve lineer uyumun oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, Modifiye adsorban için R^2 değeri 0.5741 olarak elde edilmiştir ki bu daha düşük bir değer ve bu adsorbanın sıcaklıkla değişimini yansıtan daha az kesin bir lineer ilişkiyi göstermektedir. Saf adsorbanın sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması ve modifiye adsorbanın böyle bir sonuç vermemesini Şekil 6.7 desteklemektedir. Eğim (m) ve y-kesişim (b) değerleri de her iki adsorban için farklıdır. Eğim, reaksiyon entalpisi ile ilişkilidir ve negatif olduğu için endotermik bir reaksiyonu gösterir. Y-kesişim ise, reaksiyonun entropisi ile ilişkilidir. Eğimin büyüklüğü arttıkça, reaksiyonun sıcaklığa duyarlılığı o kadar fazla olur ve bu da daha yüksek bir sıcaklık, daha büyük bir K değişikliği anlamına gelmektedir.



Şekil 6.7. Van 't Hoff eşitliği grafiği.

Tablo 6.2'de yer alan ΔH° , sabit sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyonda ısı değişimini gösterir. Negatif ΔH° değeri, adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve bu durum, adsorpsiyon işleminin ısı yaydığını gösterir. Sıcaklık arttıkça ΔH° değeri değişmez. ΔS° , sabit sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyondaki entropi değişimini gösterir. Pozitif ΔS° değeri ise adsorpsiyon işleminin entropiyi artırdığını gösterir. Buna göre sıcaklık arttıkça ΔS° değeri değişmez. ΔG° , sabit sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyondaki Gibbs serbest enerji değişimini gösterir. Negatif ΔG° değeri, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Tablo 6.2. Saf ve modifiye adsorban için termodinamik parametreler

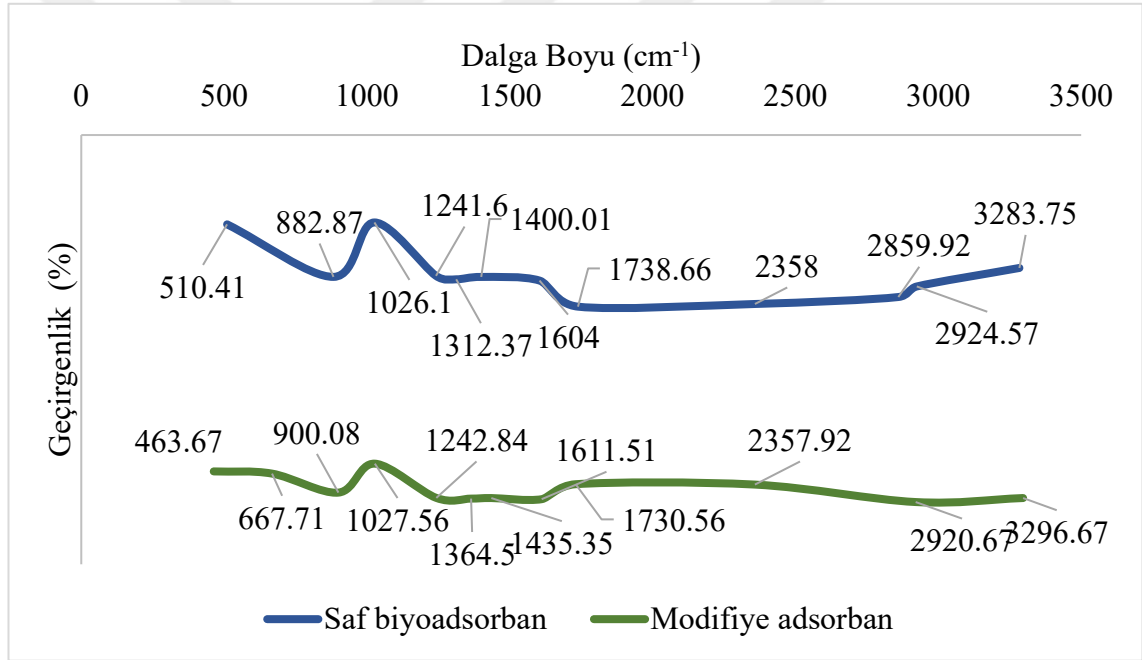
T (K)		ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
278	Saf adsorban	-572,55	2,3252	-577,14
	Modifiye adsorban	-1144,3	4,2534	134,16
288	Saf adsorban	-572,55	2,3252	-854,18
	Modifiye adsorban	-1144,3	4,2534	-1155,36
303	Saf adsorban	-572,55	2,3252	-956,80
	Modifiye adsorban	-1144,3	4,2534	-1343,37
318	Saf adsorban	-572,55	2,3252	-1225,03
	Modifiye adsorban	-1144,3	4,2534	-1204,86

Sıcaklık arttıkça AG° değeri daha negatif hale gelir. Bu durum, artan sıcaklığın adsorpsiyon işlemini daha da kolaylaştırdığını gösterir. DMG ile modifiye edilmiş ateş diken bitkisi ile saf ateş diken bitkisinin adsorpsiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve kendiliğinden gerçekleşir. Artan sıcaklık, adsorpsiyon kapasitesini ve afinitesini artırır. Ayrıca adsorpsiyon işleminin entropiyi artırdığı görülmektedir.

Termodinamik analizlere göre, saf adsorbanın modifiye edilmiş adsorban ile karşılaştırıldığında daha iyi performans gösterdiği sonucuna varılabilir. Bu, belirli koşullar altında saf adsorbanın tercih edilebileceğini veya modifiye edilmiş adsorbanın performansını artırmak için daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç duyabileceğini göstermektedir.

6.5. FTIR Analizi Sonuçları

Ateş dikeni bitkisinin FTIR analizi, bitki özlerinin biyolojik aktiviteleri ile bitkinin kimyasal bileşenlerini ve yapılarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir [140, 141]. FTIR analizi ayrıca bitki hücre duvarlarının yapısını incelemek için de kullanılmaktadır [142]. Bununla birlikte, FTIR analizi sadece bitki özlerinin biyolojik aktivitelerini değil, aynı zamanda bitki özlerinin kimyasal bileşenlerini de belirlemek için kullanılmaktadır. Örneğin, bitki özlerinden elde edilen yağların ve diğer organik bileşenlerin kimyasal yapılarını belirlemek için FTIR analizinin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [141]. Tez çalışmasında, DMG'nin kimyasal maddesinin ateş dikeni bitkisinin kimyasal yapısında meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. Saf ve modifiye biyoadsorban için FTIR analiz sonuçları

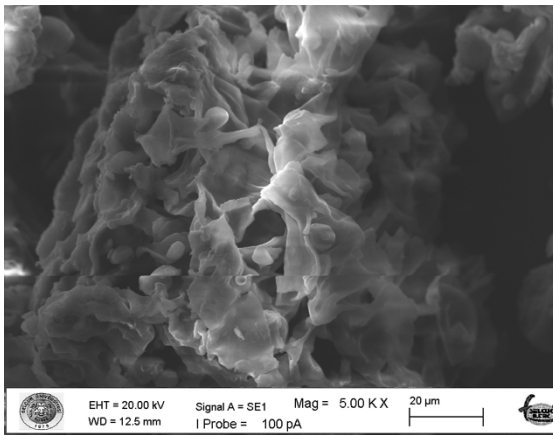
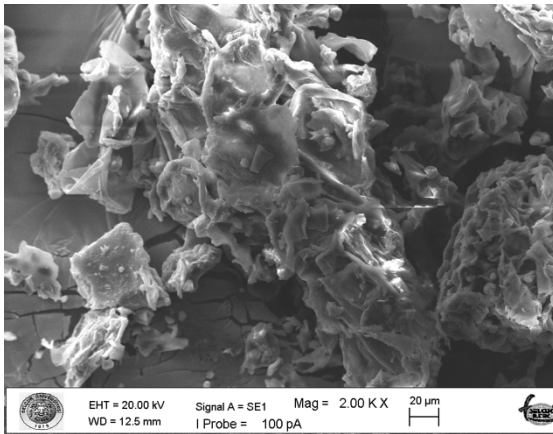
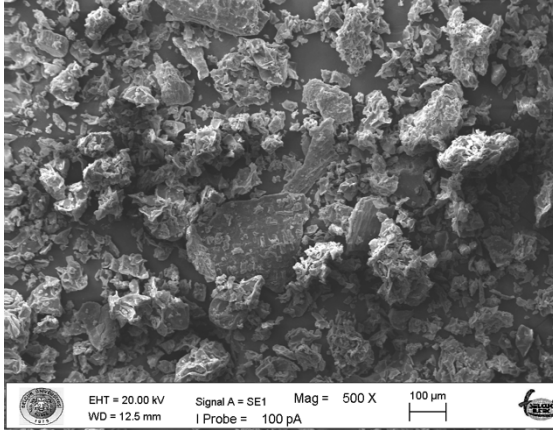
3283,75 cm⁻¹ dalga boyunda geniş bir pik oluşmuştur. Bu pik, olası bir -OH (alkol) grubunu gösterebilir [143]. 2924,57 cm⁻¹ CH₂ (metilen) gruplarına ait bir pik ve 2859,92 cm⁻¹ CH₃ (metil) gruplarına ait bir piki göstermektedir. 2538 cm⁻¹ çift bağa ait bir pik olabilir. 1738,66 cm⁻¹ ise C=O (karbonil) grupları olduğunu göstermektedir. 1604 cm⁻¹ aromatik yapıları göstermekte, 1400,01 cm⁻¹ dalga boyu ise alifatik C-H bağlarını göstermektedir. 1312,37 cm⁻¹, 1241,6 cm⁻¹, 1026,1 cm⁻¹, 882,87 cm⁻¹ dalga boyların için sırasıyla C-O (alkol) grupları, C-N (amin) grupları, C-O (alkol) grupları ve C-H bükülmesini göstermektedir. DMG ile modifikasyondan sonra ise oluşan 2357,92 cm⁻¹

¹alifatik C-H bağlarını, 1435 cm⁻¹ COO⁻ karboksilik grupları [143], 900,08 cm⁻¹ CH₃ (metil) gruplarını göstermektedir. Karşılaştırma yapıldığında modifikasyon sonrasında genel olarak, modifiye edilmiş biyoadsorbanda alifatik C-H bağlarına ait piklerde artış ve aromatik yapıları gösteren piklerde azalma gözlenmiştir. C-N amin gruplarına ait piklerde değişiklikler meydana gelmiştir. Belirli bantlardaki geçirgenlik değerindeki değişiklikler, kimyasal bağlardaki değişiklikleri göstermektedir.

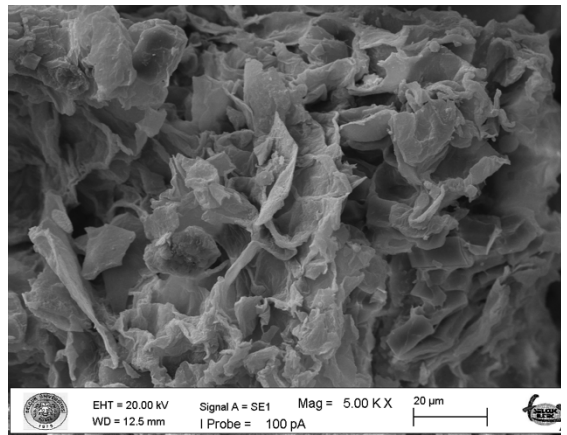
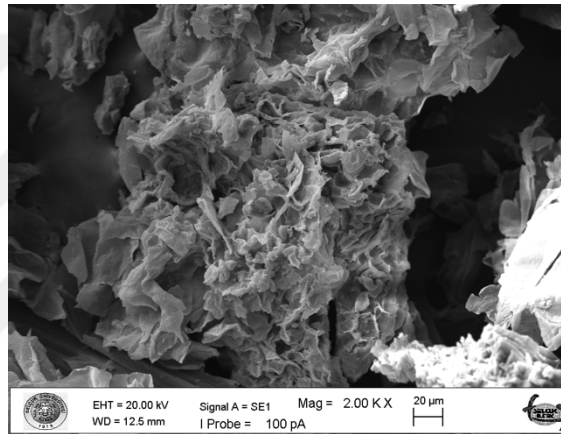
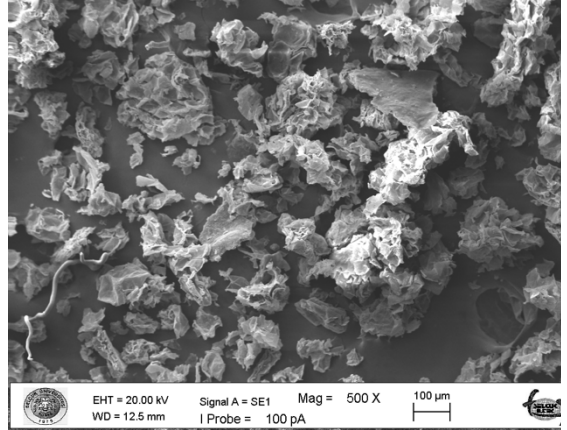
6.6. SEM Analizi Sonuçları

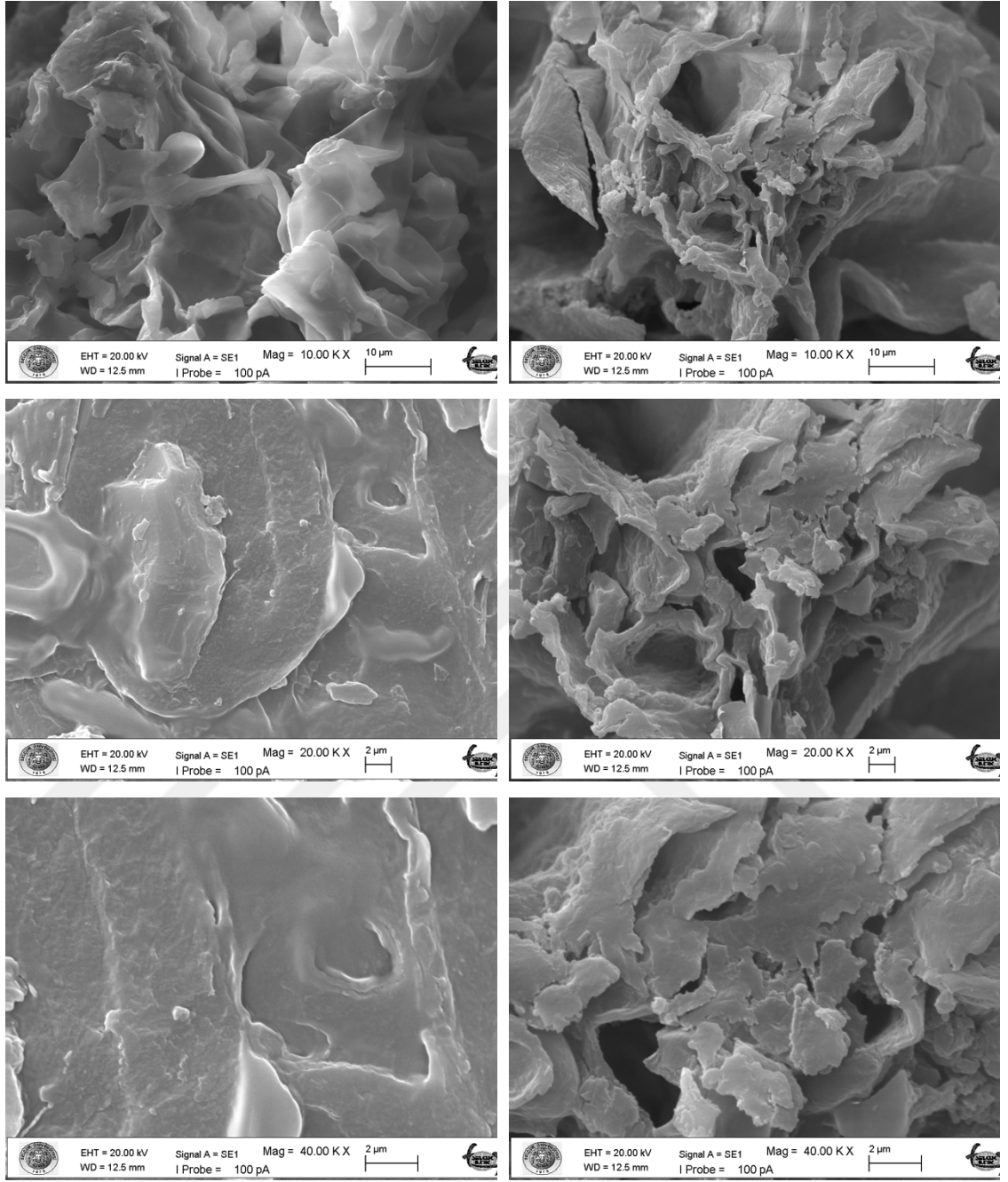
Saf biyoadsorban ve modifiye biyoadsorban için SEM analizleri 500X, 2000X, 5000X, 10000X, 20000X ve 40000X büyütmede gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9). Modifikasyon öncesi görüntülerde, yüzeylerin genelde düzensiz ve yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Saf biyosorbanın yüzeyi daha homojen ve pürüzsüzken, modifiye biyosorbanın yüzeyi daha pürüzlü ve karmaşık yapıya sahip görünmektedir. DMG ile yapılan modifikasyon sonucunda, yüzeyde daha fazla boşluklar ve porlar oluşmuştur. Bu boşluklar, muhtemelen modifikasyon işlemi sırasında kimyasal etkileşimler ve bağların yeniden düzenlenmesi sonucu oluşmuştur. Ayrıca, modifiye biyosorbanın yüzeyinde daha fazla çukur ve girintiler bulunmaktadır. Bu durum, modifiye edilmiş biyosorbanın yüzey alanının ve dolayısıyla potansiyel adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gösterebilir. Çünkü adsorpsiyon işlemlerinde genellikle yüzey alanı ne kadar büyükse, o kadar fazla maddenin adsorbe olabileceği anlamına gelir. Son olarak, modifikasyon sonucunda yüzeyde oluşan bu yeni yapıların boyutu ve şekli de dikkate değerdir. Daha büyük ve düzensiz yapılar, saf biyosorbana göre daha aktif ve spesifik adsorpsiyon alanları sağlayabilir. Dolayısıyla DMG'nin ile modifikasyon sonrası biyosorbanın adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ve buna bağlı olarak daha fazla kapasitede boyarmadde adsorplayabildiğini söylemek mümkündür. Gözenek çapları incelendiğinde saf biyoadsorbanın gözenek çapı 3300 ± 660 nm ve modifiye biyoadsorbanın gözenek çapı 11660 ± 1566 nm olarak tespit edilmiştir.

Saf biyoadsorban



Modifiye biyoadsorban





Saf biyoadsorban

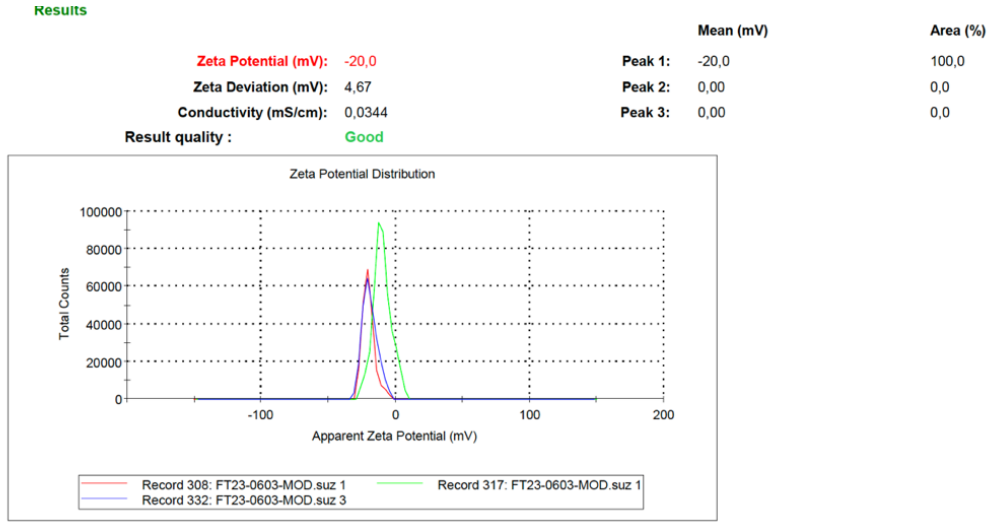
Modifiye biyoadsorban

Şekil 6.9. Saf ve modifiye biyoadsorbanın farklı büyütme oranlarında yüzeysel SEM görüntüleri

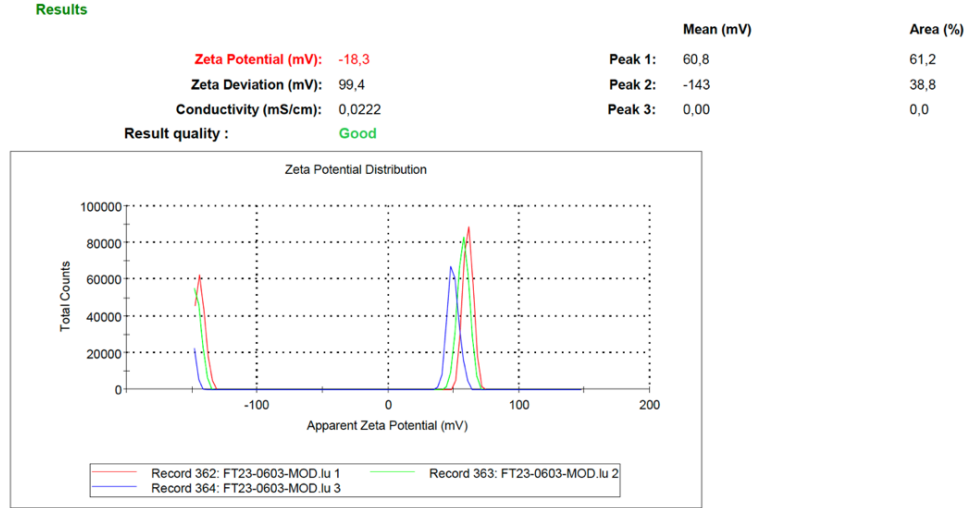
6.7. Zeta Potansiyeli Analizi Sonuçları

-18.3 mV ve -20 mV olan zeta potansiyeli değerleri, koloidal süspansiyonlardaki partiküllerin yüzey yüklerinin büyüklüğünü gösterir (Şekil 6.10). Bu değerler, partiküllerin hem çözücü hem de diğer partiküllerle olan etkileşimlerini etkiler. Genel olarak, zeta potansiyeli ne kadar yüksek olursa, partiküllerin yüzey yükü o kadar büyük

olur. Bu da partiküllerin birbirleriyle daha fazla itme kuvveti hissedeceği ve daha az topaklanma olacağı anlamına gelir.



(a)



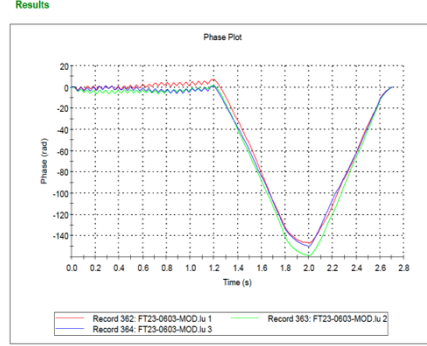
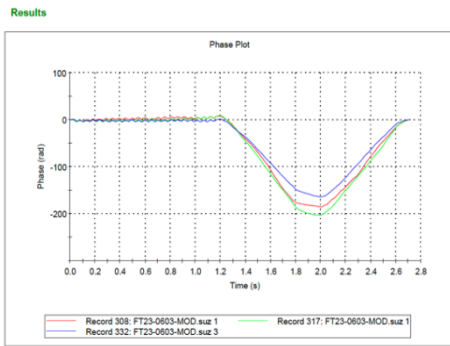
(b)

Şekil 6.10. Saf ve modifiye biyoadsorbanın boyarmadde içerisindeki zeta potansiyeli değerleri

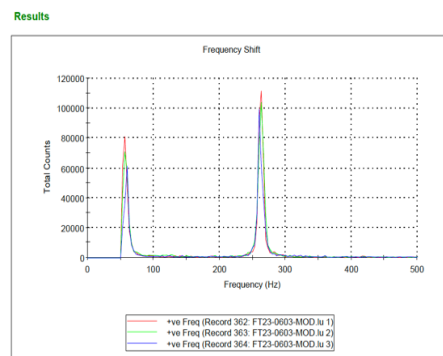
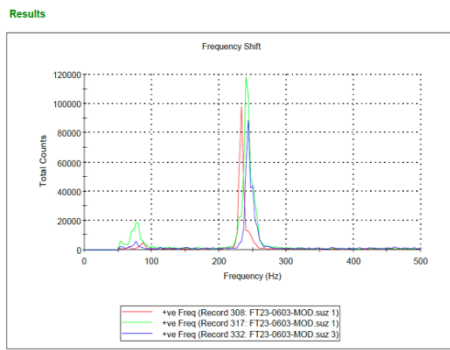
Analiz sonuçlarına göre, saf biyoadsorban -20 mV, modifiye biyoadsorban ise -18,3 mV zeta potansiyeli sonucu vermiştir. -20 mV'luk bir zeta potansiyeli orta derecede kararlı bir durumu gösterir. Mutlak değer olarak 30 mV'den düşük bir zeta potansiyeli değeri kararsızlık, agregasyon, koagülasyon veya flokülasyona yönelik bir durumu gösterir

[144]. Ayrıca, $\pm 10-20$ mV zeta potansiyel değerlerinin nispeten kararlı olduğunu söylemek mümkündür [145]. Bu nedenle, -20 mV'luk bir zeta potansiyeli, bu referanslara göre orta derecede kararlı koşullar aralığına girmektedir. Sonuğların negatif çıkması ve 8 ve 12 gibi bazik pH değerlerinde adsorbanın daha fazla adsorplama kapasitesi göstermesi katyonik boya alımının artması durumunu açıklamaktadır [146]. -18 mV ve -20 mV arasındaki fark nispeten küçüktür. Bu nedenle, bu iki değerdeki partiküllerin yüzey yükleri de benzerdir. Her iki durumda da partiküller, çözücü ile zayıf bir şekilde elektrostatik olarak itilir ve diğer partiküllerle daha az topaklanır. Ayrıca boyanın katyonik formu, adsorban ile elektrostatik etkileşimi arttırdığında yüzey yükünün negatif hale gelmesinden kaynaklı olarak adsorpsiyon maksimumuna ulaşır [126].

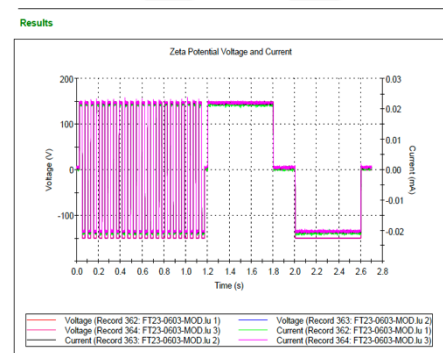
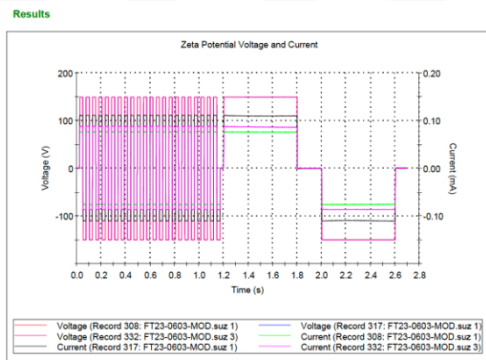
Farklı pH değerlerinde renk gideren adsorbanların zeta potansiyelinin benzer olması, adsorbanların yüzey yükünün pH aralığı boyunca (pH 8-12) sabit kaldığını gösterir. Zeta potansiyeli pH'daki değişikliklere ve modifikasyona rağmen tutarlı kalıyorsa, adsorban yüzey yükünün ve modifikasyonun çözelti asitliği veya alkalinitesindeki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmediğini gösterir [147]. Farklı pH değerleri arasında zeta potansiyelindeki bu kararlılığın adsorpsiyon süreci üzerinde etkileri olabilir. Bu, adsorbanların pH koşullarından bağımsız olarak çözücüde bulunan renk bileşikleriyle nispeten sabit bir elektrostatik etkileşim sürdürdüğü anlamına gelir. Bu tutarlı yüzey yükü, öngörülebilir ve güvenilir adsorpsiyon davranışına yol açarak adsorpsiyon sürecini daha sağlam ve kontrol edilmesi daha kolay hale getirebilir.



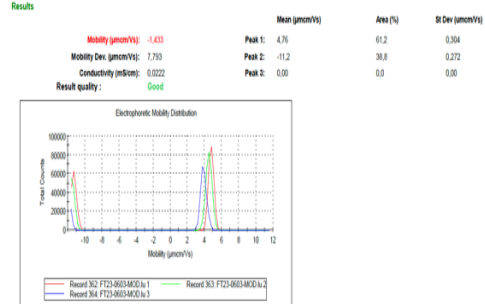
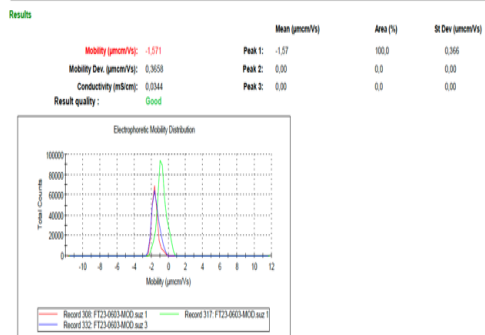
(a)



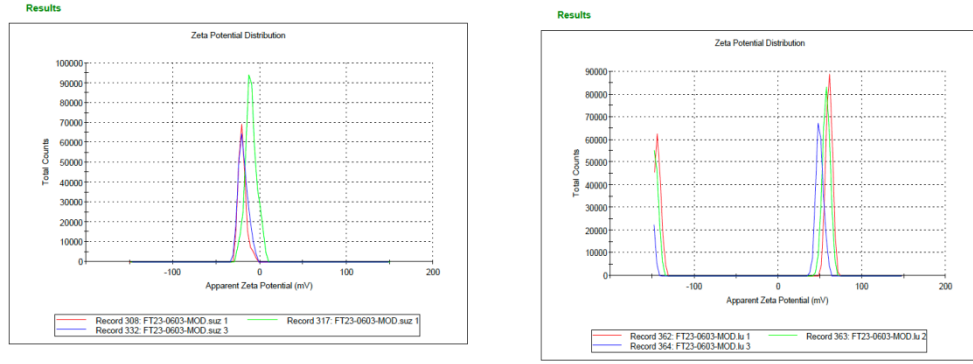
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.11. Saf ve modifiye biyoadsorbanın (a) faz grafiği, (b) frekans kayması, (c) zeta potansiyeli voltajı, (d) mobilite ve (e) zeta potansiyeli dağılımları

7. BÖLÜM

ÖNERİLER

Genel olarak sonuçlar değerlendirildiğinde renk giderim verimleri incelendiğinde saf adsorban için sıcaklık değerleri büyükten küçüğe 45°C, 30°C, 15°C ve 5°C olarak modifiye adsorban için ise 30°C, 15°C, 45°C ve 5°C olarak tespit edilmiştir. Her iki adsorban için de kullanılan adsorban miktarı arttıkça giderim veriminde azalmalar gözlenmiştir. En fazla giderim 0,1 g adsorban miktarı için elde edilmiştir. Bunun sebebi, adsorban yüzey yapısının bozulması ve adsorbanın doyumuna ulaşması olabilir. Saf adsorban için en fazla giderim verimi 45°C sıcaklıkta ve 0,1 g adsorban için %77,22, modifiye adsorban için ise en fazla giderim verimi 30°C sıcaklıkta ve 0,1 g adsorban için %74,14 olarak tespit edilmiştir. Bu durum modifikasyon sonrası adsorpsiyon için uygulanması gereken enerjinin azaldığının bir göstergesidir. Modifiye adsorban için 15°C ve 30°C sıcaklıklarda giderim verimlerinin birbirine yakın ve diğer sıcaklıklara göre yüksek olması modifikasyondan sonra adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda da kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Langmuir izotermlerinden elde edilen R_L değerlerini incelediğimizde tüm sıcaklıklarda saf ve modifiye adsorban için adsorpsiyonun uygun olduğunu söylemek mümkündür ($0 < R_L < 1$). Freundlich izotermlerinden elde ettiğimiz n değerlerini incelediğimizde ise tüm n değerleri 1'den küçük çıkmıştır. Bu durum adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda adsorpsiyon yüzeyi heterojendir. n değeri 1'e yaklaştıkça yüzeyinin homojenliğinin artması söz konusu olduğundan modifiye edilen adsorbanın gerçekleştirdiği adsorpsiyonlarda 5, 15 ve 30°C sıcaklıklarda yüzeyin homojenitesinin arttığını söylemek mümkündür. Termodinamik analizler incelendiğinde $\Delta H < 0$ olduğundan prosesler ekzotermiktir. 5°C sıcaklıkta modifiye edilmiş adsorban dışında diğer sıcaklıklarda saf ve modifiye edilmiş adsorban için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ayrıca ΔG değerinin 20 kJ mol⁻¹'den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu Freundlich İzotermlerinde olduğu gibi ispatlamaktadır. FTIR analiz sonuçları modifikasyon sonrasında genel olarak, modifiye edilmiş biyoadsorbanda alifatik C-H bağlarına ait piklerde artış ve aromatik yapıları gösteren piklerde azalma olduğunu göstermiştir. C-N amin gruplarına ait piklerde

değişiklikler meydana gelmiştir. Bağ değişimleri, kimyasal bağlarda modifikasyonla birlikte değişiklik olduğunu göstermektedir. SEM analiz sonuçlarına göre modifikasyon sonrası biyoadsorbanın gözenek çaplarında artış, yapısında ise pürüzlülük artışı meydana gelmiştir. Daha büyük ve düzensiz yapılar, saf biyosorbana göre daha aktif ve spesifik adsorpsiyon alanları sağlayabilir. Dolayısıyla modifikasyon sonrası biyosorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmış ve daha fazla kapasitede boyarmadde adsorplayabilir hale gelmiştir. Zeta potansiyeli analiz sonuçlarına göre -18,3 mV ve -20 mV arasındaki farkın küçük olması, bu iki değerdeki partiküllerin yüzey yüklerinin benzer olduğunu göstermektedir. Her iki durumda da partiküller, çözücü ile zayıf bir şekilde elektrostatik olarak itilir ve diğer partiküllerle daha az topaklanır. Tez çalışmasından elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, doğada bulunan organik malzemelerin yapısal özellikleri değiştirilerek veya bu malzemelerden yeni bir madde sentezlenerek elde edilen verimli ve düşük maliyetli su arıtımı sağlayabilecek adsorbanlar, renk gideriminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. “World Bank Open Data,” *World Bank Open Data*, 2020. Retrieved August 28, 2023, from <https://data.worldbank.org>
2. Slama H. B., Chenari Bouket A., Pourhassan Z., Alenezi F. N., Silini A., Cherif-Silini H., ... Belbahri L., “Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods,” *Applied Sciences*, 11 (14), 6255, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11146255>
3. Soltani A., Faramarzi M., Mousavi Parsa S. A., “A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater,” *Water Quality Research Journal*, 56 (4), 181–193, 2021. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2021.023>
4. Misra M., Akansha K., Sachan A., Sachan S. G., “Removal of Dyes from Industrial Effluents by Application of Combined Biological and Physicochemical Treatment Approaches,” In M. Shah & A. Banerjee (Eds.), *Combined Application of Physico-Chemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant* (pp. 365–407). Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0497-6_17
5. “Effect of Heating on the Color Formation Reaction in the Murphy and Riley Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters,” *Journal of environmental analytical chemistry*, 2 (3), 1–4, 2015. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000139>
6. “Suspended Solids, Color, Turbidity, and Light,” 119–133, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_6
7. “Color of Aquatic Ecosystems,” 657–663, 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00070-3>
8. “Coloured materials in surface water in the sub Arctic Zone: An overview of its formation, properties and environmental changes,” *Natural Science*, 5 (3), 400–410, 2013. <https://doi.org/10.4236/NS.2013.53053>
9. Asgher M., “Biosorption of Reactive Dyes: A Review,” *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (5), 2417–2435, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1034-z>
10. Ghoreishi S. M., Haghghi R., “Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent,” *Chemical Engineering Journal*, 95 (1), 163–169, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00100-1)
11. Lin S. H., Peng C. F., “Treatment of textile wastewater by Fenton’s reagent,” *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 30 (1), 89–98, 1995. <https://doi.org/10.1080/10934529509376187>
12. Dotto J., Fagundes-Klen M. R., Veit M. T., Palácio S. M., Bergamasco R., “Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater,” *Journal of Cleaner Production*, 208, 656–665, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.112>
13. Núñez J., Yeber M., Cisternas N., Thibaut R., Medina P., Carrasco C., “Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the

dyeing process of the textile industry,” *Journal of Hazardous Materials*, 371, 705–711, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.030>

14. Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art,” *Water, Air, and Soil Pollution*, 205 (1), 187–204, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

15. Kubra K. T., Salman Md. S., Hasan Md. N., “Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent,” *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115468, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468>

16. Khandelwal N., Tiwari E., Singh N., Marsac R., Schäfer T., Monikh F. A., Darbha G. K., “Impact of long-term storage of various redox-sensitive supported nanocomposites on their application in removal of dyes from wastewater: Mechanisms delineation through spectroscopic investigations,” *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123375, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123375>

17. Kumar P., Agnihotri R., Wasewar K. L., Uslu H., Yoo C., “Status of adsorptive removal of dye from textile industry effluent,” *Desalination and Water Treatment*, 50 (1–3), 226–244, 2012. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.719472>

18. Robinson T., Chandran B., Nigam P., “Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw,” *Water Research*, 36 (11), 2824–2830, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00521-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00521-8)

19. Abdel-Ghani N. T., Hefny M., El-Chaghaby G. A. F., “Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents,” *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (1), 67–73, 2007. <https://doi.org/10.1007/BF03325963>

20. Garg V. K., Gupta R., Bala Yadav A., Kumar R., “Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust,” *Bioresource Technology*, 89 (2), 121–124, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00058-0)

21. Babel S., Opiso E. M., “Removal of Cr from synthetic wastewater by sorption into volcanic ash soil,” *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (1), 99–107, 2007. <https://doi.org/10.1007/BF03325967>

22. Rápó E., Aradi L. E., Szabó Á., Posta K., Szép R., Tonk S., “Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R Textile Dye from Aqueous Solutions by Using Eggshell Waste Biosorbent,” *Scientific Reports*, 10 (1), 8385, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65334-0>

23. Aljebori A. M. K., Alshirifi A. N., “Effect of different parameters on the adsorption of textile dye maxilon blue GRL from aqueous solution by using white marble,” *Asian Journal of Chemistry*, 24 (12), 5813–5816, 2012.

24. Aljeboree A., Jaafer S., Alkaim A., “Experimental studies of Thermodynamics parameters: as a model Adsorption and Removal of Textile Experimental studies of Thermodynamics parameters: as a model Adsorption and Removal of Textile,” *Journal of Physics Conference Series*, 1664, 12099, 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012099>

25. Peter O. I., Adeyinka O. J., Akolade R. A., “Application of Snail Shell Chitosan as a Bioadsorbent in Removal of Copper (II) Ions from Wastewater,” *Earthline Journal of Chemical Sciences*, 2 (1), 141–151, 2019. <https://doi.org/10.34198/ejcs.2119.141151>
26. Kumar H., Maurya K. L., Gehlaut A. K., Singh D., Maken S., Gaur A., Kamsonlian S., “Adsorptive removal of chromium(VI) from aqueous solution using binary bio-polymeric beads made from bagasse,” *Applied Water Science*, 10 (1), 21, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1101-y>
27. Skwarek E., Bolbukh Y., Tertykh V., Janusz W., “Electrokinetic Properties of the Pristine and Oxidized MWCNT Depending on the Electrolyte Type and Concentration,” *Nanoscale Research Letters*, 11 (1), 166, 2016. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1367-z>
28. Jouniaux L., Ishido T., “Electrokinetics in Earth Sciences: A Tutorial,” *International Journal of Geophysics*, 2012, e286107, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/286107>
29. Elwakeel K. Z., Elgarahy A. M., Elshoubaky G. A., Mohammad S. H., “Microwave assist sorption of crystal violet and Congo red dyes onto amphoteric sorbent based on upcycled Sepia shells,” *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18 (1), 35–50, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00435-1>
30. Saratale R. G., Saratale G. D., Chang J. S., Govindwar S. P., “Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (1), 138–157, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>
31. Dang Son B. H., Quang Mai V., Xuan Du D., Hai Phong N., Quang Khieu D., “A Study on Astrazon Black AFDL Dye Adsorption onto Vietnamese Diatomite,” *Journal of Chemistry*, 2016, e8685437, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8685437>
32. Jiang L., Yu H.-T., Pei L., Hou X., “The Effect of Temperatures on the Synergistic Effect between a Magnetic Field and Functionalized Graphene Oxide-Carbon Nanotube Composite for Pb²⁺ and Phenol Adsorption,” *Journal of Nanomaterials*, 2018, e9167938, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9167938>
33. Belhamdi B., Merzougui Z., Trari M., Addoun A., “A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones),” *Journal of Applied Research and Technology*, 14 (5), 2016. <https://doi.org/10.22201/icat.16656423.2016.14.5.26>
34. Peng X., Yang P., Dai K., Chen Y., Chen X., Zhuang W., ... Wu J., “Synthesis, adsorption and molecular simulation study of methylamine-modified hyper-cross-linked resins for efficient removal of citric acid from aqueous solution,” *Scientific Reports*, 10 (1), 9623, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66592-8>
35. Romdhane D. F., Satlaoui Y., Nasraoui R., Charef A., Azouzi R., “Adsorption, Modeling, Thermodynamic, and Kinetic Studies of Methyl Red Removal from Textile-Polluted Water Using Natural and Purified Organic Matter Rich Clays as Low-Cost Adsorbent,” *Journal of Chemistry*, 2020, e4376173, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/4376173>
36. “Alqaragully: Removal of textile dyes (maxilon blue,... - Google Akademik,” (n.d.),

Retrieved November 18, 2023, from [https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Removal%20of%20textile%20dyes%20\(maxilon%20blue%2C%20and%20methyl%20orange\)%20by%20date%20stones%20activated%20carbon&author=M.B.%20Alqaragully&publication_year=2014&pages=48-59](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Removal%20of%20textile%20dyes%20(maxilon%20blue%2C%20and%20methyl%20orange)%20by%20date%20stones%20activated%20carbon&author=M.B.%20Alqaragully&publication_year=2014&pages=48-59)

37. Wong S., Ghafar N. A., Ngadi N., Razmi F. A., Inuwa I. M., Mat R., Amin N. A. S., “Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste,” *Scientific Reports*, 10 (1), 2928, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60021-6>

38. Gorzin F., Bahri Rasht Abadi M., “Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies,” *Adsorption Science & Technology*, 36 (1–2), 149–169, 2018. <https://doi.org/10.1177/0263617416686976>

39. Kuang Y., Zhang X., Zhou S., “Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification,” *Water*, 12 (2), 587, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12020587>

40. Alao I., Oyekunle I., Iwuzor K., Emenike E., “Green synthesis of Copper Nanoparticles and Investigation of its Antimicrobial Properties,” 2022. <https://doi.org/10.22034/ajcb.2022.323779.1106>

41. Salleh M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A., Idris A., “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” *Desalination*, 280 (1), 1–13, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>

42. Yao S., Liu Z., Shi Z., “Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite,” *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12 (1), 58, 2014. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-58>

43. Amenaghawon A. N., Anyalewechi C. L., Darmokoesoemo H., Kusuma H. S., “Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes,” *Journal of Environmental Management*, 302, 113989, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113989>

44. Matar S., Almaghrabi N., Hashem M., *Textile Effluent Treatment by Agricultural Solid Waste*, 2015. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3087.8489>

45. Steiger B. G. K., Zhou Z., Anisimov Y. A., Evitts R. W., Wilson L. D., “Valorization of agro-waste biomass as composite adsorbents for sustainable wastewater treatment,” *Industrial Crops and Products*, 191, 115913, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115913>

46. Das L., Das P., Bhowal A., Bhattacharjee C., “Natural Biodegradable Polymeric Bio-adsorbents for Textile Wastewater,” In A. Khadir & S. S. Muthu (Eds.), *Polymer Technology in Dye-containing Wastewater: Volume 2* (pp. 209–225). Singapore: Springer Nature, 2022. https://doi.org/10.1007/978-981-19-0886-6_9

47. Konstantinović S. S., Kodrić M. G., Ničić R., Đorđević D. M., “Decolorization of model wastewater by adsorbent obtained from waste hemp fibers,” *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 25 (1), 11–19, 2019.

48. Afroze S., Sen T. K., “A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents,” *Water, Air, & Soil Pollution*, 229 (7), 225, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>
49. Bushra R., Mohamad S., Alias Y., Jin Y., Ahmad M., “Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 319, 111040, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111040>
50. Firdous A., “Study of Bio Sorbents for the Treatment of Simulated Dyes Waste Water,” *Chemical Science International Journal*, 1–16, 2017. <https://doi.org/10.9734/CSJI/2017/38363>
51. Kaya N., “A comprehensive study on adsorption behavior of some azo dyes from aqueous solution onto different adsorbents,” *Water Science and Technology*, 76 (2), 478–489, 2017. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.216>
52. Zaharia C., (n.d.), “Reactive dye removal from aqueous solution by sorption on modified ash,” *CERCETARI AGRONOMICI IN MOLDOVA (AGRONOMIC RESEARCH IN MOLDAVIA)*, Retrieved from https://www.academia.edu/51190250/Reactive_dye_removal_from_aqueous_solution_by_sorption_on_modified_ash
53. Suteu D., D.Bilba, Zaharia C., Popescu A., “Removal of dyes from textile wastewater by sorption onto ligno-cellulosic materials,” *Scientific Study & Research*, IX, 293–302, 2010.
54. Muhammad Bozlur R., Shibata S., Farah Diba Cs., Uono M., “Low Cost Biodegradable Adsorbent Material for the Removal of Dissolved Dyes from Aqueous Solutions: An Economical Process,” *International Journal of Engineering and Technology*, 2 (5), 468–473, 2010. <https://doi.org/10.7763/IJET.2010.V2.166>
55. Gupta V. K., Mittal A., Malviya A., Mittal J., “Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 335 (1), 24–33, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.056>
56. Ma X., Liu Y., Zhang Q., Sun S., Zhou X., Xu Y., “A novel natural lignocellulosic biosorbent of sunflower stem-pith for textile cationic dyes adsorption,” *Journal of Cleaner Production*, 331, 129878, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129878>
57. Grabi H., Lemlikchi W., Derridj F., Lemlikchi S., Trari M., “Efficient native biosorbent derived from agricultural waste precursor for anionic dye adsorption in synthetic wastewater,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13 (1), 171–188, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01280-9>
58. Karthik R., Muthazhilan R., Jaffar Hussain A., Ramalingam K., Rekha V., “Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents,” *Desalination and Water Treatment*, 57 (23), 10626–10631, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1039598>
59. Diaconu M., Cretescu I., Luca F., Liliana M., Pohontu C., (n.d.), “BIOSORPTION OF MALACHITE GREEN FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO BIOMATERIALS,”

60. Abbas A. H., AlJaberi F. Y., “Utilization of Agricultural Waste as Low-Cost Adsorbents in Dye Wastewater Treatment: Kinetic and Thermodynamic Study,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1215 (1), 012055, 2023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1215/1/012055>
61. Aksu Z., “Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review,” *Process Biochemistry*, 40 (3), 997–1026, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
62. Wang J., Chen C., “Biosorbents for heavy metals removal and their future,” *Biotechnology Advances*, 27 (2), 195–226, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
63. Bingul Z., Adar E., “Usability of spent *Salvia officinalis* as a low-cost adsorbent in the removal of toxic dyes: waste assessment and circular economy,” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 0 (0), 1–16, 2021. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1949588>
64. Çiner F., “Application of Fenton reagent and adsorption as advanced treatment processes for removal of Maxilon Red GRL,” *Global Nest Journal*, 20 (1), 1–6, 2018. <https://doi.org/10.30955/gnj.002332>
65. de Almeida D. F., “Maxilon Blue RI: A New Metachromatic Monoazo Dye,” *Stain Technology*, 35 (3), 129–134, 1960. <https://doi.org/10.3109/10520296009114728>
66. Iwuozor K. O., Peter Oyekunle I., Chizitere Emenike E., Okoye-Anigbogu S. M., Mayowa Ibitogbe E., Elemile O., ... George Adeniyi A., “An overview of equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the sequestration of Maxilon dyes,” *Cleaner Materials*, 6, 100148, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100148>
67. Zermane F., Bouras O., Baudu M., Basly J.-P., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 (1), 315–319, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.040>
68. Köktürk M., Altındağ F., Ozhan G., Çalimli M. H., Nas M. S., “Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of *Danio rerio*,” *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 242, 108947, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108947>
69. Demirbaş Ö., Turhan Y., Alkan M., “Thermodynamics and kinetics of adsorption of a cationic dye onto sepiolite,” *Desalination and Water Treatment*, 54 (3), 707–714, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.886299>
70. Şentürk İ., Yıldız M. R., “Removal of Maxilon Red GRL dye in continuous system adsorption column using waste pine sawdust,” *International Advanced Researches and Engineering Journal*, 4 (2), 154–160, 2020. <https://doi.org/10.35860/iarej.689639>
71. Şentürk İ., Yıldız M. R., “Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37 (6), 985–999, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0526-1>

72. Errais E., Duplay J., Darragi F., M'Rabet I., Aubert A., Huber F., Morvan G., "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters," *Desalination*, 275 (1), 74–81, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.031>
73. Ismail G. A., Sakai H., "Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal," *Chemosphere*, 291, 132906, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132906>
74. Benkhaya S., M' rabet S., El Harfi A., "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
75. Chakraborty J. N., "17 - Dyeing with basic dye," In J. N. Chakraborty (Ed.), *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (pp. 184–191). Woodhead Publishing India, 2010. <https://doi.org/10.1533/9780857092823.184>
76. Chattopadhyay D. P., "4 - Chemistry of dyeing," In M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (Vol. 1, pp. 150–183). Woodhead Publishing, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.1.150>
77. Clark M., "1 - Fundamental principles of dyeing," In M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (Vol. 1, pp. 3–27). Woodhead Publishing, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.1.1>
78. Bird C. L., Stancey G. P., "The Effect of Temperature and pH on the Adsorption of Basic Dyes by Wool," *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 77 (6), 244–246, 1961. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1961.tb02438.x>
79. Gamal A. M., Ei-Batouti M., Ai-Harby N. F., "Kinetic study of dyeing acrylic fabrics with basic dyes in presence of organic solvents," *Oriental Journal of Chemistry*, 26 (2), 395–408, 2010.
80. Nag S., Waghmare N., Juikar V., "Fabrication of Poly (Methacrylic Acid) functionalized cellulosic Fibers with Cationic Dye Uptake Capacity for Textile Applications," 05 (12), 2018.
81. Tomlinson F. S., "The Dyeing of Natural Silk and Rayon," *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 52 (10), 373–378, 1936. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1936.tb01895.x>
82. Chiou M.-S., Li H.-Y., "Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads," *Journal of Hazardous Materials*, 93 (2), 233–248, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00030-4)
83. Özacar M., Şengil İ. A., "Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions," *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1), 211–224, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00358-8)
84. Aksu Z., Dönmez G., "A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye," *Chemosphere*, 50 (8), 1075–1083, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00623-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00623-9)
85. Zhang S. J., Yang M., Yang Q. X., Zhang Y., Xin B. P., Pan F., "Biosorption of reactive

dyes by the mycelium pellets of a new isolate of *Penicillium oxalicum*,” *Biotechnology Letters*, 25 (17), 1479–1482, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025036407588>

86. Pereira M. F. R., Soares S. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L., “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups,” *Carbon*, 41 (4), 811–821, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00406-2)

87. Chen K.-C., Wu J.-Y., Huang C.-C., Liang Y.-M., Hwang S.-C. J., “Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms,” *Journal of Biotechnology*, 101 (3), 241–252, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00362-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00362-0)

88. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N., “The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth,” *Journal of Environmental Management*, 69 (3), 229–238, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>

89. Aksu Z., Tezer S., “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*,” *Process Biochemistry*, 40 (3), 1347–1361, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>

90. Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W., “Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (1), 36–42, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.020>

91. Yang X.-Y., Al-Duri B., “Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon,” *Chemical Engineering Journal*, 83 (1), 15–23, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00233-3)

92. Aksu Z., Isoglu I. A., “Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 418–430, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.019>

93. Gulnaz O., Kaya A., Dincer S., “The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye,” *Journal of Hazardous Materials*, 134 (1), 190–196, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.050>

94. Won S. W., Kim H.-J., Choi S.-H., Chung B.-W., Kim K.-J., Yun Y.-S., “Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent,” *Chemical Engineering Journal*, 121 (1), 37–43, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.04.005>

95. Won S. W., Choi S. B., Yun Y.-S., “Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge,” *Biochemical Engineering Journal*, 28 (2), 208–214, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.11.006>

96. Han M. H., Yun Y.-S., “Mechanistic understanding and performance enhancement of biosorption of reactive dyestuffs by the waste biomass generated from amino acid fermentation process,” *Biochemical Engineering Journal*, 36 (1), 2–7, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.06.010>

97. Kara S., Aydiner C., Demirbas E., Kobya M., Dizge N., “Modeling the effects of

adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash,” *Desalination*, 212 (1), 282–293, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.022>

98. Kavitha D., Namasivayam C., “Recycling coir pith, an agricultural solid waste, for the removal of procion orange from wastewater,” *Dyes and Pigments*, 74 (1), 237–248, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.040>

99. Osma J. F., Saravia V., Toca-Herrera J. L., Couto S. R., “Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions,” *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3), 900–905, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.112>

100. Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., “Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass,” *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (4), 433–440, 2007. <https://doi.org/10.1007/BF03325978>

101. Akkaya G., Uzun İ., Güzel F., “Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin,” *Dyes and Pigments*, 73 (2), 168–177, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.11.005>

102. Arica M. Y., Bayramoğlu G., “Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*,” *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 499–507, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.021>

103. Vijayaraghavan K., Yun Y.-S., “Chemical Modification and Immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2), 608–617, 2007. <https://doi.org/10.1021/ie061158g>

104. Vijayaraghavan K., Yun Y.-S., “Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), 45–52, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.081>

105. Vijayaraghavan K., Mao J., Yun Y.-S., “Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: batch and column studies,” *Bioresource Technology*, 99 (8), 2864–2871, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.008>

106. Wang B.-E., Hu Y.-Y., Xie L., Peng K., “Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads,” *Bioresource Technology*, 99 (4), 794–800, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.043>

107. Lima E. C., Royer B., Vaghetti J. C. P., Simon N. M., da Cunha B. M., Pavan F. A., ... Airoldi C., “Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study,” *Journal of Hazardous Materials*, 155 (3), 536–550, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.101>

108. Tabak A., Eren E., Afsin B., Caglar B., “Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions,” *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2), 1087–1094, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.062>

109. Ergene A., Ada K., Tan S., Katircioğlu H., “Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies,” *Desalination*, 249 (3), 1308–1314, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.027>
110. Bouberka Z., Khenifi A., Ait Mahamed H., Haddou B., Belkaid N., Bettahar N., derriche Z., “Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite,” *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), 378–385, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.079>
111. Mao J., Won S. W., Vijayaraghavan K., Yun Y.-S., “Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption,” *Bioresource Technology*, 100 (3), 1463–1466, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.053>
112. Akar S. T., Özcan A. S., Akar T., Özcan A., Kaynak Z., “Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste,” *Desalination*, 249 (2), 757–761, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.012>
113. Caner N., Kiran I., Ilhan S., Iscen C. F., “Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge,” *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1–3), 279–284, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.108>
114. Hameed B. H., Ahmad A. A., Aziz N., “Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,” *Desalination*, 247 (1), 551–560, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.08.005>
115. Qin Q., Ma J., Liu K., “Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41,” *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), 133–139, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.016>
116. Singh V., Sharma A. K., Tripathi D. N., Sanghi R., “Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes,” *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2), 955–966, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.096>
117. Barka N., Assabbane A., Nounah A., Laanab L., Ichou Y. A., “Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent,” *Desalination*, 235 (1), 264–275, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.015>
118. Tunç Ö., Tanacı H., Aksu Z., “Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye,” *Journal of Hazardous Materials*, 163 (1), 187–198, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.078>
119. Fiorentin L. D., Trigueros D. E. G., Módenes A. N., Espinoza-Quiñones F. R., Pereira N. C., Barros S. T. D., Santos O. A. A., “Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling,” *Chemical Engineering Journal*, 163 (1), 68–77, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.043>
120. Asgher M., Bhatti H. N., “Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass,” *Ecological Engineering*, 36 (12), 1660–1665, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.07.003>

121. Diaconu M., Cretescu I., Luca F., Liliana M., Pohontu C., “Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto biomaterials,” *Environmental Engineering and Management Journal*, 9 (1), 67–71, 2010.
122. El-Sayed G. O., Mohammed T. Y., Salama A. A.-A., “Batch Adsorption of Maxilon Red GRL from Aqueous Solution by Natural Sugarcane Stalks Powder,” *ISRN Environmental Chemistry*, 2013, 1–8, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/514154>
123. Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F., “Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon,” *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
124. Boudechiche N., Fares M., Ouyahia S., Yazid H., Trari M., Sadaoui Z., “Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones,” *Microchemical Journal*, 146, 1010–1018, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.010>
125. Aragaw T. A., Angerasa F. T., “Synthesis and characterization of Ethiopian kaolin for the removal of basic yellow (BY 28) dye from aqueous solution as a potential adsorbent,” *Heliyon*, 6 (9), e04975, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04975>
126. Dahdouh N., Amokrane S., Murillo R., Mekatel E., Nibou D., “Removal of Methylene Blue and Basic Yellow 28 Dyes from Aqueous Solutions Using Sulphonated Waste Poly Methyl Methacrylate,” *Journal of Polymers and the Environment*, 28 (1), 271–283, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01605-w>
127. Dong C., Li X., Xi Y., Cheng Z.-M., “Micropropagation of *Pyraecanthia coccinea*,” *HortScience*, 52 (2), 271–273, 2017. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI11301-16>
128. İlhan Dincer E., Temiz H., “Investigation of physicochemical, microstructure and antioxidant properties of firethorn (*Pyraecanthia coccinea* var. *lalandi*) microcapsules produced by spray-dried and freeze-dried methods,” *South African Journal of Botany*, 155, 340–354, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.02.024>
129. Langmuir I., “THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.,” *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361–1403, 1918. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
130. “Freundlich, H. (1906) Concerning Adsorption in Solutions. *Zeitschrift für physikalische chemie-stoichiometrie und verwandtschaftslehre*, 57, 385-470. - References - Scientific Research Publishing,” (n.d.), Retrieved November 9, 2023, from [https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgict55.\)\)/reference/referencespapers.aspx?referen ceid=1861085](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgict55.))/reference/referencespapers.aspx?referen ceid=1861085)
131. Budhiary K. N. S., Sumantri I., “Langmuir and Freundlich isotherm adsorption using activated charcoal from banana peel to reduce total suspended solid (TSS) levels in tofu industry liquid waste,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1053 (1), 012113, 2021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1053/1/012113>
132. Temkin M., Pyzhev V., “Recent modifications to Langmuir isotherms,” 1940.

133. Meena A. K., Kadirvelu K., Mishraa G. K., Rajagopal C., Nagar P. N., “Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk,” *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 619–625, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.011>
134. Delgado A. V., González-Caballero F., Hunter R., Koopal L. K., Lyklema J., “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC technical report),” *Pure and Applied Chemistry*, 77 (10), 1753–1805, 2005.
135. Vold M. J., “Zeta potential in colloid science. Principles and applications: By R. J. Hunter, Academic Press, New York/London. 386 pp. \$84.00,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 88 (2), 608, 1982. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90296-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90296-X)
136. Nimesh S., Chandra R., Gupta N., *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids, Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids* (p. 239), 2017.
137. Tadros TharwatF., “Zeta potential in colloid science. Principles and application: By R.J. Hunter. Colloid Science Monographs, edited by R.H. Ottewill and R.L. Rowell. Academic Press, London, New York, 1981, 400 pp., £35.00 (\$84.00).,” *Colloids and Surfaces*, 5 (1), 79–80, 1982. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(82\)80060-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80060-7)
138. Xiong J., Liu X.-J., Liang L.-X., Zeng Q., “Investigation of methane adsorption on chlorite by grand canonical Monte Carlo simulations,” *Petroleum Science*, 14 (1), 37–49, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0142-1>
139. Song X., Gong J., Zeng Y., Zhan X., Wang L., “Adsorption and separation of carbon dioxide and methane on carbonaceous adsorbents,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 52 (11), 1267–1280, 2021. <https://doi.org/10.1002/mawe.202100119>
140. Ulpathakumbura S., Marikkar N., Jayasinghe L., “FTIR spectral correlation with alpha-glucosidase inhibitory activities of selected leafy plants extracts,” *International Journal of Plant Based Pharmaceuticals*, 3 (1), 104–113, 2023. <https://doi.org/10.29228/ijpbp.22>
141. Raghav P., Choudhary P., Singh A., Sharma R., Sharma N., “Extraction and characterization of oil from seeds of the medicinal plant *Withania coagulans* (Stocks) Dunal (Doda paneer),” *Plant Science Today*, 9 (3), 698–704, 2022. <https://doi.org/10.14719/pst.1649>
142. McCann M. C., Hammouri M., Wilson R., Belton P., Roberts K., “Fourier Transform Infrared Microspectroscopy Is a New Way to Look at Plant Cell Walls,” *Plant Physiology*, 100 (4), 1940–1947, 1992. <https://doi.org/10.1104/pp.100.4.1940>
143. Akar T., Anilan B., Gorgulu A., Akar S. T., “Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries,” *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2), 1302–1309, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.011>
144. Lin P.-C., Lin S., Wang P. C., Sridhar R., “Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials,” *Biotechnology Advances*, 32 (4), 711–726, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>

145. Febrida R., Ramadhan M. F., Karlina E., Andiesta N. S., “Effect of mixed water and methanol solvents ratio on the CaCO₃ characteristics via fine bubble diffuser as a dental biomaterial,” *Padjadjaran Journal of Dental Researchers and Students*, 7 (1), 1–5, 2023. <https://doi.org/10.24198/pjdrs.v7i1.40418>
146. Ibrahim S. M., Badawy A. A., Essawy H. A., “Improvement of dyes removal from aqueous solution by Nanosized cobalt ferrite treated with humic acid during coprecipitation,” *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9 (4), 281–298, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40097-019-00318-9>
147. Erdem Yayayürük A., Çankaya N., Yayayürük O., “Poly(N-cyclohexylacrylamide-co-divinylbenzene-co-N-vinylimidazole) for the Removal of Tartrazine from Commercial Beverages,” *ACS Applied Polymer Materials*, 5 (10), 8073–8081, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01279>