

## Tarımsal Atık Materyal Kullanılarak Sucul Çözeltiden Chrysoidine Y Boyasının Giderimi

Meltem Sarioğlu Cebeci<sup>1</sup>, İlknur Şentürk<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey

\*Corresponding author: ilknur.senturk@gmail.com

**Özet** – Bu çalışmanın amacı, adsorbent olarak Antep fıstığı kabuğu kullanılarak Chrysoidine Y azo boyasının adsorpsiyonunu araştırmaktır. Temas süresi, pH, partikül boyutu, başlangıç boya ve adsorbent dozajı, iyonik yükün sorpsiyona etkisi ve ayrıca adsorbentin rejenerasyon ve yeniden kullanım verimliliği araştırılmıştır. Maksimum sorpsiyon -0,212 +0,106 mm partikül boyutu, pH 5, 2,5 saat denge süresi ve 1,0-1,25 g/100 mL adsorbent dozajında elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları verilerin sözde ikinci derece kinetik modelle en iyi korelasyonu sağladığını, bu durumda kimyasal sorpsiyonun hız sınırlayıcı aşama olabileceği belirlenmiştir. Korelasyon katsayılarına göre adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Fıstık kabukları 79,37 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile sucul çözeltiden Chrysoidine Y'nin giderimi için iyi bir performans göstermiştir. Adsorbent materyalin 1,2 molar CH<sub>3</sub>COOH ile %43 verimle rejenerate edilebildiği, rejenerasyondan sonra verimde çok fazla kayıp olmaksızın birkaç tekrar şeklinde adsorbentin yeniden kullanılabilceği belirlenmiştir. Bu çalışma sonuçları sucul çözeltiden Chrysoidine Y azo boyasının gideriminde verimli ve uygun bir adsorbent olarak fıstık kabuklarının kullanılabilceğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler** – Adsorpsiyon; Chrysoidine Y; tarımsal atık; kinetik; izoterm.

## Removal of Chrysoidine Y from Aqueous Solutions by Agricultural Waste Material

**Abstract** – The aim of this study was to search the adsorption of Chrysoidine Y azo dye onto pistachio shell as an adsorbent. The influence on the sorption of contact time, pH, particle size, initial dye concentration and adsorbent dosage, ionic strength, as well as the efficiency of the regeneration and reuse of adsorbent have been searched. The maximum sorption was found at -0.212 to +0.106 mm, at pH 5, at 2.5 hours contact time, at 1.0-1.25 g/100 mL adsorbent dosage. The adsorption kinetic studies revealed that the pseudo-second-order model provided the best correlation, and the rate-limiting step might be chemical sorption. And the Freundlich isotherm was feasible to identify the adsorption process. Pistachio shell demonstrated a well performance for the removal of Chrysoidine Y from aqueous solution with an adsorption capacity of 79.37 mg/g. It was observed that the adsorbent material could be regenerated with 1.2 M CH<sub>3</sub>COOH in 43% yield. After regeneration, it was determined that adsorbent can be used for a few more repetitions without losing much efficiency. This work shows that pistachio shell can be used as a favorable and effective adsorbent for the removal of Chrysoidine Y azo dye from aqueous solution.

**Keywords** – Adsorption; Chrysoidine Y; agricultural waste; kinetic; isotherms.

### I. GİRİŞ

Toplumsal gelişme, endüstriyel gelişmeyi de beraberinde getirmiştir. Ancak bu endüstriyel gelişme sırasında ortaya çıkan kirlilik ekosisteme önemli zararlar vermektedir. Böyle bir zarara yol açan endüstrilerden biri de tekstil endüstrisidir. Çünkü tekstil endüstrisi önemli miktarda su, kimyasal bileşikler ve boya kullanmaktadır. Dolayısıyla ortaya çıkan atıksular da yüksek miktarda organik madde ve yoğun renk içerir.

Endüstrilerde kullanılan boyalar içinde %60-70'lik kısmı azo boyalar teşkil eder. Azo boyalar (-N=N) azo grubun varlığıyla karakterize edilen bir boya sınıfıdır. Tekstil, deri, plastik, kağıt, mineral yağ, gıda ve kozmetik sanayide

renklendirici olarak kullanılırlar. Ama en çok da tekstil boyamada kullanılırlar. Renkleri, biyolojik olarak zor ayrışmaları, kalıcı olmaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksik etkileri nedeni ile atıksudan giderimi son derece önemlidir. En çok tüketimin görüldüğü bu endüstrilerde azo boyaların yüksek miktarda kullanımından dolayı büyük miktarda renkli atıksular çevresel su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Bu sular, sudaki canlılarda kromozomal hasara sebep olur. Çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan azo boyaların kontrollü bir şekilde uzaklaştırılması çevresel açıdan da oldukça önemlidir [1]. Azo boyalar kompleks yapıları ve aşırı elektron alma eğilimlerinden dolayı, klasik aerobik proseslerle parçalanamamakta ve anaerobik

proseslere ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Bu nedenle geleneksel arıtım yöntemleri ile arıtılmaları pek mümkün değildir ve daha etkili giderim tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır [3].

Boya içeren atıksuları arıtmak için; adsorpsiyon, kimyasal ve elektro koagülasyon, iyon değişimi, membran prosesler, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal yöntemler, ozonlama ve biyolojik arıtım yöntemleri gibi sayısız metot kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerden adsorpsiyon, atıksuda bulunan tehlikeli inorganik ve organik kirleticileri gidermek isteyen endüstrilerin ileri atıksu arıtımının en etkili proseslerinden biridir.

Adsorpsiyon verimli, basit ve uygulanabilir olması nedeniyle etkin giderim metodu olarak son yıllarda oldukça fazla oranda tercih edilmektedir. Farklı tipteki atık materyaller ile boyaların adsorpsiyonu üzerine hala çok sayıda çalışma yapılmaktadır [4]–[9]. Özellikle de son yıllarda düşük maliyetli ve verimli atık materyallere olan ilgi daha da artmıştır. Çünkü boyalı atıksuların arıtılması için pek çok yöntem olmakla birlikte arıtım tercihinin etkileyen en önemli parametre etkin, verimli, ucuz ve kolay uygulanabilir bir şekilde bu atıksuların arıtılmasıdır. İşte tam da bu noktada adsorpsiyon teknolojisi diğer teknolojilere kıyasla ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışma için seçilen Chrysoidine Y pamuk, akrilik, kağıt, elyaf ve ahşap boyama için yaygın olarak kullanılan sentetik katyonik bir azo boyadır. Bu boya farklı ürünlere indirgenerek insan ve hayvanlar için potansiyel bir toksik bileşiğe dönüşebilir. Bu da sucul yaşam canlıları üzerinde toksik ve kanserojenik etkilere neden olacaktır [10]. Bu nedenle bu azo boya türünün sulardan giderimi oldukça önemlidir. Son yıllarda endüstriyel atıksulardan kaynaklı çevresel hasarın en aza indirilmesi için önemli kanuni düzenlemeler de yapılmaktadır. Tüm bu sebeplerden ötürü bu çalışmada model boya olarak sentetik Chrysoidine Y tercih edilmiştir. Seçilen bu azo boyanın adsorpsiyon yoluyla giderimi için doğal ve düşük maliyetli tarımsal bir atık materyal olan Antep fıstığı kabuğu tercih edilerek seçilen adsorbent atıksudan Chrysoidine Y giderim verimliliği araştırılmıştır.

## II. MATERYAL-METOT

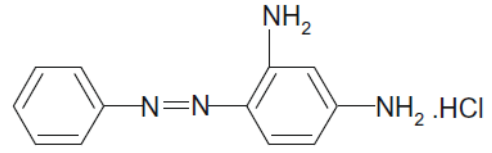
### Adsorbent

Tarımsal bazlı atık materyal olan Antep fıstığı kabuğu bu çalışmada adsorbent olarak kullanılmıştır. Fıstık kabukları üzerindeki toz, kir, tuz ve yabancı partiküllerden ayrılması için ilk olarak musluk suyu ile yıkanmış, ardından distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında sabit ağırlığa ulaşana kadar 103-105°C’de etüve kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar daha sonra halkalı kırıcı ile kırılıp öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra eleme işleminden geçirilen materyal, adsorpsiyon deneylerinde daha sonra kullanılmak üzere depolanmıştır.

### Boya

Chrysoidine Y ( $C_{12}H_{12}N_4.HCl$ , 248,72 g/mol) yerel bir tekstil endüstrisinden temin edilmiştir. Bu boya ‘CI 11270, CI Basic Orange 2 ve Calcozine Chrysoidine Y olarak da bilinmektedir [1]. Suda çözünürlüğü oldukça yüksektir. Stok boya çözeltisi 1 g/L derişimde olacak şekilde boyanın tartılıp distile su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Stok çözeltiden istenilen konsantrasyona seyreltmeler yapılarak çalışmalarda

kullanılmıştır. Seçilen azo boyaya ait kimyasal yapı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Chrysoidine Y kimyasal yapısı [1]

### Adsorpsiyon Deneyleri

Boya adsorpsiyon kinetikleri, atıksu arıtımı için adsorbent kullanım olasılığı ve adsorpsiyon verimliliğini anlamak için önemli bir karakteristiktir. Bu nedenle zamana bağlı olarak boya giderim kinetikleri çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar için 35 mg/L konsantrasyonda hazırlanan Chrysoidine Y sentetik boyasından 75 mL alınarak 250 mL’lik erlene aktarılmıştır. İçerisine 0,75 g adsorbent ilave edilerek 30°C sıcaklıkta, boyanın kendi doğal pH’sında (pH 5) 125 rpm’de karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi için sıcaklık ayarlı çalkalayıcı inkübatör kullanılmıştır. Önceden belirlenen zaman aralıklarında çalkalayıcıdan rastgele seçilen erlenler içerisinde adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Denge süresinin belirlenmesi haricinde tüm çalışmalarda boya giderimi, 2,5 saat adsorpsiyon sonrası boyanan adsorbent 5000 devir/dk hızda 10 dk santrifüj edildikten sonra çözültiden ayrılması ile belirlenmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonu UV/Vis spektrofotometre (Spectroquant Pharo 300, Merck) kullanılarak belirlenen maksimum dalga boyunda ( $\lambda_{max} = 447$  nm) analiz edilmiştir. Tüm deneyler en az iki defa, gerekli durumlarda ikiden daha fazla, tekrar edilerek analiz sonucunda elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent içermeyen sadece boya çözeltisinden oluşan çalışma erlenleri kontrol amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan adsorbent adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada  $q_e$ : denge anında adsorbent adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), V: çözelti hacmini (L),  $C_o$ : çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L),  $C_e$ : Denge anında çözeltide kalan boya konsantrasyonunu (mg/L), m: adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için 100 mL boya içeren erlen serileri hazırlanmıştır. Her erlen içerisine önceden belirlenen miktarda (0,5-0,75-1,0-1,25 ve 1,5 g) adsorbent partikül eklenerek 40, 80, 160 ve 320 mg/L olmak üzere 4 farklı boya konsantrasyonunda belirlenen denge süresince çalışılmıştır.

Kesikli deneyler temas süresi, pH, partikül boyutu analizi, adsorbent dozajı ve başlangıç boya konsantrasyonu ve iyonik yükün etkisi çalışmalarından oluşmaktadır. En son ise tükenen adsorbent rejenerasyonu üzerine bir çalışma yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan adsorbent kimyasal özellikleri, Bruker Tensor II marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiş ve yorumlanmıştır. Adsorban yüzey morfolojisini belirlemek için ise Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Mira3 XMU) ve bu cihaza bağlı Enerji yayımlı X-Işını Analiz (EDX) dedektörü kullanılmıştır.

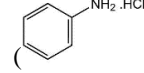
### III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### Adsorbent Madde Karakterizasyonu

Maddenin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve bu fonksiyonel grupların titreşim frekanslarındaki değişimleri belirlemek amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbent olarak kullanılan kabukların FTIR spektrumları ölçülmüştür. Şekil 2’de FTIR ölçümlerine ait spektrum sonuçları verilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası adsorbente ait spektrumda gözlemlenen değişiklikler, adsorpsiyon prosesinde adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel grupların birbirleriyle olan ilişkilerini göstermiştir.

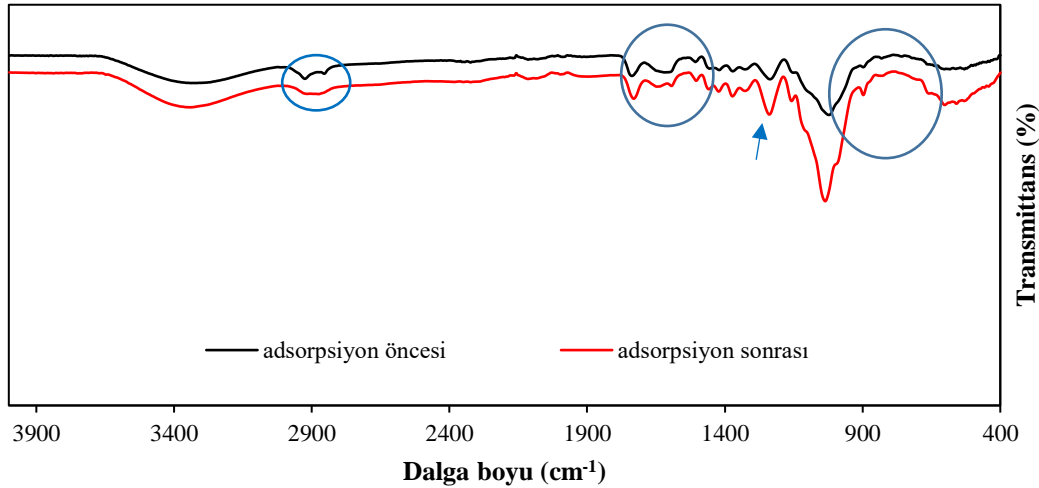
Alkol, fenol ve karboksilik asitler gibi polimerik bileşiklerin hidrojen bağından dolayı OH gruplarının adsorpsiyon gerilmesi 3200-3650  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. H elementi ve OH gruplar, lignoselülozik materyalin ana bileşenleridir. Bu aralıkta elde edilen pikler lignoselülozik yapıya sahip fıstık kabuklarını doğrulamaktadır [11], [12]. Adsorpsiyon öncesi 2950  $\text{cm}^{-1}$  ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan iki pik alifatik grupların -CH gerilmesinden dolayı oluşmuştur. Adsorpsiyondan sonra -CH gerilme piki boyanın adsorbent

yüzeyini kaplamasından sonra keskin olmayan yuvarlak tek bir pik vermiştir. Yine adsorpsiyondan sonra aromatik grupların varlığından dolayı C=C gerilme şiddetinde değişiklik olmuştur. 1730,96  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen gerilme şiddetinin sebebi bu şekilde açıklanabilir. Ayrıca 1593  $\text{cm}^{-1}$  ve 1504  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında iki yeni pik oluşmuştur. 1675-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki gerilme alifatik ve aromatik gruplara bağlı N=N bağıdır. Adsorpsiyon sonrası 1646  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda -NH<sub>2</sub> pikinin oluşması yine boyanın adsorbent yüzeyine tutulumunu göstermektedir. 1238,49  $\text{cm}^{-1}$  deki pik C-N gerilme şiddetini gösterir. Yine adsorpsiyon sonrası oluşan 820-850  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pik gerilmesi, anilin varlığını



( ) gösterir ki; bu da Chrysoidine Y boyasının adsorbent ile yaptığı bağı kesin olarak göstermektedir.

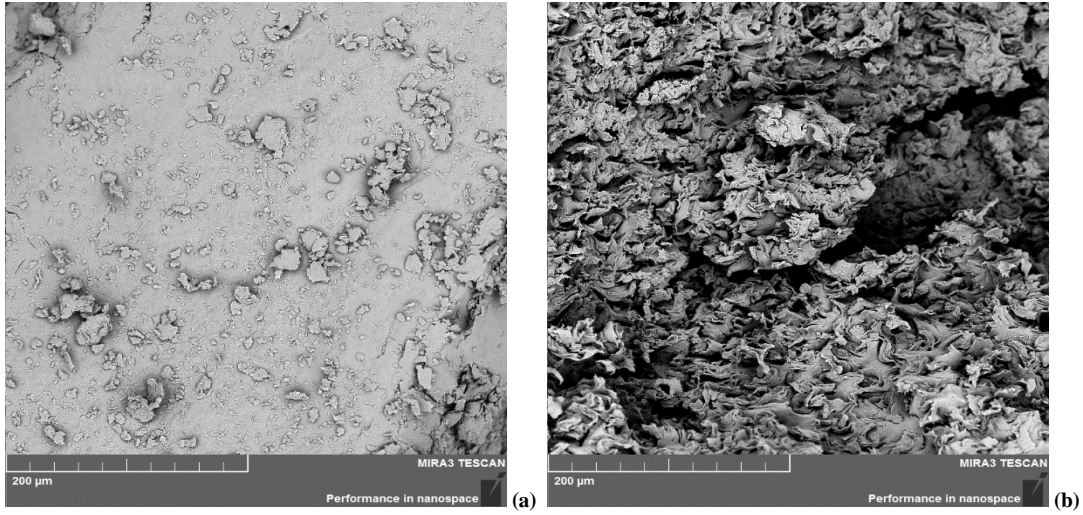
Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çekilen FTIR spektrumlarından boyanın sorpsiyonundan dolayı oluşan piklerin yoğunluğu ve pozisyonunda değişimler olduğu, bazı yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Şunu açıkça söyleyebiliriz ki Chrysoidine Y adsorpsiyonu sonrası oluşması beklenen karakteristik pikler yukarıda da anlatıldığı üzere spektrumlarından görülebilmektedir.



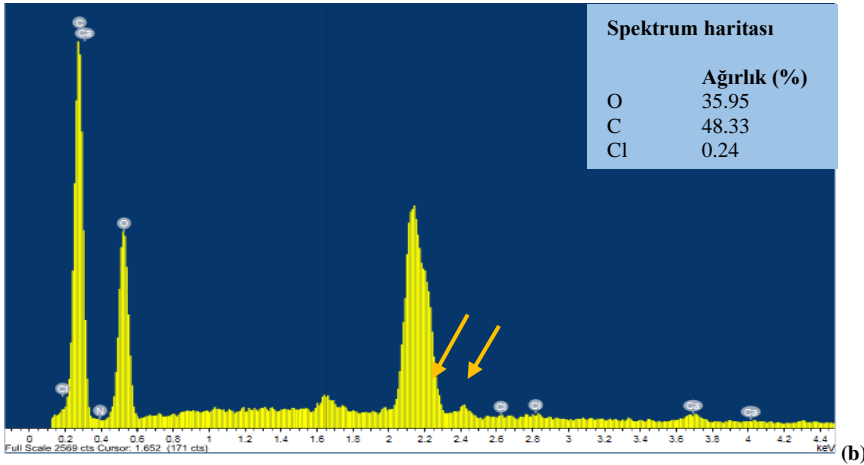
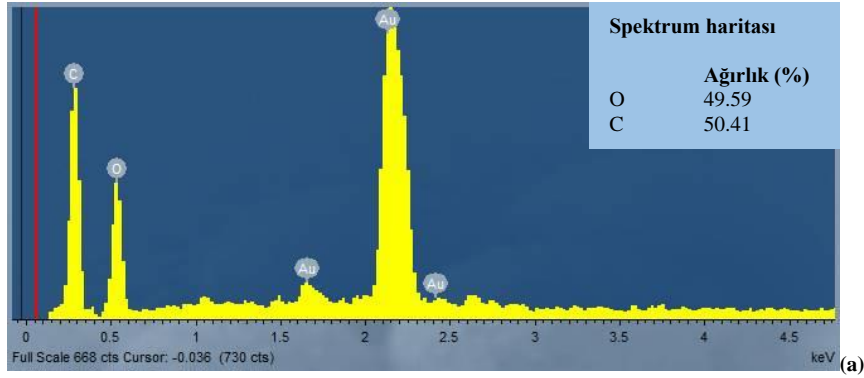
Şekil 2. FTIR spektrumları; (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası

Maddenin parçacık şekli ve gözenekli yapısını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM cihazı) kullanılmaktadır. SEM görüntüleri adsorbent maddenin morfolojik karakteristikleri ve yüzey özellikleri hakkında bilgi edinmemize de yardımcı olmaktadır. Şekil 3’de adsorpsiyon öncesi (3.a) ve sonrası (3.b) adsorbente ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.a’dan yüzeyin düz ve kapalı olduğu, fıstık

kabuğunun organik bir materyal olmasından ötürü tabakalar arası boşlukların az ve dolu olduğu görülmektedir. Ancak boya çözeltisi ile temas eden kabuklarda açılma olduğu, oluşan bu açıklıkların boyanın yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığı görülmektedir. Ayrıca tabakalar arası açılmalar yüzey alanının artmasına da sebep olarak boyanın yüzeye daha rahat tutunmasını sağlamıştır.



Şekil 3. SEM görüntüleri; (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası



Şekil 4. EDX analiz sonuçları; (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası

Enerji yayımlı X-Işını Analizi (EDX) numune üzerindeki elemental kompozisyonu tanımlamak için taramalı elektron mikroskopunda kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası numuneye ait EDX analiz sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesi adsorbent yüzeyinde Cl için karakteristik bir sinyal gözlemlenmezken, adsorpsiyon sonrası kabuk yüzeyinde Cl elementine ait pikler görülmüştür. Bu pikler Chrysoidine Y ( $C_{12}H_{12}N_4.HCl$ ) yapısında bulunan Cl nedeniyle ortaya çıkmıştır. İki şekil arasındaki fark Chrysoidine Y boyasının adsorbent yüzeyine tutunduğunu

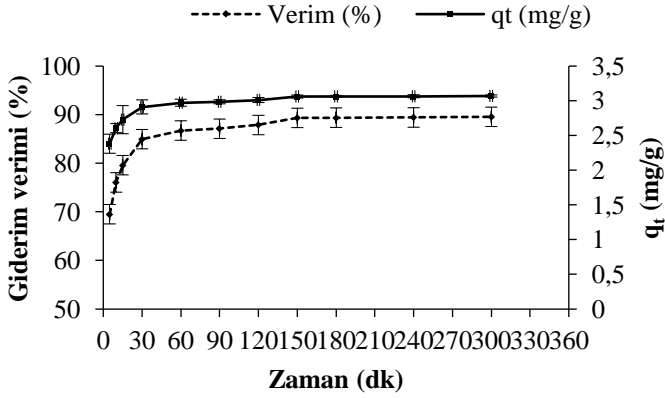
göstermektedir. Zaten SEM ve FTIR görüntülerinden de boyanın yüzeyi kapladığı anlaşılmaktadır.

#### Temas Süresinin Etkisi

Deneyler 35 mg/L'lik sabit başlangıç boya konsantrasyonunda adsorpsiyon zamanını optimize etmek için gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan boya çözeltisinin 75 mL'sine 0,75 g adsorbent ilave edilerek boya çözeltisinin doğal pH değerinde (pH 5) 125 devir/dk hızda karıştırma işlemi yapılmıştır. Önceden belirlenen sürelerde alınan örnekler üzerinden çözeltide kalan Chrysoidine Y konsantrasyonu



belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar standart sapmaları ile birlikte Şekil 5’de verilmiştir. Adsorpsiyonun ilk dakikalarda hızlı, daha sonra ise yavaşlayarak devam ettiği görülmüştür. Bu durum adsorpsiyonun ilk dakikalarında adsorbent yüzeyinde bol miktarda boş alan olması, adsorpsiyon süresi ilerledikçe adsorplama için gereken aktif bölgelerin dolmasıyla açıklanabilir [13].



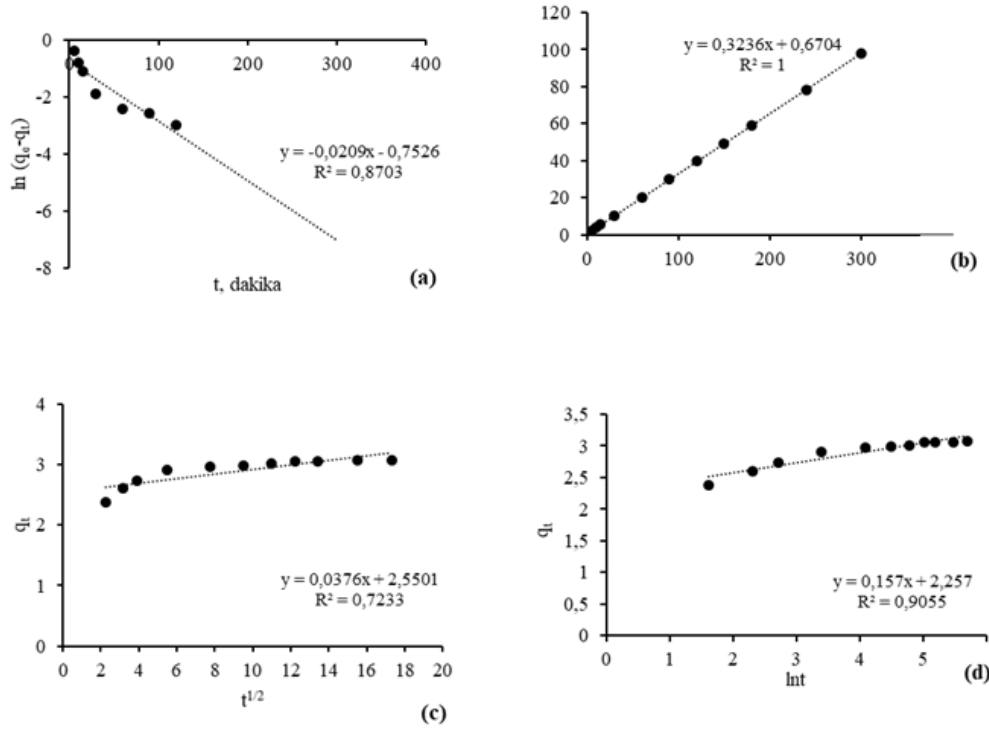
Şekil 5. Temas süresine bağlı olarak Chrysoidine Y giderim verimi ve adsorplama kapasitesindeki değişim (sıcaklık 30°C; C<sub>0</sub> 35 mg/L; adsorbent dozajı 10 g/L; pH=5)

#### Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için kinetik çalışmalar önemlidir. Bu çalışmada denge verileri farklı kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Hesaplama kullanılan kinetik modellere ait eşitlikler Tablo 1’de verilmiştir. Şekil 6’da ise kinetik modellere ait grafikler görülmektedir. Her bir grafikten elde edilen doğru denklemleri kullanılarak kinetik model parametreleri hesaplanmış, bu sonuçlar ise Tablo 2’de verilmiştir. Hesaplanan kinetik modeller içinde verilerin sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ile büyük bir uyum gösterdiği görülmüştür ( $R^2=1$ ). 150 dakikalık denge süresi sonunda sözde ikinci dereceden kinetiğe göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin ( $q_e$  hesap= 3,09 mg/g), Şekil 6’da verilen  $q_e$  deneysel değeri (3,06 mg/g) ile oldukça yakınlık gösterdiği de görülmektedir.

Tablo 1. Kullanılan kinetik modeller ve denklemler

Kinetik Modeller	Denklemler	Kaynaklar
Birinci Dereceden Kinetik Modeli (Lagergren eşitliği)	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$	[14]
Sözde İkinci Dereceden Kinetik Modeli (Pseudo-second-order model)	$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e)$	[15]
Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber-Morris)	$q_t = (k_d \cdot t^{1/2}) + C$	[16]
Elovich Modeli	$q_t = (1/\beta) \cdot (\ln(\alpha\beta)) + (1/\beta) \cdot (\ln t)$	[17]



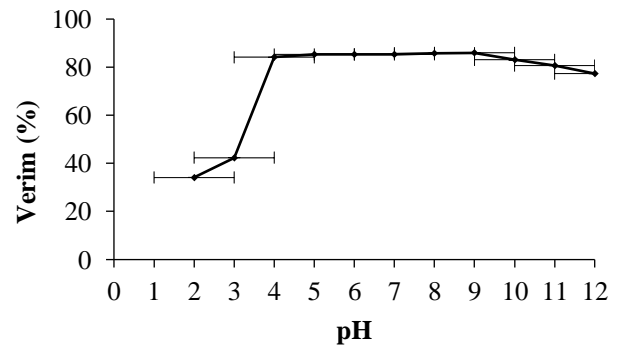
Şekil 6. (a) Birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (b) Sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (c) Partikül içi difüzyon modeli (d) Elovich modeli

Tablo 2. Chrysoidine Y boyası için kinetik model parametreleri

Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (mg/g.dk)	$R^2$	
0,471	0,0209	0,8703	
Sözde İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli			
$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (mg/g.dk)	$R^2$	
3,09	0,156	1,0000	
Partikül İçi Difüzyon Modeli			
$k_d$ (mg/g dk <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$	
0,037	2,551	0,7233	
Elovich Modeli			
$\alpha$ (mg/g dk)	$\beta$ (g/mg)	$R^2$	
9,552	6,37	0,9055	

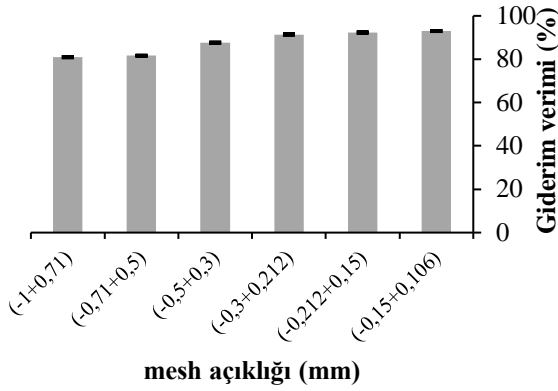
### pH'in Etkisi

Başlangıç pH değerinin adsorbentin adsorplama kapasitesine etkisini anlamak için pH 2-12 arasında çalışılmıştır. 40 mg/L boya çözeltisinden 75 mL alınarak 250 mL'lik erlene aktarılmış, içerisine 0,75 g adsorbent ilave edilmiştir. İstenilen pH değerine ayarlanan karışımlar 150 dk süresince 125 rpm'de 30°C'de karıştırılmıştır. İşlem sonunda karışımdaki adsorbent santrifüj ile ayrılarak kalan boya konsantrasyonu ölçülmüş, elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Sonuçlardan pH 2 ve 3'te verimin oldukça düşük olduğu, pH 5-9 arasında %85-86 oranında verim alındığı, pH 9'dan sonra verimin tekrar düştüğü görülmüştür. Boya çözeltisinin pH'sının adsorpsiyon prosesinde etkin rol oynadığı zaten bilinmektedir [18]. Elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemiştir. Chrysoidine Y boya çözeltisinin kendi doğal pH değeri de pH=5 olduğu için çalışmanın bundan sonraki kısımlarında herhangi bir pH ayarı yapmadan çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir.

Şekil 7. Başlangıç pH'sının etkisi (sıcaklık 30°C; C<sub>0</sub> 40 mg/L; adsorbent dozajı 10 g/L; karıştırma süresi 150 dk)

### Adsorbent Partikül Boyutunun Etkisi

USA standart mesh tablosuna göre mm ile 0,106 mm arasında değişen farklı elek açıklıkları ile yapılan eleme işlemi sonucunda elde edilen adsorbent materyaller giderim verimlilikleri açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8’de verilmektedir. Adsorbent partikül boyutu azaldıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre -0,212 mm ile +0,106 mm elek aralığındaki partiküller karıştırılarak bundaki sonraki deneylerde adsorbent olarak kullanılmıştır.

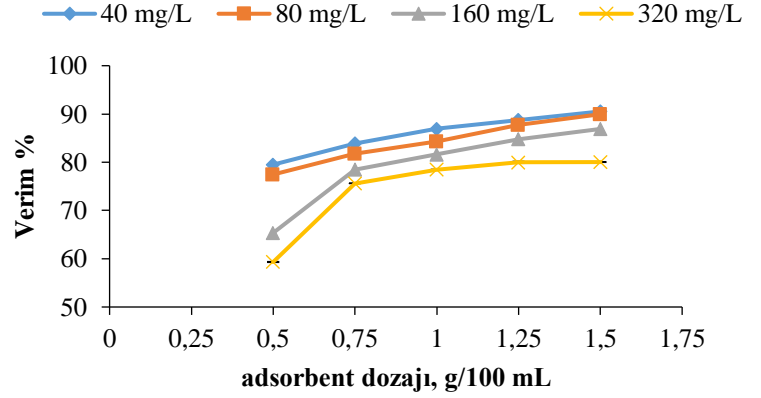


Şekil 8. Farklı partikül boyutlarının giderim verimine etkisi (sıcaklık 30°C; C<sub>0</sub> 40 mg/L; adsorbent dozajı 10 g/L; karıştırma süresi 150 dk; pH 5.0)

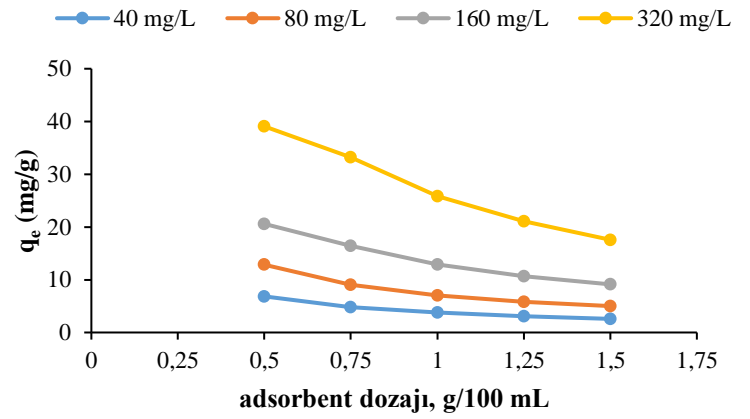
### Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Artılmak istenilen kirleticinin başlangıç konsantrasyonuna göre seçilen adsorbent adsorpsiyon kapasitesi belirlendiğinden doğru adsorbent dozajının seçimi adsorpsiyon çalışmaları için önemli bir parametredir. Bu nedenle adsorbent konsantrasyonu ve boya konsantrasyonu birlikte çalışılmıştır. 40, 80, 160 ve 320 mg/L olmak üzere 4 farklı başlangıç konsantrasyonu belirlenmiştir. Diğer deneysel parametreler sabit tutularak sadece adsorbent dozajının değiştirilmesiyle Chrysoidine Y boyasının giderimi üzerine adsorbent dozajı ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 9 ve 10’da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde tüm boya konsantrasyonlarında adsorbent dozajı arttıkça giderim veriminin de arttığı görülmüştür (Şekil 9). Fakat adsorpsiyon kapasitesi tam tersi şekilde değişmiş, doz arttıkça adsorplama kapasitesinde azalma izlenmiştir (Şekil 10).

Diğer taraftan, boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L’den 320 mg/L’ye çıktığında adsorplama kapasitesi de en düşük doz olan 0,5 g’da 6,84 mg/g’dan 39,08 mg/g’a yükselmiştir. Kirletici konsantrasyonundaki artış ile adsorbent adsorplama kapasitesindeki artışın muhtemel sebebi, adsorbent madde ve boya arasındaki çarpışma yani temas olasılığının artmasıdır. Gerçekte, daha konsantre çözelti daha iyi adsorbe olacaktır. Adsorbent dozundaki artış ile birim adsorpsiyon kapasitesindeki azalma temelde adsorpsiyon prosesi süresince henüz doygunluğa ulaşmamış olan adsorpsiyon bölgelerinden dolayıdır [18].



Şekil 9. Farklı adsorbent dozajlarında başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimindeki değişim



Şekil 10. Farklı adsorbent dozajlarında başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki değişim

### İzoterm çalışmaları

Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştığı anda sıvı içindeki boya konsantrasyonu ve adsorbent maddeye adsorplanan boya konsantrasyonu arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi ile tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi çalışması adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemli bir husustur [19]. Adsorbent yüzeyinde oluşan adsorpsiyon olayının anlaşılabilmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır.

Langmuir izoterm modeli, üniform ve sınırlı adsorpsiyon alanına sahip tek tabakalı izoterm modelidir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tahmin edilmesini sağlamaktadır. Langmuir izoterm denklemi Eşitlik 2’de verilmiştir [20], [21]. Eşitlik 2’ye göre C<sub>e</sub>’ye karşı C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> değerleri grafiğe geçirilerek Q<sub>0</sub> ve K<sub>L</sub> adsorpsiyon sabitleri hesaplanabilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \times K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (2)$$

Burada;

q<sub>e</sub>: Denge anında birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g),

K<sub>L</sub>: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

Q<sub>0</sub>: Adsorbent maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C<sub>e</sub>: Denge anından sonra çözeltideki kirletici konsantrasyonu (mg/L)’dur.

Freundlich izoterm modeli ise heterojen yüzeyler için çok tabakalı bir izoterm modelidir. Yüzeyin heterojenitesi, 1/n değerinin sıfıra yakın olmasına bağlıdır Freundlich izotermi, çözeltideki kirletici konsantrasyonu arttıkça adsorban yüzeyine tutunan kirletici konsantrasyonunun arttığını varsayar [22], [23]. Freundlich bağıntısının doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 4’de verilmiştir [24]. 1/n ve  $K_F$  sabitleri ise sırasıyla doğrunun eğimi ve doğrunun y eksenini kesim noktasından belirlenir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Burada;

$K_F$ : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ),

n: Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabit,

$C_e$ : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/L}$ )’dur.

Adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşim Temkin izoterm modeli ile açıklanabilir. Hazırlanan adsorbat içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi çok düşük ve çok yüksek konsantrasyonları görmezden gelirken, adsorpsiyon ısısının logaritmik azalmadan daha çok lineer olduğunu varsayar. Ayrıca maksimum bağ enerjisine kadar, bağ enerjisinin üniform olarak dağıldığı varsayılır. Temkin izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir [25]:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

Burada;

$q_e$ : Denge de adsorbe olan adsorbat miktarı ( $\text{mg/g}$ ),

$C_e$ : Denge de çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu ( $\text{mg/L}$ ),

B: Adsorpsiyon ısıyla ilgili bir sabittir ve  $B = RT/b$  ile ifade edilir.

b: Temkin sabiti ( $\text{J/mol}$ ), T mutlak sıcaklık ( $\text{K}$ ), R gaz sabiti ( $8.314 \text{ J/mol K}$ ),

A: Temkin izoterm sabitidir ( $\text{L/g}$ ).

$\ln C_e$ ’ye karşı  $q_e$  grafiğinin eğiminden B, eksenini kesim noktasından ise A değeri hesaplanabilir [26].

Yukarıda tanımlanan izoterm eşitliklerine göre hesaplanan katsayılar Tablo 3’de verilmiştir. Korelasyon katsayı değerleri ( $R^2$ ) incelendiğinde adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 3’de verilen  $K_F$  ve n katsayıları sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. n değerinin 1-10 arasında yer alması adsorpsiyonun tercih edilebilir olduğunu, ayrıca adsorbent yüzeyinde çoklu tabaka oluşumuna verinin uygunluğunu gösterir [27], [28]. Freundlich izotermine göre hesaplanan n değerleri, her doz için  $n > 1$  olduğundan fıstık kabuğu üzerine Chrysoidine Y adsorpsiyonu çalışılan koşullarda tercih edilebilir.

Az sayıda da olsa, Chrysoidine Y boyasının giderimi için farklı adsorbentler ile yapılan çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 4’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bu çalışmada kullanılan adsorbentin diğer doğal materyallere kıyasla verimli ve etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Chrysoidine Y boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri (sıcaklık 30°C; karıştırma süresi 150 dk; pH 5,0; partikül boyutu -0,212 +0,106 mm).

Adsorbent dozajı (g)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$Q^o$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	n	$R^2$	B (J/mol)	A (L/g)	$R^2$
0,5	58,48	$1,335 \times 10^{-2}$	0,9184	1,907	1,631	0,9868	11,321	5,744	0,9321
0,75	79,37	$8,59 \times 10^{-3}$	0,9204	1,06	1,276	0,9997	11,421	5,748	0,9249
1,0	57,14	$1,12 \times 10^{-2}$	0,9207	1,007	1,310	0,9999	8,635	4,709	0,9227
1,25	40,16	$1,63 \times 10^{-2}$	0,9851	1,006	1,363	0,9968	6,881	3,822	0,9524
1,50	28,49	$2,43 \times 10^{-2}$	0,9874	1,079	1,465	0,9794	5,468	3,057	0,9780

Tablo 4. Chrysoidine Y giderimi için kullanılan çeşitli adsorbentlerin Langmuir izotermine göre hesaplanan  $Q_o$  değerlerinin karşılaştırılması.

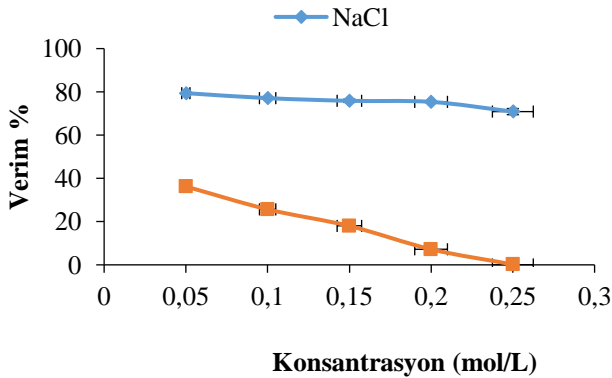
Adsorbent	$Q_o$ (mg/g)	Kaynak
Dip külü	18,08	[1]
Yağsız soya	8,33	
Sphagnum magellanicum	92,6	[3]
Şişe mantarı	36,3	[29]
Aljinat boncuklar	42,4	
Üzüm sapı (GG)	40,3	[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	63,94	[31]
GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	359,71	
Antep fıstığı kabuğu	79,37	<b>Bu çalışma</b>



### İyonik Yükün Etkisi

Tekstil endüstrisi atıksuları boyar madde, yardımcı kimyasal maddeler, yüzey aktif madde, tuz, organik madde ve ağır metal açısından da zengindir. Yapısında bulunan bu kirleticiler özellikle de inorganik tuzlar ve sürfaktantlar tekstil atıksuyu arıtma verimliliğini etkilemektedir. Bu nedenle bu çalışmada inorganik tuz olarak NaCl, sürfaktan olarak ise Sodium dodecyl sulfate (SDS) seçilerek bu maddelerin varlığında adsorpsiyon prosesinin boya giderim verimindeki değişim incelenmiştir. Farklı molaritelerde hazırlanan NaCl ve SDS çözeltileri sentetik Chrysoidine Y boya çözeltisine ilave edilerek adsorpsiyon verimindeki değişim izlenmiş, molarite arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür (Şekil 11). Ancak sonuçlara bakıldığında NaCl için bu etkinin daha az olduğu görülmektedir. Buradan adsorpsiyon prosesinin elektrostatik kuvvetlerden çok fazla etkilenmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca adsorbent olarak seçilen fıstık kabuklarının tuzlu çözeltilerde dahi adsorplanmak istenilen kirleticiyi az bir kayıpla artabileceği görülmektedir.

Ancak sürfaktant içeren ortamlarda seçilen materyalin aynı şekilde etkili olduğu söylenemez. 0,05 M SDS konsantrasyonunda dahi giderim verimi sadece %36'dır. SDS konsantrasyonu 0,2 M olduğunda giderim verimi %7,2'ye kadar düşmüştür. Çoğu çalışmada katyonik boya sorpsiyonunun anyonik surfaktantların varlığından olumsuz etkilendiği görülmüştür. Antep fıstığı kabuğu kullanılarak Basic Blue 41 giderimi için Şentürk ve Alzein [32] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da SDS varlığında aynı etkinin olduğu ve adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. SDS konsantrasyonu arttıkça tam misel oluşumunun sonucu olarak boya sorpsiyonu önemli oranda baskılanmaktadır. Katyonik boya ve anyonik sürfaktant arasındaki rekabet adsorpsiyon verimini açıkça etkilemektedir [33].

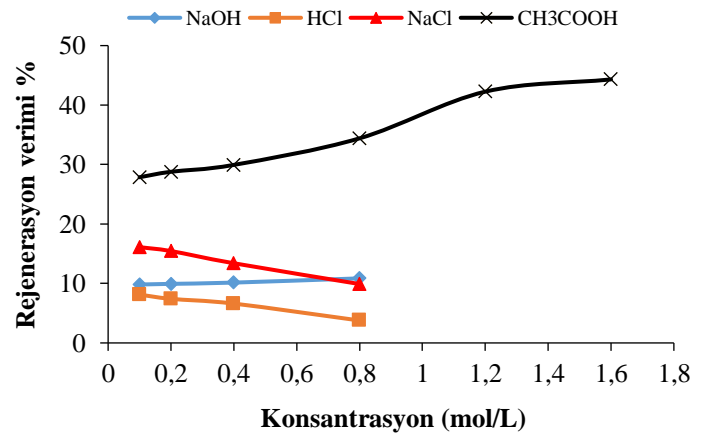


Şekil 11. İyonik yükün etkisi (sıcaklık 30°C; C<sub>0</sub>, 80 mg/L; adsorbent dozajı 10 g/L; karıştırma süresi 150 dk; pH 5,0).

### Desorpsiyon ve Yeniden Kullanım

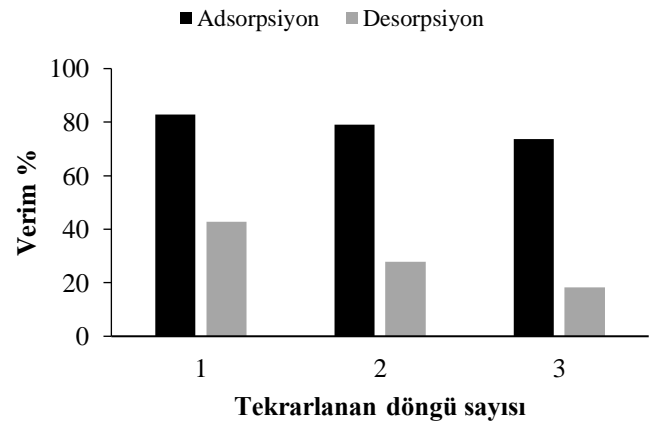
Adsorpsiyon uygulamalarında adsorbentin verimliliği kadar rejenere edilebilir olması da çalışma maliyeti açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle NaOH, HCl, NaCl ve CH<sub>3</sub>COOH gibi elüentler kullanılarak tükenen adsorbentin rejenere edilebilirliği araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak belirlenen miktarda adsorbent madde 160 mg/L boya konsantrasyonu ile 2,5 saat süresince 125 rpm'de 30°C'de çözeltinin kendi doğal pH değerinde karıştırılmıştır. Ardından adsorbent santrifüj ile ayrılarak 80°C'de sabit ağırlığa ulaşana kadar kurutulmuştur. Boya yüklü adsorbentler daha sonra

farklı molaritelerde hazırlanan çözücüler ile karıştırılmıştır. Bunun için 100 mL çözücü içine 1 g adsorbent eklenerek 24 saat 125 rpm'de karıştırıldıktan sonra çözeltilere geçen boya konsantrasyonları belirlenmiştir. 0,1, 0,2, 0,4 ve 0,8 M NaOH, HCl, NaCl ve CH<sub>3</sub>COOH eluentleri ile yapılan rejenerasyon çalışma sonuçları Şekil 12'de verilmiştir. Buna göre CH<sub>3</sub>COOH'un rejenerasyon için diğerlerine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bunun üzerine 1,2 ve 1,6 M CH<sub>3</sub>COOH ile de rejenerasyon işlemi tekrarlanmış 1,2 M CH<sub>3</sub>COOH ile %43 oranında rejenerasyon sağlanmıştır. Yapılan elüsyon işlemi sonucunda 1,2 M CH<sub>3</sub>COOH'un Chrysoidine Y ile tükenen fıstık kabuğu adsorbentinin rejenerasyonu için elüent olarak kullanılabilirliği anlaşılmıştır.



Şekil 12. Tükenen adsorbentin rejenerasyon verimliliği

Adsorbente uygulanan elüsyon işleminden sonra art arda adsorpsiyon desorpsiyon işlemi uygulanarak adsorbent verimindeki değişim incelenmiştir. Yeniden kullanım süresince desorpsiyon veriminde yaşanan düşmeye rağmen (3 döngü sonunda %43'den %18,25'e düşmüştür) rejenere edilen adsorbentin adsorplama kapasitesi 3. döngü sonunda dahi çok az değişmiştir. Elde edilen bu sonuçlar fıstık kabuğundan hazırlanan adsorbent materyalin yeniden kullanılabilirlik açısından da uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri ardından adsorpsiyon verimindeki değişim

### Seçilen Adsorbentin Diğer Kirleticiler Üzerindeki Etkinliği

Bu çalışma için tercih edilen adsorbent materyal, yani Antep fıstığı kabukları, literatürde ham ve önışlemeden geçmiş olarak

pek çok çalışmada kullanılmıştır. Ucuz, verimli ve kolay temin edilebilir bir atık olması araştırmacıların ilgisini bu materyal üzerine çekmiştir. Tablo 5’de adsorbent olarak Antep fıstığı kabuğu kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarına örnekler verilmiştir. Bu örneklerde denge anında adsorbe olan miktar, sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline göre hesaplanmıştır.

Tablo 5. Antep fıstığı kabuğuna kirletici adsorpsiyonunda denge anında adsorbe olan miktar

Ayrılmak istenen kirlilik	q <sub>e</sub> (mg/g)	Kaynak
Zn <sup>+2</sup>	0,06	[34]
Pb <sup>+2</sup>	49,75	[35]
Reaktif kırmızı 238 azo boya	70,41	[36]
Cr (VI)	21,70	[25]
Metilen mavisi	13,81	[37]
Reaktif kırmızı 120	7,58	[38]
Remazol kırmızı azo boya	6,06	[39]
Bazik mavi 41	3,23	[32]
Asit viyole 17	3,88	[40]
Chrysoidine Y	3,09	<b>Bu çalışma</b>

#### IV. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında tarımsal bir atık materyal olan Antep fıstığı kabukları adsorbent olarak tercih edilmiştir. Seçilen adsorbentin yapısı ve yüzey morfolojisi SEM-EDX ve FTIR görüntüleme teknikleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları Chrysoidine Y boyasının adsorbent yüzeyine tutunduğunu doğrulamaktadır. Adsorpsiyon kinetikleri ve izotermelerinin sırasıyla sözde ikinci derece kinetik model ve Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorbentin rejenere edildikten sonra birkaç döngü şeklinde yeniden kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen ve Chrysoidine Y giderimi için farklı adsorbentler kullanılarak daha önce yapılmış olan çalışmalardan elde edilen veriler kıyaslandığında sucul çözeltiden bu azo boya türünün giderimi için tarımsal bir atık olan fıstık kabuğunun verimli bir şekilde kullanılabilmesi belirlenmiştir.

#### V. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen M-661 nolu proje kapsamında yapılmıştır. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında verdiği destekten ötürü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

#### VI. KAYNAKLAR

[1] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., and Gupta, V. K., Removal and Recovery of Chrysoidine Y from

- Aqueous Solutions by Waste Materials, Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 344, 2, 497–507.
- [2] Sponza, D. T., Işık, M., Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31, 102–110.
- [3] Sarioglu (Cebeci) M., Aşkal M., Biosorption of Azo Dye (Maxilon Red and Everzol Red) on to Natural and Modified Waste Sludge, Global NEST Journal, 2017, 20, 1, 25–32.
- [4] Franco, D. S. P., Georgin, J., Drumm, F. C., Netto, M. S., Allasia, D., Oliveira, M. L. S., and Dotto, G. L., Araticum (*Annona Crassiflora*) Seed Powder (ASP) for the Treatment of Colored Effluents by Biosorption, Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27, 10, 11184–11194.
- [5] de Souza, P. R., do Carmo Ribeiro, T. M., Lôbo, A. P., Tokumoto, M. S., de Jesus, R. M., and Lôbo, I. P., Removal of Bromophenol Blue Anionic Dye from Water Using a Modified Exuviae of *Hermetia Illucens* Larvae as Biosorbent, Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192, 3, 197.
- [6] Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tabibiazar, M., Roufegarnejad, L., and Amarowicz, R., Recent Advances in the Use of Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell as a Valuable Plant-Based Bio-Sorbent for the Removal of Hazardous Materials, RSC Advances, 2020, 10, 12, 7026–7047.
- [7] Potgieter, J. H., Pardesi, C., and Pearson, S., A Kinetic and Thermodynamic Investigation into the Removal of Methyl Orange from Wastewater Utilizing Fly Ash in Different Process Configurations, Environmental Geochemistry and Health, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00567-6>.
- [8] Afshin, S., Rashtbari, Y., Vosoughi, M., Rehman, R., Ramavandi, B., Behzad, A., and Mitu, L., Removal of Basic Blue-41 Dye from Water by Stabilized Magnetic Iron Nanoparticles on Clinoptilolite Zeolite, Revista de Chimie, 2020, 71, 2, 218–229.
- [9] Hamzadeh, A., Rashtbari, Y., Afshin, S., Morovati, M., and Vosoughi, M., Application of Low-Cost Material for Adsorption of Dye from Aqueous Solution, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 1–16.
- [10] Kumar, D., and Ameta, R., Use of Photo-Fenton Reagent for the Degradation of Basic Orange 2 in Aqueous Medium, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2013, 5, 1, 68-74.
- [11] Yang, T., and Lua, A. C., Textural and Chemical Properties of Zinc Chloride Activated Carbons Prepared from Pistachio-Nut Shells, Materials Chemistry and Physics, 2006, 100, 2–3, 438–444.
- [12] Şentürk, İ., and Alzein, M., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Aktive Edilen Fıstık Kabuğu Kullanılarak Sürekli Sistem Kolonda Sucul Çözeltiden Asidik Boya Giderimi, Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering (AKU-J. Sci. Eng.), 2019, 19, 697–708.
- [13] Köklü, R., and Özer, Ç., Maliyetsiz bir adsorbent olan sigara külü kullanılarak boyarmadde giderimi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2018, 22, 2, 174-180,
- [14] Lagergren, S. Y., *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*. 1898.

- [15] Ho, Y. S., and McKay, G., The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76, 4, 822–827.
- [16] Weber, W. J., and Morris, J. C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, 89, 2, 31–60.
- [17] Rajabi, M., Mahanpoor, K., and Moradi, O., Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for Malachite Green Dye Adsorption: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167, 544–555.
- [18] Aydın, H., and Baysal, G., Adsorption of Acid Dyes in Aqueous Solutions by Shells of Bittim (*Pistacia Khinjuk Stocks*), *Desalination*, 2006, 196, 1–3, 248–259.
- [19] Nadavala, S. K., Swayampakula, K., Boddu, V. M., and Abburi, K., Biosorption of Phenol and O-Chlorophenol from Aqueous Solutions on to Chitosan–Calcium Alginate Blended Beads, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162, 1, 482–489.
- [20] Aksu, Z., and Yener, J., A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents, *Waste Management*, 2001, 21, 8, 695–702.
- [21] Langmuir, I. “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40, 9, 1361–1403.
- [22] Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E., Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147, 1–2, 381–394.
- [23] Özüdoğru, Y., and Merdivan, M., Metilen Mavisinin Modifiye Edilmiş *Cystoseira barbata* (STACKHOUSE) C. Agardh Kullanılarak Biyosorpsiyonu, *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 2017, 18, 2, 81–87.
- [24] Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., and Stentiford, E., Bioadsorption of Pentachlorophenol (PCP) from Aqueous Solution by Activated Sludge Biomass, *Bioresource Technology*, 2000, 75, 2, 157–161.
- [25] Moussavi, G., and Barikbin, B., Biosorption of Chromium(VI) from Industrial Wastewater onto Pistachio Hull Waste Biomass, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162, 3, 893–900.
- [26] Senturk, I., Buyukgungor, H., and Geyikci, F., Biosorption of Phenol from Aqueous Solutions by the *Aspergillus niger* Biomass: Comparison of Linear and Non-Linear Regression Analysis, *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57, 41, 19529–19539.
- [27] Radhika, M., and Palanivelu, K., Adsorptive Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Low Cost Adsorbent—Kinetics and Isotherm Analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138, 1, 116–124.
- [28] Kaykioğlu, G., Kolemanit ve Üleksit Atığı ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisini Giderimi: Kinetik ve İzoterm Değerlendirmesi, *CBÜ Fen Bil. Dergi.*, 2016, 12, 3, 499–509.
- [29] Nurchi, V. M., Crespo-Alonso, M., Biesuz, R., Alberti, G., Pilo, M. I., Spano, N., and Sanna, G., Sorption of Chrysoidine by Row Cork and Cork Entrapped in Calcium Alginate Beads, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7, 1, 133–138.
- [30] Nurchi, V. M., Crespo-Alonso, M., Pilo, M. I., Spano, N., Sanna, G., and Toniolo, R., Sorption of Ofloxacin and Chrysoidine by Grape Stalk. A Representative Case of Biomass Removal of Emerging Pollutants from Wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12, 7, 1141–1147.
- [31] Hao, Y., Wang, Z., Gou, J., and Dong, S., Highly Efficient Adsorption and Removal of Chrysoidine Y from Aqueous Solution by Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12, 8, 3064–3074.
- [32] Şentürk, İ., and Alzein, M., Adsorptive Removal of Basic Blue 41 Using Pistachio Shell Adsorbent - Performance in Batch and Column System, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, 16, 100254.
- [33] Aksu, Z., Ertuğrul, S., and Dönmez, G., Methylene Blue Biosorption by *Rhizopus Arrhizus*: Effect of SDS (Sodium Dodecylsulfate) Surfactant on Biosorption Properties, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158, 3, 474–481.
- [34] Turan, N. G., Mesci, B., Use of Pistachio Shells as an Adsorbent for the Removal of Zinc(II) Ion, *CLEAN - Soil Air Water*, 2011, 39, 475–481.
- [35] Ghasemi, N., Tamri, P., Khademi, A., Sareban nezhad, N., Alwi, S. R. W., Linearized Equations of Pseudo Second-order Kinetic for the Adsorption of Pb(II) on Pistacia Atlantica Shells, *IERI Procedia*, 2013, 5, 232–237.
- [36] Deniz, F., Kepekci, R. A., Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach, *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219, 194–200.
- [37] Khan, M. A., Al Othman, Z. A., Kumar, M., Ola, M. S., Siddique, M. R., Biosorption potential assessment of modified pistachio shell waste for methylene blue: thermodynamics and kinetics study, *Desalination and Water Treatment*, 2015, 56, 146–160.
- [38] Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H., Modeling the Removal of Reactive Red 120 on Pistachio Husk, *CLEAN - Soil Air Water*, 2010, 38, 173–180.
- [39] Armagan, B., Toprak, F., Using pistachio shell for Remazol Red removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, 2015, 56, 136–145.
- [40] Şentürk, İ., Alzein, M., Adsorption of Acid Violet 17 onto Acid-Activated Pistachio Shell: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Acta Chimica Slovenica*, 2020, 67, 55–69.