



Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater

Alaaddin Cerit*^{ID}

Ereğli Kemal Akman Vocational School, Necmettin Erbakan University, Konya, 42320, Turkey

Highlights:

- Use of new adsorbent composites for removal of dye from wastewater was investigated.
- Polyaniline/Walnut shell waste composite provided more effective results for adsorption of methylene blue.
- PANI/WS composite is a suitable adsorbent and can be used as an alternative adsorbent for adsorption of other dyestuffs.

Keywords:

- Polyaniline
- Walnut shell waste
- Methylene blue
- Adsorption
- Composite

Article Info:

Research Article
Received: 26.12.2020
Accepted: 10.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.845443

Acknowledgement:

This work was supported by Necmettin Erbakan University Scientific Research Projects Foundation with the Project Number: 191225001

Correspondence:

Author: Alaaddin Cerit
e-mail: acerit@erbakan.edu.tr
phone: +90 332 712 7424

Graphical/Tabular Abstract



Figure A. Preparation and use of PANI/WS composite adsorbents for removal of MB from wastewater

Purpose: In this study, Polyaniline/Walnut Shell Waste composites were presented as inexpensive and useful adsorbent material to remove Methylene Blue from wastewater which is harmful for human and animal.

Theory and Methods:

Composites were synthesized at two different mixing ratios. Chemical structures of the adsorbents were investigated. The effect of parameters on adsorption capability of composites was examined. Kinetic and isotherm studies were executed at various temperatures. The adsorption behaviour was studied with the help of three main isotherm models.

Results:

The maximum adsorption capacity of the composite adsorbents was experimentally found to be 105 mg/g. The highest adsorption efficiency value was found to be 98.93%. It was seen that the obtained data of isotherms matched more with the Langmuir isotherm rather than the Freundlich isotherm. The reaction kinetics were confirmed to match with the pseudo second order kinetic model.

Conclusion:

It was concluded that PANI/WS composites used for methylene blue adsorption are suitable adsorbents and can be used as alternative adsorbents for adsorption of other dyestuffs. The subject of recovery of dyestuffs retained using PANI/WS composites can be emphasized and effects of environmental parameters on adsorption rate can be investigated.



Atık sulardan metilen mavisi gideriminde polianilin/ceviz kabuğu atığı kompozitlerinin kullanımı

Alaaddin Cerit*^{ID}

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulu, 42320, Ereğli, Konya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Metilen mavisinin (MM), selülozik materyallerin boyanmasında yaygın olarak kullanımı
- MM'nin adsorpsiyonu için alternatif Polianilin/Ceviz kabuğu atığı (PANI/CK) kompoziti
- PANI/CK kompozit adsorbanlarının yüksek adsorpsiyon kapasitesi (105 mg/g).

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 26.12.2020

Kabul: 10.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.845443

Anahtar Kelimeler:

Polianilin,
ceviz kabuğu atığı,
metilen mavisi,
adsorpsiyon,
kompozit

ÖZ

Sentetik boyaların atık sularda yarattığı kirlilik önemli bir sorun haline gelmiştir. Bilhassa selülozik malzemelerin boyanmasında kullanılan MM'nin atık sulardan giderimi önemi artan bir konudur. Bu çalışmada, PANI/CK kompozitleri düşük maliyetli ve kullanışlı adsorbanlar olarak sunulmuştur. Kompozitler farklı karışım oranlarında hazırlanmıştır. Adsorbanların kimyasal yapıları FTIR ile ve yüzey morfolojileri SEM ile araştırılmıştır. pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, zaman ve sıcaklığın, MM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon davranışı, üç ana izoterm modeli yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen izoterm verilerinin sırasıyla Langmuir ve Temkin izotermiyle daha çok eşleştiği görülmüştür. Kompozit adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 105 mg/g olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimlilik değeri %98,93 olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin görünür ikinci derece kinetik model ile eşleştiği görülmüştür.

Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater

H I G H L I G H T S

Article Info

Research Article

Received: 26.12.2020

Accepted: 10.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.845443

Keywords:

Polyaniline,
walnut shell waste,
methylene blue,
adsorption, composite

ABSTRACT

Pollution caused by synthetic dyes in wastewater has become an important problem. Especially the removal of MB used in dyeing cellulosic materials from waste water is an important issue. In this study, PANI/WS composites were presented as inexpensive and useful adsorbent materials. The composites were prepared at various mixing ratios. Chemical structures of the adsorbents were investigated by FTIR and surface morphologies were studied by SEM. The efficacies of pH, adsorbent amount, inceptive dyestuff concentration, time and temperature on MM adsorption capability of composites were examined. Kinetic and isotherm studies were executed at various temperatures. The adsorption behaviour was studied with the help of three main isotherm models. It was seen that the obtained data of isotherms matched more with the Langmuir and Temkin isotherms, respectively. The adsorption capacity of composite adsorbent was experimentally found to be 105 mg/g. The highest adsorption efficiency value was found to be 98.93%. The reaction kinetics were confirmed to match with the pseudo second order kinetic model.

1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil boya binlerce farklı bileşen içerirler. Günümüzde, sentetik boya içeren atık sular; nehirleri, akarsuları, denizleri kirletmektedir ve buna karşı tamamen etkili ve kesin bir önlem bulunamamıştır. Bu durumun temel sebepleri; yüksek maliyet, düşük verimlilik ve tehlikeli kimyasal giderim işlemleridir [1]. Özellikle sentetik yapılu boyaların karmaşık aromatik yapılarından ve yapılarında buldukları değişik fonksiyonel gruplardan dolayı kendiliğinden bozunabilmeleri oldukça zordur [2].

Sentetik boyarmaddelerin sulu çözeltilerden giderimi için çok çeşitli teknikler üzerinde çalışılmıştır. Bunlar arasında elektrokimyasal koagülasyon [3], ozonlama [4], iyon değişimi [5], membran filtrasyonu [6], sonokimyasal ayrışma [7], fotokimyasal ayrışma [8], ultrasonik oksidasyon [9], nano-filtrasyon [10], oksidasyon [11], biyosorpsiyon [12] ve adsorpsiyon [13, 14] tekniklerini kullanarak yapılan pek çok çalışmaya literatürde rastlamak mümkündür. Endüstriyel atık su içerisindeki yabancı maddelerin gideriminde adsorpsiyon en etkili yöntem olarak bilinmektedir [15, 16]. Bunun nedeni, kolay tasarım, toksik olmayan maddelere karşı inertlik ve kontrol edilebilirlik gibi avantajlara sahip olmasıdır [17]. Adsorpsiyon, sulardan madde uzaklaştırmada etkin bir giderim yöntemi olmasının yanında çevreye duyarlı ve ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir [18, 19].

Metilen mavisi (MM) selülozik malzemelerin boyanmasında sık kullanılan bir boyarmaddedir. İnsan ve hayvan gözüne çok ciddi kalıcı hasarlar verebilir. Ayrıca ağızda yanma hissi, halsizlik, kusma ve aşırı terlemeye yol açabilir [20]. MM'nin atık sulardan giderimi konusunda farklı adsorbanlar kullanılarak çok çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar incelendiğinde bambu yaprakları [21], incir kabuğu [22], kaolin [23], mısır tozu [24], yumurta kabukları [25], hindistan cevizi kabuğu [26], bitki sapları [27], ekmeğ fıstığı kabukları [28], şeftali çekirdekleri [29] bakla kabuğu [30], çam ağacı [31], işlenmiş bambu [32], buğday kabukları

[33], ananas kabuğu [34], pamuk [35] kullanılarak elde edilen adsorbanlar karışımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada amaç atık su arıtımına yönelik uygun bir malzeme elde etmektir. Bu nedenle atık sulardaki MM boyarmaddesinin giderimi konusunda alternatif, ucuz ve kolay elde edilebilir kompozit adsorbanlar araştırılmıştır. Bu amaçla polianilin (PANI) ve ceviz kabuğu atıkları (CK) kullanılarak MM'nin atık sulardan adsorpsiyonu incelenmiştir. CK'nin adsorpsiyon için kullanımı aynı zamanda düşük maliyetli olduğu için tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan CK atığı Türkiye'de büyük miktarlarda bulunan en yaygın tarımsal yan ürünlerden biridir [36]. Bu doğal atık bazı kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça başarılıdır çünkü içerdiği yüksek yoğunluklu hidroksil grupları kolayca amino, sülfü ve karboksil gibi spesifik fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir [37]. CK atığı %38,6'lık selüloz içeriğine sahiptir ve selüloz içeriği kationik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında giderim etkinliğini arttıran bir parametredir [38]. Amin, karboksil ve hidroksil gibi yeni fonksiyonel grupların oluşumu yeni bağlanma bölgeleri oluşturmakta ve adsorpsiyon ile boya gideriminde verimliliği arttırmaktadır. [39, 40]. Saf CK ile daha önce yapılan MM giderimi çalışmalarında tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir [41]. Son yıllarda polimer bazlı adsorbanlar dayanıklılık, gözenek yapısı, suda çözünmezlik ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı araştırma konusu olmuştur. Bu nedenle PANI/CK kompozitleri alternatif adsorban olarak sunulmuş ve PANI/CK oranının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2.DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Tekkim firmalarından, ceviz kabukları (CK) ise yerel marketlerden satın alınmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri (Used chemicals and properties)

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal formülü	Fiziksel Durumu	Safılık	Firma
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	Sıvı	%99,5	Merck
Metilen Mavisi	C ₁₆ H ₁₈ SCl	Sıvı	≥ %82	Tekkim
Amonyum peroksidisülfat (APS)	H ₈ N ₂ O ₈ S ₂	Katı	%98	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Sıvı	%37	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Katı	≥ %99	Tekkim
Etanol	C ₂ H ₆ O	Sıvı	%96	Merck
Aseton	C ₃ H ₆ O	Sıvı	≥ %99,8	Merck
Amonyum hidroksit	NH ₄ OH	Sıvı	%32	Merck

2.2. Karakterizasyon (Characterization)

Deneylerde kullanılan adsorbanların morfolojileri SEM (Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu) ile karakterize edilmiştir. FTIR spektrumları ise Bruker-Platinum ATR-vertex ile elde edilmiştir. CK ve kompozitlerin yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET nitrojen adsorpsiyon) tekniği ile 77 K'de N₂ adsorpsiyonundan Quantachrome - Quadrasorb Evo 4 analizörü yardımıyla bulunmuştur.

2.3. Adsorban kompozitlerin sentezi

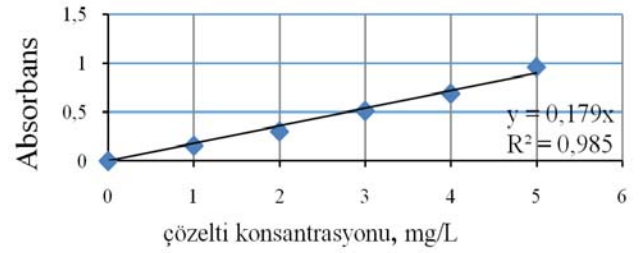
(Synthesis of adsorbent composites)

Öncelikle CK, 53 µm delikten geçebilecek şekilde öğütülmüştür. PANI/%50CK (Kütlece %50 polianilin, %50 ceviz kabuğu) ve PANI/%75CK (Kütlece %25 polianilin, %75 ceviz kabuğu) kompozit adsorbanlarının hazırlanması için sırasıyla 10 g ve 30 g CK hassas terazide tartılmış ve 200 mL saf su eklenerek 30 dak. mekanik karıştırıcıda, 30 dak. ultrasonik banyoda karıştırılmıştır (A₁ çözeltisi). PANI kimyasal oksidasyon polimerizasyon metoduna göre anilinden sentezlenmiştir. PANI/%50CK ve PANI/%75CK için 9,8 mL anilin; 150 mL, 1M HCl çözeltisine eklenmiştir (A₂ çözeltisi). Her iki kompozit adsorban için A₁ çözeltisi, A₂ çözeltisine eklendikten sonra 30 dak. karıştırılmış ve buz banyosuna alınmıştır. Sonra APS çözeltisi (%30 etanolde çözülmüş) damla damla eklenerek 2 sa karıştırılmıştır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşan koyu yeşil çökelti filtrelenmiş ve önce aseton ile sonra saf su ile yıkanmıştır. 55°C'de 48 sa kurutulmuştur. PANI/CK kompozitleri tartılarak kullanılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Öncelikle boyarmadde konsantrasyonu ile adsorban ilişkisini belirlemek için kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi elde etmek için farklı konsantrasyonlarda MM çözeltileri ile stok çözeltiler hazırlanmıştır ve UV-Vis spektrometresinde incelenmiştir. Stok çözeltisi hazırlamak için 5 mg MM 100 mL saf suda çözülmüştür. 1 mL'den 5 mL'ye kadar farklı hacimlerde stok çözeltileri alınmış ve 50 mL'ye tamamlanmıştır. MM'nin maksimum absorbans

noktası spektrometrede 661 nm olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi (Calibration curve of MethyleneBlue)

Atık su arıtma proseslerinde sistem koşullarının optimizasyonu, boya giderim verimliliği ve maliyetlerin düşürülmesi için önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada uygun giderim koşulları belirlendikten sonra izoterm çalışmaları yapılmıştır. İzoterm denklemleri Tablo 2'de verilmiştir. Renk giderim verimi ve en uygun değerler araştırılmıştır. İki farklı adsorban için en uygun pH (pH 5) ve adsorban miktarı (0,05 g) belirlenmiştir.

Adsorpsiyon-zaman ilişkisini araştırmak için 10 mL MM çözeltilerinde (10-20-30-40-50-150-200 mg/L konsantrasyonlarda), pH5 ve 0,05 g adsorban miktarı ile deneyler yapılmıştır. Her iki adsorban için denge süresi 60 dak. bulunmuştur ancak verilerin güvenilirliği için tüm deneyler 600 dak. sürdürülmüştür. Sıcaklık çalışmaları dışında tüm deneyler 298 K ve 150 rpm çalkalama hızında yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi 25°C, 45°C ve 65°C'de, pH 5'te, 0,05 g adsorban miktarı ve 50 mg/L başlangıç MM konsantrasyonu ile araştırılmıştır. MM adsorbe etme kapasitesi değerleri Tablo 3'e göre hesaplanmıştır.

2.5. Kinetik çalışmalar (Kinetic studies)

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon aşamalarını anlamak açısından önemlidir [45]. Bu çalışmada iki farklı kinetik model incelenmiş ve elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Tablo 4 görünür

Tablo 2. MM adsorpsiyonuna ilişkin izoterm modelleri (Isotherm models related to MB adsorption)

Model	Denklem	Parametreler	Kaynak
Langmuir	$C_e/q_{max} = [1/(K_L \cdot q_m)] + (1/q_m) \cdot C_e$	C _e : dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L) q _e : dengedeki adsorbat miktarı (mg/g) q _{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) K _L : Langmuir sabiti	[42]
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e$	K _f : adsorpsiyon kapasitesi N: Freundlich sabiti	[43]
Temkin	$q_e = (RT/b_t) \ln K_t + (RT/b_t) \ln C_e$	b _t : Temkin izoterm sabiti K _t : denge bağlanma sabiti (L/g) T: mutlak sıcaklık (K) R: ideal gaz sabiti (8.314 J/K. mol)	[44]

birincive ikinciderece kinetik modeller için hız denklemlerini verir.

2.6. Termodinamik çalışmalar(Thermodynamic studies)

MM'nin her 2 adsorban ile adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi 3 farklı sıcaklık derecesinde incelenmiştir (298, 318, 338 K). pH 5'te 0,05 g adsorban miktarı kullanılmıştır. Deneyler 300 dak. sürdürülmüştür. MM konsantrasyonu 50 mg/L ayarlanmıştır. Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için dağılım katsayısı Tablo 5'e göre hesaplanmıştır.

3.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Bu bölümde çalışmada elde edilen sonuçlar sunulmuş ve tartışılmıştır. Çalışmalar kapsamında aşağıda yer alan gözlemler yapılmış ve sonuçlara ulaşılmıştır.

3.1. Adsorbanların Karakterizasyonu (Characterization of Adsorbents)

Adsorpsiyon işlemini analiz etmek için adsorban yapısının anlaşılması gerekir. Bu nedenle PANI/CK'nın fonksiyonel gruplarını ve bu gruplardaki değişiklikleri incelemek için FTIR ve SEM teknikleri kullanılmıştır.

3.1.1. FTIR(FTIR)

%100 CK, boyarmadde adsorbe edilmemiş ve edilmiş PANI/%50CK spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir. FTIR değerlendirmesi Tablo 6'da açıklanmıştır.

Tablo 6'ya göre adsorpsiyon nedeniyle bazı bantlar kaymış veya yeni bantlar oluşmuştur. 2924 cm⁻¹, 1581 cm⁻¹ ve 1169 cm⁻¹lik yeni gerilim titreşim bantları MM'nin yapısında metil ve benzen halkasını ifade eder. Diğerönemli bulgu ise

Tablo 3. Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliğinin hesaplanması (Calculation of adsorption capacity and adsorption efficiency)

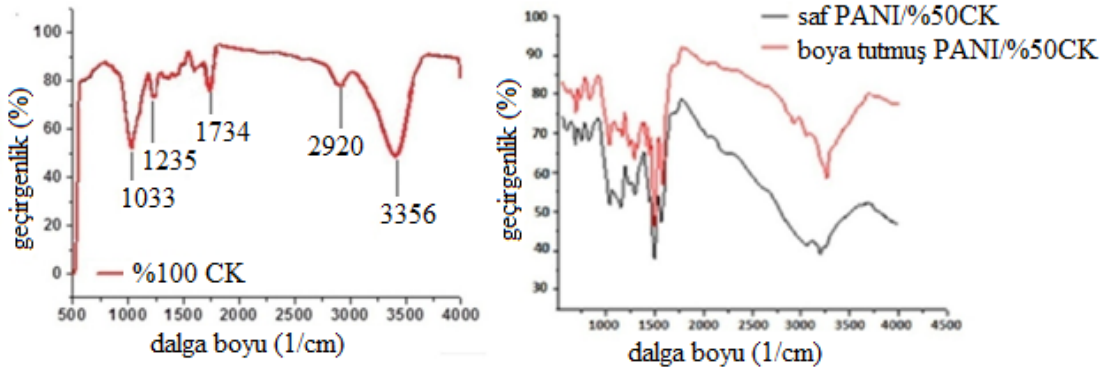
Adsorpsiyon kapasitesi	$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} * V$	q _e : adsorbat miktarı (mg/g) C ₀ : başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L) C _e : dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L) V: çözelti hacmi (L) M: adsorban miktarı (g)
Adsorpsiyon verimliliği	$\%AV = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * 100$	

Tablo 4. Kullanılan kinetik model denklemleri(Equations of used kinetic models)

Kinetik Model	Denklemler	Parametreler	Kaynak
Görünür birinci derece	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303).t$	k ₁ : görünür birinci derece hız sabiti (1/dk), q _e : dengedeki adsorbat miktarı (mg/g) q _t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) t: zaman (dak.)	[46]
Görünür ikinci derece	$t/q_t = (1/k_2 * q_t) + (1/q_e) * t$	k ₂ : görünür ikinci derece adsorpsiyon sabiti (g/mg.dak)	[47]

Tablo 5. Gibbs serbest enerji değişimi ve dağılım katsayısı (Gibbs free energy change and distribution coefficient)

Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol ⁻¹)	$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	ΔH° : entalpi değişimi (kJ/mol ⁻¹) ΔS° : entropi değişimini (kJ/mol ⁻¹ .K ⁻¹) T: mutlak sıcaklığı (K)
Dağılım katsayısı	$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{V}{m}$	C ₀ : başlangıç adsorbat konsantrasyonu(mg/L) C _e : denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 2.%100CK ve PANI/%50CK'nin FTIR spektrumları (FTIR spectrums of 100%WS and PANI/50%WS)

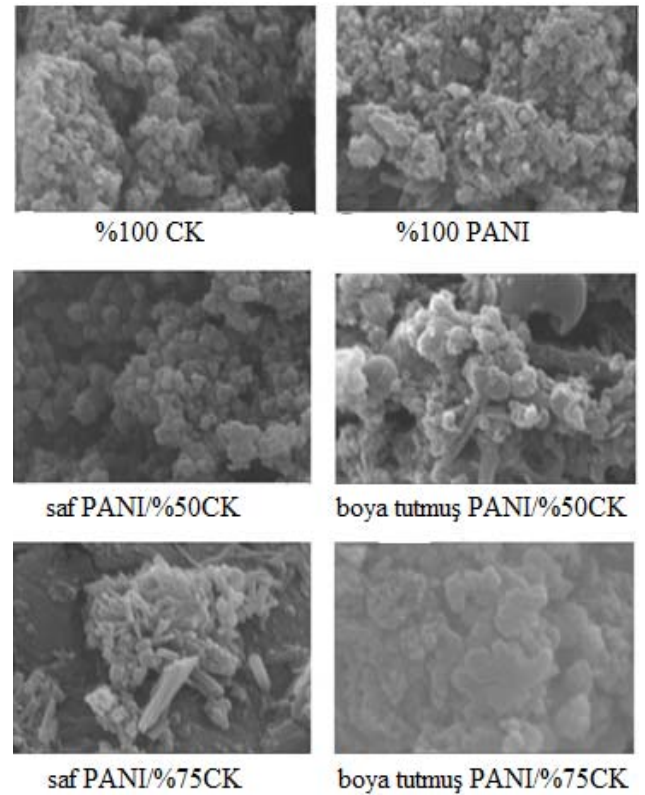
Tablo 6. Saf PANI/%50CK ve boya tutmuş PANI/%50CK kompozitlerinin FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi
(Evaluation of FTIR spectrum of pure PANI/50%WS adsorbent and MB adsorbed PANI/50%WS adsorbent)

%100CK'nin fonksiyonel grupları	Dalga boyu, cm ⁻¹	Saf PANI/%50CK kompozitinin fonksiyonel grupları	Dalga boyu, cm ⁻¹	Boya tutmuş PANI/%50CK kompozitinin fonksiyonel grupları	Dalga boyu, cm ⁻¹
		Aromatik halka C-C bağı	602	Aromatik halka C-C bağı	602
		Aromatik C-H	690	Aromatik C-H	694
		Monosubstitue benzene	750	Monosubstitue benzen	739
		1,4-disubstitue benzen C-H	825	1,4-disubstitue benzen C-H	835
Lignin syringyl halka C-O	1033	Lignin syringyl halka C-O	1039	Lignin syringyl halka C-O	1038
				C-S gerilimi	1169
Lignin guaiacyl halka C-O	1235	Lignin guaiacyl halka C-O	1238	Lignin guaiacyl halka C-O	1238
		Aromatik amin C-N gerilimi	1296	Aromatik amin C-N gerilimi	1294
		Benzenoid halka C-N gerilimi	1497	Benzenoid halka C-N gerilimi	1498
		Kuinoid halka C-N gerilimi	1568	Aromatik C=C ve C-N	1581
C=O gerilimi	1734				
-CH ₂ 'nin C-H gerilimi	2920			-CH ₂ 'nin C-H gerilimi	2924
O-H bağı	3356	O-H bağı	3240	Amin N-H gerilimi	3436

MM adsorpsiyonundan sonra O-H bağının 3200-3400 cm⁻¹ aralığında geniş ve zayıf pik yoğunluğunun daha düşük olmasıdır. Spektrumdaki bu değişiklikler, bu fonksiyonel grupların adsorpsiyon işlemi PANI/CK adsorbentinin yüzeyine katılımını gösterir. 3436 cm⁻¹ piki ise amin N-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Sonuçlar literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermektedir [48, 49].

3.1.2. SEM (SEM)

Adsorbanlar SEM ile incelenmiştir. Şekil 3'de %100 PANI, %100 CK, adsorpsiyondan önce ve sonra PANI/CK kompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorbanların SEM görüntüleri gözenekli yapıya sahip olduklarını ve dış yüzeylerinde bazı boşluklar olduğunu göstermektedir. Adsorbent bu yapısal özelliği adsorpsiyon işlemi için çok önemlidir. Yüzey alanının artması ile adsorban yüzey üzerindeki toplam alan ve dolayısıyla adsorbat ile temas alanı artacak, adsorpsiyon işlemi kullanılabilecek aktif bölge sayısı artacak ve adsorpsiyon verimi doğal olarak artacaktır [50]. Kompozitler beklenen morfolojiyi göstermiştir. Yüzeydeki karakteristik değişiklikler daha fazla spesifik yüzey alanı ve MM giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Şekil 3'de görüldüğü gibi, saf adsorbanlar pürüzlü, gözenekli ve düzensiz yüzey morfolojisi göstermiştir. Adsorpsiyon sonrası adsorban yüzeylerdeki boşlukların kapanması adsorban yüzeylerin boya molekülleri ile kaplandığını gösterir. En fazla değişikliğin PANI/%50CK kompozitte olduğu açıktır, bu da daha fazla boya adsorbe ettiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3. %100 CK, %100 PANI ve PANI/CK kompozitlerinin SEM görüntüleri
(SEM images of 100%WS, 100%PANI and PANI/WS composites)

Tablo 7’de BET-N₂ spesifik yüzey alanı değerleri verilmiştir. Sonuçlar kompozit malzemenin boya adsorpsiyonu için uygun değerlerde olduğunu doğrulamaktadır. CK ile yapılan literatürdeki benzer çalışmalarda bu değerler 2,74-4,32 m²/g aralığında görülmektedir [37]. Bu durum, FTIR analizi ile ortaya konulan bağ yapıları ve CK’nin sahip olduğulignoselülözük yapıyı desteklerken, literatüre de uygundur [51, 52].

Tablo 7. BET-N₂ spesifik yüzey alanı değerleri
(Values of BET-N₂ specific surface area)

Malzeme	BET-N ₂ spesifik yüzey alanı değerleri(m ² /g)
%100 CK	2,81
%100 PANI	2,51
Saf PANI/%50CK kompoziti	3,73
Boya tutmuş PANI/%50CK kompoziti	2,25
Saf PANI/%75CK kompoziti	3,69
Boya tutmuş PANI/%75CK kompoziti	2,46

3.2. MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisi (Effect of pH on MB adsorption)

Boya çözeltisinin pH’ı, tüm adsorpsiyon proseslerinde, özellikle adsorpsiyon kabiliyetinde önemli bir rol oynar [53]. Adsorpsiyon prosesinde pH süreci etkileyen en önemli faktörlerden biridir. 10 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonu, MM adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisini incelemek ve ayrıca adsorban için en uygun pH’ı seçmek için kullanılmıştır. Daha sonra pH, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile 3, 5, 7, 8, 10’a ayarlanmıştır. 25 ml MM solüsyonu ve 0,025 g PANI/%50CK ve PANI/%75CK adsorbanları 293 K’de ve 150 rpm çalkalama hızında 6 sa çalışılmıştır. UV-Vis spektrofotometre ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C₀ ve C_e değerleri kullanılmış ve % AV değerleri hesaplanmıştır. Tablo 8’e göre en yüksek %AV değerleri pH 5’te görülmüştür.

3.3. MM adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarı etkisi (Effect of pH and adsorbent amount on MB adsorption)

MM adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarını araştırmak amacıyla 0,01 - 0,025 - 0,05 - 0,1 ve 0,15 g adsorban ile pH 5’te 6 sa boyunca 293 K’de ve 150 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır. UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilerek elde edilen C₀ ve C_e değerleri kullanılmış

ve %AV değerleri hesaplanmıştır. Tablo 8’e göre en yüksek %AV değerleri 0,05 g adsorban miktarı ile yapılan çalışmalarda PANI/%50CK ve PANI/%75CK için sırasıyla % 96,96, % 98,93 olarak belirlenmiştir.

3.4. MM adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonu etkisi (Effect of initial concentration on MB adsorption)

Başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmak için 25 mL MM çözeltileri ile 10, 20, 30, 40, 50, 150 ve 200 mg/L PANI/%50CK ve PANI/%75CK kompozit konsantrasyonlarında çalışılmıştır. 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında farklı başlangıç konsantrasyonları ile farklı adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilerek elde edilen C₀ ve C_e değerleri kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Her iki adsorban için adsorpsiyon kabiliyetinin başlangıçtaki boya konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon verimi arasındaki ilişki, boya molekülleri ile adsorban arasında artan temas yüzeyi ile açıklanabilir [54]. İzoterm eğrileri Şekil 4’de verilmiştir. PANI/%75CK adsorban eğrisinin dışbükey olduğu görülmüştür, burada MM adsorpsiyonunun daha uygun olduğu söylenebilir. Şekil 4’e göre adsorbanların MM adsorpsiyonu için uygunluk sırası şu şekilde verilebilir: PANI/%75CK > PANI/%50CK.

3.5. MM adsorpsiyonu üzerine temas süresi etkisi (Effect of contact time on MB adsorption)

PANI/%50CK ve PANI/%75CK adsorbanları ile 600 dk boyunca pH 5’te ve farklı adsorban miktarlarına sahip sulu çözeltiden MM adsorpsiyonunun kinetiğini ve denge süresini incelemek için deneyler yapılmıştır. Şekil 5’te görüldüğü gibi temas süresi arttıkça adsorbe edilen boyarmadde kütlesi artmış ve dengeleme süreleri her iki sistem için yaklaşık 60 dak. olarak belirlenmiştir. Bu süreden sonra adsorbe edilen boyarmadde miktarında önemli bir değişiklik yoktur. Bu durum adsorbanın yüzeyinde yer alan bölgelerin sınırlayıcı faktör olduğunu ve kompozit yüzeylerin denge temas süresi aşıldıktan sonra yüzey doygunluğuna ulaştığını gösterir [54].

3.6. MM adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi (Effect of temperature on MB adsorption)

Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için 10 mL MM çözeltileriyle ve PANI/%50CK ve PANI/%75CK kompozitleriyle 25, 45 ve 65 °C’de optimum

Tablo 8. pH ve adsorban miktarının MM adsorpsiyonuna etkisi (Effect of pH and adsorbent amount on MB adsorption)

pH	PANI/%50CK	PANI/%75CK	Adsorban miktarı (g)	PANI/%50CK	PANI/%75CK
	%AV	%AV		%AV	%AV
3	91,13	98,36	0,01	88,33	98,04
5	99,53	97,20	0,025	95,56	98,09
7	99,06	96,50	0,05	96,96	98,93
8	97,90	96,50	0,1	96,73	98,93
10	96,73	94,63	0,15	96,03	98,32

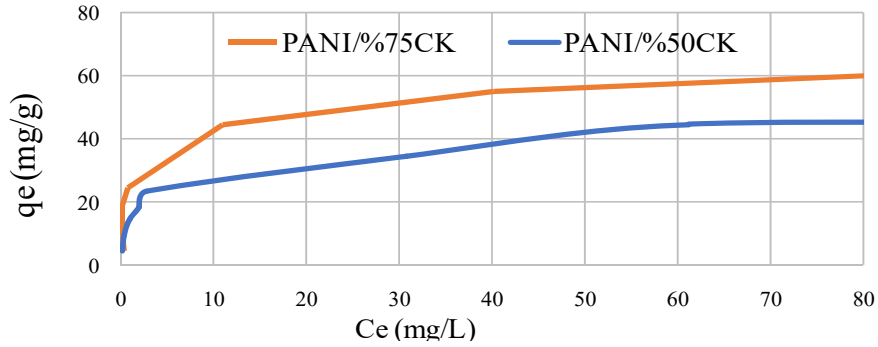
pH ve adsorban miktarlarında yaklaşık 6 sa, 150 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasite değerleri Şekil 6'da gösterilmiştir. MM adsorpsiyonu üzerine pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar literatürdeki benzer çalışmalarla uyum göstermektedir [55].

3.7. Adsorpsiyon izotermeleri (Adsorption isotherms)

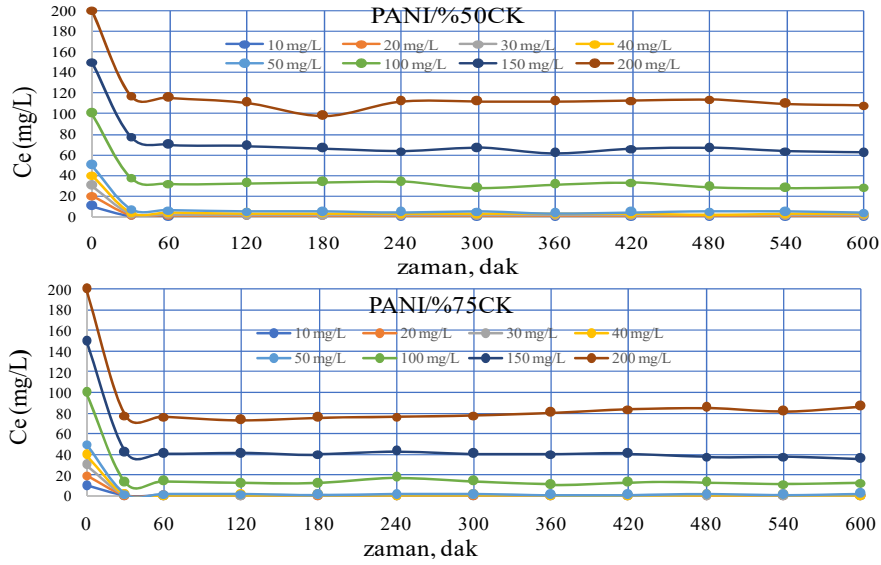
Bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri incelenmiştir. İzoterm grafikleri Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9'da

gösterilmektedir. Her iki izoterm modelinden elde edilen R^2 ve model sabitleri Tablo 9'da özetlenmiştir. Sonuçlara göre 0 ile 1 arasındaki R_L değerleri, PANI/CK kompozitlerinin adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.

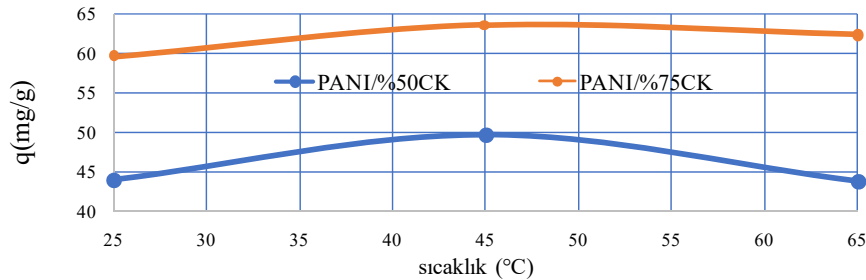
Langmuir izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyonu ve homojen yüzeylerde adsorpsiyonu açıklamak için uygundur ancak Freundlich izoterm modeli sürecin çok katmanlı heterojen adsorpsiyon olduğu varsayımına dayanır [56]. PANI/%50CK verileri Langmuir izoterm modeli ile tanımlanır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine adaptasyonu aktif alanların adsorban yüzey üzerindeki



Şekil 4. MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial concentration on MB adsorption)



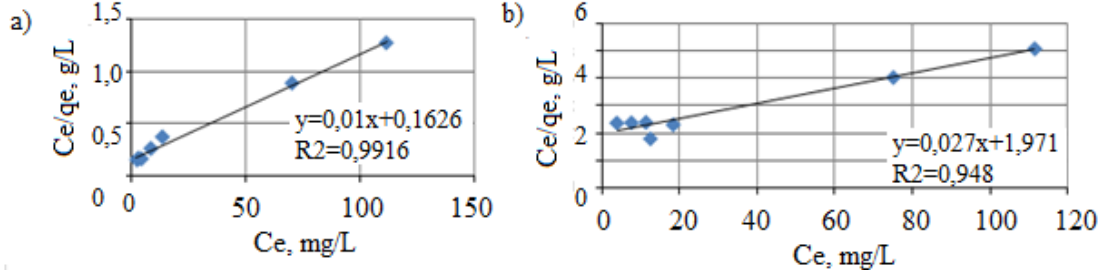
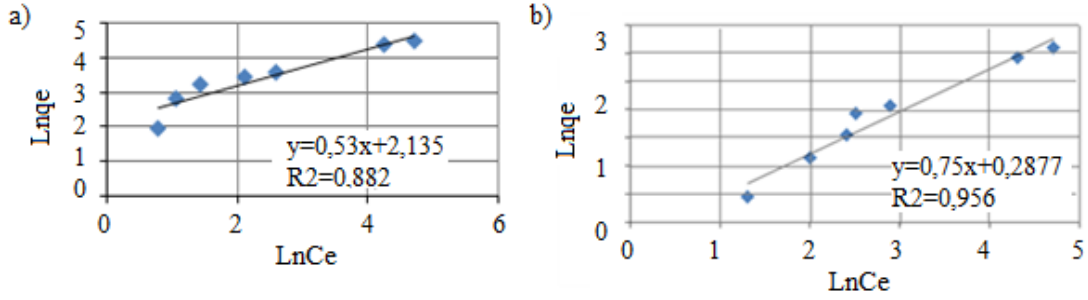
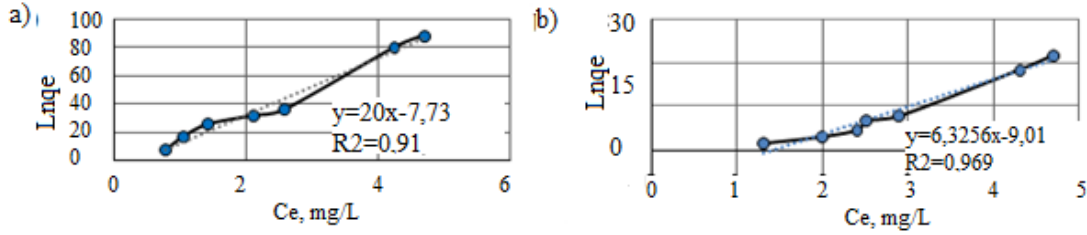
Şekil 5. MM adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Effect of time on MB adsorption)



Şekil 6. MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Effect of temperature on MB adsorption)

Tablo 9. MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin parametreleri
(Langmuir, Freundlich and Temkin parameters for MB adsorption)

Adsorban	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_{max.}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_f (L/mg)	R^2	b_1 (J/mol)	K_t (L/g)	R^2
PANI/%50CK	105	0,0600	0,9916	1,34	1,88	0,8820	0,008	0,679	0,9101
PANI/%75CK	36,25	0,0139	0,9484	0,84	1,34	0,9560	500,25	0,160	0,9690

**Şekil 7.** a) PANI/%50CK, b) PANI/%75CK için Langmuir izoterm grafikleri
(Langmuir isotherm charts for a) PANI/50%WS and b) PANI/75%WS)**Şekil 8.** a) PANI/%50CK, b) PANI/%75CK için Freundlich izoterm grafikleri
(Freundlich isotherm charts for a) PANI/50%WS and b) PANI/75%WS)**Şekil 9.** a) PANI/%50CK, b) PANI/%75CK için Temkin izoterm grafikleri
(Temkin isotherm charts for a) PANI/50%WS and b) PANI/75%WS)

homojen dağılımından kaynaklanmıştır. Bu sonuçlara göre PANI/%50CK ile MM uzaklaştırmanın Langmuir izotermine göre yapıldığı yani MM'nin belirli adsorpsiyon sahalarında tek bir katmanda fizikokimyasal kuvvetlerle yüzeyde tutulduğu söylenebilir.

PANI/%75CK adsorbanında hem Langmuir hem de Freundlich izotermi için $R^2 > 0,94$ değerleri elde edilmiştir, ancak Temkin izotermi için R^2 değeri ($R^2 = 0,9690$) daha yüksek çıkmıştır. Temkin izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimleri nedeniyle yüzey tamamen kaplandığında tüm moleküllerin adsorpsiyon sıcaklıklarının doğrusal olarak azaldığını kabul eder. Ek olarak, bu izoterm, maksimum bağlanma enerjisine kadar bağlanma enerjilerinin eşit

dağılımı ile karakterize edilir[57]. Sonuçlar Temkin izotermine adsorban yüzey üzerindeki boyarmaddenin adsorpsiyon sıcaklığında bir düşüşe işaret etmektedir ve yüzey boyarmadde ile kaplandıkça adsorpsiyon sıcaklığı da azalmaktadır.

Tablo 9'a göre elde edilen bu sonuçlar, sulu çözeltilerden MM'nin uzaklaştırılmasında PANI/%50CK için Langmuir izotermi ve PANI/%75CK için Temkin izotermi ile ifade edilmesinin daha uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermine göre, PANI/%50CK kompozitinin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesinin H-bağlarının varlığına ve kompozit matris ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşime bağlı olduğu

düşünülmektedir [58]. Bu nedenle, kompozit adsorbentin yüzey alanının daha düzgün şekilli, gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı düşünülmektedir [59]. PANI/%50CK kompoziti boya gideriminde iyi bir performans göstermiştir. CK oranı %75'e çıktığında q_e , 21 mg/g'a düşmüştür. CK oranının artmasıyla kompozit yapıdaki heterojenlik artmış ve düşük PANI oranı nedeniyle aktif merkez sayısı azalmıştır. CK yüksek oranda farklı fonksiyonel gruplara sahip lignin-selüloz maddelerini içermektedir ve adsorban yüzeyinde bulunan negatif yüklü grupların pozitif yüklü PANI ile elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlanması sonucu pozitif yükün az olduğu aktif merkezlerin arttığı düşünülmektedir. PANI/%50CK ve PANI/%75CK için q_{max} değerleri sırasıyla 105 mg/g ve 36,25 mg/g olarak hesaplanmıştır.

3.8. Kinetik çalışmalar (Kinetic studies)

Şekil 10'da görünür birinci derece kinetik model için, K_1 ve q_e değerleri, $(q_e - q_t)$ logaritmik değerinin zamana karşı grafiğini çizerek elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ile verilmiştir. MM çözeltisinin 50 mg/L konsantrasyonda iki adsorban tarafından adsorpsiyonu görünür birinci derece kinetiklerle incelenmiştir. Tablo 10'a göre PANI/%50CK ve PANI/%75CK için R^2 değerleri sırasıyla 0,9733 ve 0,9696 olarak bulunmuştur. Her iki adsorban için kinetik verilerin görünür birinci derece kinetik modeli takip etmediği gözlenmiştir. Görünür ikinci dereceden kinetik model; baskın olan işlemin kimyasal sorpsiyon olduğunu, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında kimyasal elektrostatik etkileşimlerin ön plana çıktığını, elektron paylaşımının

olduğunu, yüzey üzerinde tek tabakalı kaplanmanın olduğunu ancak fiziksel olarak adsorbe olan moleküllerin ek bir tabaka oluşturmasının da söz konusu olabileceğini kabul etmektedir[60]. Şekil 11'de farklı sıcaklıklar için görünür ikinci derece doğruları verilmiştir. Görünür ikinci derece model için R^2 değeri PANI/%50CK ve PANI/%75CK için sırasıyla 0,999 ve 0,967 olarak bulunmuştur. Bunun yanısıra grafiğin eğiminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan değerler ile birbirine çok yakın olduğu da görülmektedir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiğinin her iki kompozit için de görünür ikinci dereceden modele uygun olduğu söylenebilir [61].

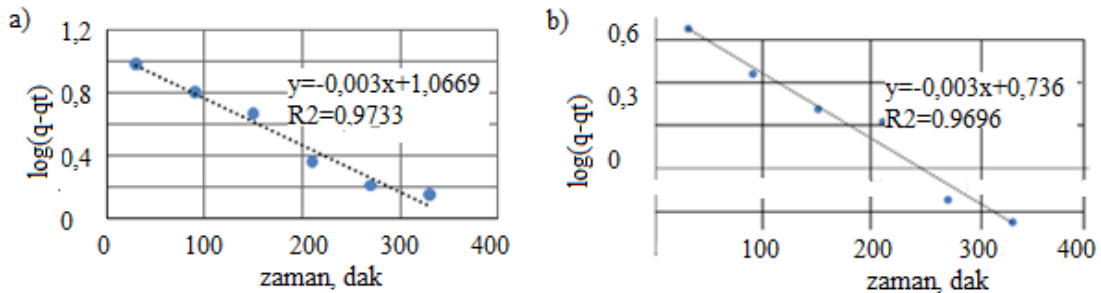
3.9. Termodinamik çalışmalar (Thermodynamic studies)

25°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklardaki dağılma katsayısı değerleri (K_d) hesaplandıktan sonra, her bir adsorban için, ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuş ve Gibbs serbest enerji değişimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sürecindeki fiziksel ve kimyasal olaylarda denge durumu termodinamik ile ilgilidir. Termodinamik parametrelerle bir adsorpsiyon olayının entalpi değişimini, entropi değişimini ve Gibbs enerji değişimini belirlemek ve incelemek mümkündür. Adsorpsiyon olayının endotermik veya ekzotermik olup olmadığı termodinamik parametrelerdikkate alınarak belirlenebilir [62]. Tablo 10'da elde edilen sonuçlar verilmiştir. PANI/%50CK ve PANI/%75CK kompozitleri için Gibbs serbest enerji değişiminin negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğinin işaretidir. ΔG° değerlerinin artan sıcaklık ile ters orantılı olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin

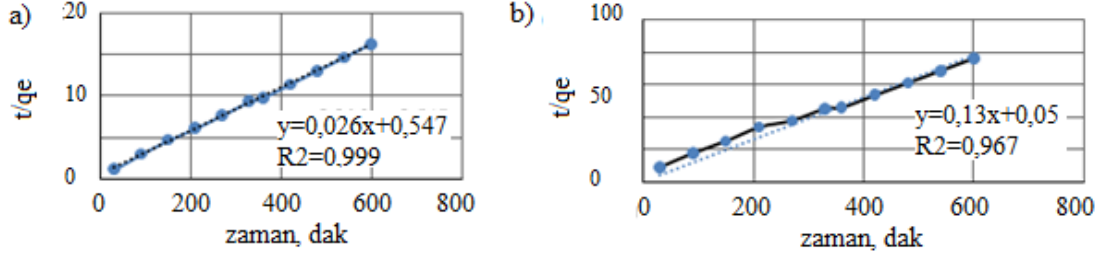
Tablo10. MM adsorpsiyonu için q değerleri, görünür birinci, ikinci derece kinetik parametreleri ve termodinamik parametreleri

(q values, visible first and second order kinetic parameters and thermodynamic parameters for MB adsorption)

Adsorban	q değerleri		Görünür birinci derece		Görünür ikinci derece		Termodinamik Parametreler			
	q_e (deneysel) (mg/g)	q_{max} (hesaplanan) (mg/g)	K_1	R^2	K_2	R^2	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol*k)
PANI/%50CK	88,33	105	0,0069	0,9733	0,0012	0,999	298	-0,89	-0,0039	0,003
							318	-0,95		
							338	-1,01		
PANI/%75CK	21	36,25	0,0069	0,9696	0,338	0,967	298	-2,9	-0,0029	0,01
							318	-3,18		
							338	-3,38		



Şekil 10. a) PANI/%50CK, b) PANI/%75CK için görünür birinci derece doğruları
(Visible first degree lines of a) PANI/50%WS and b) PANI/75%WS)



Şekil 11. a) PANI/%50CK, b) PANI/%75CK için görünür ikinci derece doğruları
(Visible second degree lines of a) PANI/50%WS and b) PANI/75%WS)

artan sıcaklık ile birlikte arttığını göstermektedir [63]. Entalpinin negatif çıkması reaksiyonun ısıveren olduğunu, entropinin pozitif olması ise PANI/%50CK ve PANI/%75CK kompozitlerinin yüzeyinde MM adsorpsiyonu sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde daha az düzensizlik olduğunu göstermektedir [20]. Sonuç olarak, termodinamik parametrelerin negatif bulunmasıyla MM'nin PANI/%50CK ve PANI/%75CK ile adsorpsiyonunun istemli, ısıveren ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır.

4. TARTIŞMALAR (DISCUSSIONS)

Bu çalışmada MM'nin PANI/CK kompozitleri ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde iki farklı kompozit hazırlanmıştır: PANI/%50CK ve PANI/%75CK. MM'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması farklı deney şartlarında incelenmiştir. PANI/CK kompozitlerinin kapasite değerleri literatürdeki diğer atık adsorbanlar için bulunan kapasite değerleri ile Tablo 11'de karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen q_{max} değerinin Tablo 11'de gösterilen diğer değerlerden daha yüksek olduğu ve özellikle Yıldız'ın 2014 yılında yaptığı çalışmada saf ceviz kabuğu ile elde 9,73 mg/g değeri ile ve PANI'nin diğer kompozitleriyle elde edilen değerler ile kıyaslandığında PANI/CK kompozitlerinin boyadırımındaki başarısı görülmüştür.

Çalışmalar kapsamında aşağıdaki gözlemler yapılmış ve sonuçlara ulaşılmıştır:

SEM görüntüleri ve BET-N₂ spesifik yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon sonrası hem PANI/CK kompozitler için boşlukların azaldığı hem de yüzeyde birikmeler olduğu görülmüştür. Veriler yüzeyde boya adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuçlar kompozit malzemenin boya adsorpsiyonu için uygun değerlerde olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum, FTIR analizi ile ortaya konulan bağ yapıları ve CK'nin sahip olduğu lignoselülozik yapıyı desteklerken literatüre de uygundur [51, 52].

pH 2-10 aralığında en yüksek %AV değerleri pH 5'te görülmüştür ve literature uygundur [55].

Sabit adsorbat konsantrasyonunda yapılan deneylerde en uygun adsorban miktarı seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon

verimi değerleri 0,05 g adsorban miktarı ile yapılan çalışmalarda PANI/%50CK ve PANI/%75CK için sırasıyla %96,73 ve %98,93 olarak bulunmuştur.

Tablo 11. Çeşitli atıkların MM adsorpsiyonu için hesaplanan q_{max} değerleri

(Calculated q_{max} values for MB adsorption of various agricultural wastes)

Adsorban	q_{max} (mg/g)	Kaynak
PANI/CK kompozitleri	105,00	Bu çalışma
Saf ceviz kabuğu atığı	9,73	[41]
PANI/Zr (IV)-silikofosfat kompoziti	12,00	[64]
Deniz yosunu-ZnO-PANI kompoziti	20,55	[59]
PANI/ZrO ₂ kompoziti	77,51	[65]
Fındık kabuğu	76,90	[66]
Nohut samanı tarla atığı	108,7	[67]
Fındık ağacı talaşı	59,17	[68]
Buğday kabuğu	16,56	[33]
Kahve atığı	18,73	[69]
Palmye çekirdeği lifi	95,40	[70]

Her iki adsorban için adsorpsiyon kapasitesinin başlangıçtaki boya konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon verimi arasındaki ilişki, boya molekülleri ile adsorban arasında artan temas yüzeyi ile açıklanabilir ve bu durum literatüre uygundur [54].

En uygun pH (5) ve adsorban miktarı (0,05 g) ile dengeye ulaşmak için gereken süre yaklaşık 60 dak.dır. Bu süreden sonra adsorbe edilen boyarmadde miktarında önemli bir değişiklik yoktur. Bu sonuç adsorbanın yüzeyinde yer alan bölgelerin sınırlayıcı faktör olduğunu, kompozit yüzeylerin denge temas süresi aşıldıktan sonra yüzey doygunluğuna ulaştığını gösterir ve literatüre uygundur [54, 55]. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, MM için artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin arttığı gösterilmiştir. Ayrıca zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanmış ve her adsorban için adsorpsiyon işleminin hız sabitleri hesaplanmıştır. İkinci derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları 1'e çok yakındır. MM için elde edilen deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmüştür. Benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumludur [55].

İzoterm çalışmaları, PANI/%50CK ve PANI/%75CK adsorbanları için sabit sıcaklıkta, optimum pH ve adsorban miktarı ile 50 mg/L başlangıç MM konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izoterm verilerinin Langmuir ve Temkin izotermiyle daha çok eşleştiği görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kabiliyeti olarak tanımlanan ve Langmuir denklemi ile elde edilen q_{max} değerleri, 25°C'de PANI/%50CK ve PANI/%75CK için sırasıyla 105 mg/g ve 36,25 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, MM adsorpsiyonu için kullanılan PANI/CK kompozitlerinin uygun bir adsorban olduğu ve diğer boyarmaddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorban olarak kullanılabilirliği kanaatine varılmıştır.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, PANI/CK kompozitleri kullanılarak literatüre yeni bir adsorban eklenmiştir. Diğer doğal atıklar da aynı şekilde PANI ile kaplanarak yeni adsorbanlar sentezlenebilir.

Adsorpsiyon araştırmalarında, farklı boya ve ağır metalleri uzaklaştırarak, PANI/CK kompozitlerinin farklı adsorbanlara karşı seçiciliği karşılaştırılabilir. PANI/CK kompozitleri kullanılarak tutulan boyarmaddelerin geri kazanımı konusu vurgulanabilir ve çevresel parametrelerin desorpsiyon oranına etkileri araştırılabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmayı destekleyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 191225001) teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* (Bioresour.Technol.), 77 (12), 247-255, 2001.
2. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80, 2010.
3. Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, *Journal of environmental management* (J.Environ.Manage.), 91, 918-926, 2010.
4. Alver A., Altınışık Tağaç A., Kılıç A., Removal of natural organic matters from aquatic environment by catalytic ozonation processes with silver nanoparticles: Determination of ozonation products, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1285-1296, 2020.
5. Wu, J.S., Liu, C.H., Chu, K.H., Suen, S.Y., Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of membrane science* (J.Membr.Sci.), 309, 239-245, 2008.
6. Kim, H.G., Park, C., Yang, J., Lee, B., Kim, S.S., Kim, S., Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions, *Desalination*, 202, 150-155, 2007.
7. Abbasi, M., Asl, N. R., Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂, *Journal of hazardous materials* (J.Hazard.Mater.), 153, 942-947, 2008.
8. Gupta, V., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M., Sikarwar, S., Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst, *Journal of colloid and interface science* (J.Colloid Int. Sci.), 309, 464-469, 2007.
9. Eren Z., O'Shea K., Definition of the optimum conditions of dual frequency (20 kHz+640 kHz) ultrasonic system by decolorization of Crystal Violet dye, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1257-1268, 2020.
10. Cheng, S., Oatley, D.L., Williams, P.M., Wright, C.J., Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters, *Water Research* (Water Res.), 46, 33–42, 2012.
11. Palas B., Ersöz G., Atalay S., Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1181-1192, 2017.
12. Erdoğan A., Kılıç Apar D., Biosorption of reactive dye Remazol Ultra Red RGB by metabolically active kefir biomass, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 1055-1074, 2021.
13. Reddy, M.S., Sivaramakrishna, L., Reddy, A. V., The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, *Journal of hazardous materials* (J.Hazard.Mater.), 203, 118-127, 2012.
14. Kaya N., Yücel A., Konkan A., Mocer D., Gültekin M., Removal of disperse azo dyes from aqueous solutions by using walnut shell and hazelnut shell, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26 (3), 509-514, 2011.
15. Yürekli Y., Determination of adsorption capacities of NaX Nano-particles against heavy metals and dyestuff, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2113-2124, 2019.
16. Akkurt F., Alıcılar A., Şendil O., Removal of nitrate in water by means of adsorption, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 17 (4), 83-91, 2002.
17. Saiful Azhar, S., Abdul Ghaniey Liew, A., Suhardy, D., Farizul Hafiz, K., Hatim, M. I., Dye Removal from Aqueous Solution by using Adsorption on Treated

- Sugarcane Bagasse, *American Journal of Applied Sciences 2 (Am.J.Appl.Sci.)*, 1499-1503, 2005.
18. Aksu A., Murathan A., Koçyiğit H., Adsorption of reactive blue 221 on pumice stone and kinetic study, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26 (4), 807-812, 2011.
 19. Murathan A., Koçyiğit H., Removal of cadmium ions from aqueous solutions in fixed beds by using horse chestnut and oak valonia, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (2), 303-306, 2013.
 20. Tan, I., Ahmad, A., Hameed, B., Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials (J.Hazard.Mater.)*, 154 (1-3), 337-346, 2008.
 21. Ghosh, S.K., Bandyopadhyay, A., Adsorption of methylene blue onto citric acid treated carbonized bamboo leaves powder: Equilibrium, kinetics, thermodynamics analyses, *Journal of Molecular Liquids (J.Mol.Liq.)*, 248, 413-424, 2017.
 22. Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arabian Journal of Chemistry (Arab.J.Chem.)*, 10, 1445-1451, 2017.
 23. Mouni L., Belkhir L., Bollinger J.C., Bouzaza A., Assadi A., Tirri A., Dahmoune F., Madani K., Remini H., Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science (Appl. Clay Sci.)*, 153, 38-45, 2018.
 24. Miraboutalebi, S.M., Nikouzad, S.K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G., Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis, *Process Safety and Environmental Protection (Process Saf. Environ.)*, 106, 191-202, 2017.
 25. Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (4), 777-785, 2014.
 26. Bahjaat N., Polianilin/hindistan cevizi kabuğu bazı adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2018.
 27. Hassan, W., Farooq, U., Ahmad, M., Athar, M., Khan, M.A., Potential biosorbent, *Haloxylon recurvum* plant stems, for the removal of methylene blue dye, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1512-1522, 2017.
 28. Lim, L.B.L., Priyantha, N., Tennakoon, D.T.B., Chieng, H.I., Dahri, M.K., Suklueng, M., Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Arabian Journal of Chemistry (Arab.J.Chem.)*, 10, 3216-3228, 2017.
 29. Markovic, S., Stankovic, A., Lopicic, Z., Lazarevic, S., Stojanovic, M., Uskokovic, D., Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue, *Journal of Environmental Chemical Engineering (J.Environ.)*, 3, 716-724, 2015.
 30. Bayomie, O.S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., El-Sayed, M.M.H., Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste, *Scientific reports (Sci Rep)*, 10, 7824, 2020.
 31. Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R.K., Brar, S.K., Ramirez, A.A., Verma, M., Surampalli, R.Y., Valero J.R., Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials, *Waste Management (Waste Manage.)*, 49, 537-544, 2016.
 32. Guo, J.Z., Li, B., Liu, L., Kangle L., Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo, *Chemosphere*, 111, 225-231, 2014.
 33. Bulut, Y., Aydın, H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (1-3), 259-267, 2006.
 34. Dai, H., Huang, H., Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink for effective removal of methylene blue, *Carbohydrate Polymers (Carbohydr.Polym.)*, 148, 1-10, 2016.
 35. Li, Z., Jia, Z., Ni, T., Li, S., Adsorption of methylene blue on natural cotton based flexible carbon fiber aerogels activated by novel air-limited carbonization method, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 747-756, 2017.
 36. Bayrakçı, A.G., Kocar G., Utilization of renewable energies in Turkey's agriculture, *Renew Sustain Energy Rev.*, 16 (1), 618-633, 2012.
 37. Zhu, M., Yao, J., Dong, L., Sun, J., Adsorption of naphthalene from aqueous solution onto fatty acid modified walnut shells, *Chemosphere*, 144, 1639-1645, 2016.
 38. Ali, A., Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent., *Environ Nanotechnol Monit Manage.*, 7, 57-63, 2017.
 39. Akter, N., Hossain, M.A., Hassan, M.J., Amin, M.K., Elias, M., Rahman, M.M., Asiri, A.M., Siddiquey, I.A., Hasnat, M.A., Amine modified tanin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye. *J Environ Chem Eng.*, 4 (1), 1231-1241, 2016.
 40. Yang, J.X., Hong, G.B., Adsorption behavior of modified *Glossogyne tenuifolia* leaves as a potential biosorbent for the removal of dye, *Journal of Molecular Liquids*, 252, 289-295, 2018.
 41. Yıldız, A., Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat, 2014.
 42. Saikia, P., Bharali, R.K., Baruah, H.K., Kinetic and thermodynamic studies for fluoride removal using a novel bio-adsorbent from *possotia (Vitex negundo)* leaf, *J Anal Sci Technol.*, 8(1), 1-9, 2017.
 43. Anastopoulos, I., Margiotoudis, I., Massas, I., The use of olive tree pruning waste compost to sequester methylene blue dye from aqueous solution, *International Journal of Phytoremediation*, 20(8), 831-838, 2018.
 44. Nakkeeran, E., Selvaraju, N., Biosorption of chromium(VI) in aqueous solutions by chemically

- modified Strychnine tree fruit shell, *International Journal of Phytoremediation*, 19 (12), 1065–1076, 2017.
45. Yusan, S., Investigation of the Kinetic and Thermodynamic Properties of U(VI) Ions onto Raw and Modified Diatomite, *Celal Bayar University Journal of Science (CBU Journal of Science)*, 13 (3), 761-768, 2017.
 46. Sulthana, R., Taqui, S.N., Zameer, F., Syed, U.T., Syed, A.A., Adsorption of ethidium bromide from aqueous solution onto nutraceutical industrial fennel seed spent: kinetics and thermodynamics modeling studies, *International Journal of Phytoremediation*, 20(11), 1075-1086, 2018.
 47. Munagapati, V.S., Wen, J-C., Pan, C-L., Gutha, Y., Wen, J-H., Reddy, G.M., Adsorptive removal of anionic dye (Reactive Black 5) from aqueous solution using chemically modified banana peel powder: kinetic, isotherm, thermodynamic, and reusability studies, *International Journal of Phytoremediation*, 22 (3), 267–278, 2019.
 48. Öztürkcan, S.A., Farklı ortamlarda çok bileşenli tek-kap yöntemi ile mannich reaksiyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
 49. Büyükağa M., Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2033-2044, 2019.
 50. Bayramoğlu, G., Altıntaş, B., Arica, M.Y., Synthesis and characterization of magnetic beads containing aminated fibrous surfaces for removal of Reactive Green 19 dye: kinetics and thermodynamic parameters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (J.Chem.Technol.Biotechnol.)*, 87, 705–713, 2012.
 51. Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by sol meal hull, *Journal of Hazardous Materials (J.Hazard.Mater.)*, 135, 171-179, 2006.
 52. Hashemian, S., Misrhamsi, M., Kinetic and thermodynamic of adsorption of 2–picoline by sawdust from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 2010–2015, 2012.
 53. Etim, U., Umoren, S., Eduok, U., Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution, *Journal of Saudi Chemical Society (J.Saudi Chem.Soc.)*, 20, 67-76, 2016.
 54. Wu, C.H., Yu, C.H., Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1179–1183, 2009.
 55. Kocaman, S., Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption on levulinic acid-modified natural shells, *International Journal of Phytoremediation*, 1-11, 2020.
 56. Wang, Y., Zhu, L., Jiang, H., Hu, F., Shen, X., Application of longan shell as non-conventional low-cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution, *Spectrochimica Acta*, 159, 254–261, 2016.
 57. Kaveeshwar, A.R., Ponnusamy, S.K., Revellame, E.D., Gang, D.D., Zappi, M.E., Subramaniam, R., Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Process Safe Environ.*, 114, 107-122, 2018.
 58. Shahadat, M., Khan, M.Z., Rupani, P.F., Embrandiri, A., Sultana, S., Shaikh, Z., Ali, S.W., Sreekrishnan, T., A critical review on the prospect of polyaniline-grafted biodegradable nanocomposite, *Advances in Colloid and Interface Science (Adv.Colloid Interface Sci.)*, 249, 2-16, 2017.
 59. Pandimurugan, R., Thambidurai, S., Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 1332-1347, 2016.
 60. Theydan, S.K., Ahmed, M.J., Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (J.Anal.Appl.Pyrolysis)*, 97, 116-122, 2012.
 61. Bhatnagar, A., Vilar, V.J., Botelho, C.M., Boaventura, R.A., Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature, *Advances in Colloid and Interface Science*, 160 (1-2), 1-15, 2010.
 62. Ammendola, P., Raganati, F., Chirone, R., CO₂ adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: thermodynamics and kinetics. *Chem Eng J.* 322:302–313, 2017.
 63. Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials (J.Hazard.Mater.)*, 141 (1), 77-85, 2007.
 64. Gupta, V.K., Pathania, D., Kothiyal, N., Sharma, G., Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water, *Journal of Molecular Liquids (J.Mol.Liq.)*, 190, 139-145, 2014.
 65. Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Golbaz, F., Golikand, A.N., Moradi, O., Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, *Journal of Molecular Liquids (J.Mol.Liq.)*, 218, 494-498, 2016.
 66. Ferrero, F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials (J.Hazard.Mater.)*, 142 (1-2), 144-152, 2007.
 67. Kılıç M., Çepelioğullar Ö., Özsin G., Uzun B., Pütün A.E., Evaluation of field debris of chickpea husk as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (4), 717-726, 2014.
 68. Annadurai, G., Juang, R.S. ve Lee, D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from

- aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials (J.Hazard.Mater.)*, 92 (3), 263-274, 2002.
- 69.** Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E., Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 249 (1), 267-272, 2009.
- 70.** El-Sayed, G.O., Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, *Desalination*, 272 (1-3), 225-232, 2011.

