

FISTIK KABUĞU İLE SULARDAN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNİN ATIK YÖNETİMİ YAKLAŞIMIYLA İNCELENMESİ

Hakan ÇELEBİ *^{ID}
Şevket TULUN *^{ID}
İsmail ŞİMŞEK *^{ID}
Tolga BAHADIR *^{ID}
İsmail BİLİCAN **^{ID}

Alınma:13.03.2024; düzeltme:18.04.2024; kabul: 18.04.2024

Öz: Boyar maddelerin kullanımının yaygınlaşması, özellikle tekstil endüstrisinin gelişmesi su kirliliğinin en önemli nedenlerinden bir olan boya kirliliğini oluşturmaktadır. Günümüzde metilen mavisi (MM), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boya maddesidir. Bu çalışmada, atık olarak kabul edilen ham yer fıstığı kabuğunun (YFK) adsorbent olarak kullanılarak metilen mavisinin (MM) giderim şartları incelenmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan alınan YFK adsorbentinin farklı dozlarda (0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5 g), işletme sürelerinde (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 dk), pH değerlerinde (2, 4, 6, 8, 10, 12) ve sıcaklıklarında (20, 25, 30, 35, 40 °C) giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, en uygun adsorpsiyon şartları: YFK miktarı 0,5 g, işletme süresi 15 dakika, pH 4, sıcaklık 20 °C olarak bulunmuştur. İzoterm modellerinin korelasyon değerleri incelendiğinde en yüksek korelasyon değeri Langmuir izotermine ($R^2=0,9999$) olduğu belirlenmiştir. Gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması YFK'nın yüzeyinde tek bir tabaka halinde MM tutulduğu sonucuna varılmıştır. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılan YFK'nın yeşil atık yönetimi yaklaşımı ile boya madde giderimi için uygun bir adsorbent olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen mavisi, Yer fıstığı kabuğu, Yeşil teknoloji

Investigation of Methylene Blue Removal from Water by Peanut Shell with a Waste Management Approach

Abstract: The widespread use of dyestuffs, especially the development of the textile industry, creates dye pollution, which is one of the most important causes of water pollution. Today, methylene blue (MB) is the dyestuff widely used in the textile industry. In this study, the removal conditions of MM were examined by using raw peanut shell (PS), which is considered as waste, as an adsorbent. PS adsorbent taken without any treatment was used in different doses (0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5 g) and operating times (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 min). The effects of pH values (2, 4, 6, 8, 10, and 12) and temperatures (20, 25, 30, 35, 40 °C) on the removal efficiency were investigated. In the studies conducted, the most suitable adsorption conditions were found to be: PS amount 0.5 g, operating time 15 minutes, pH 4, temperature 20 °C. When the correlation values of the isotherm models were examined, it was determined that the highest correlation value was the Langmuir isotherm ($R^2=0,9999$). It was concluded that the realized adsorption mechanism retained MB in a single layer on the surface of the PS. It has been determined that PS used without any treatment can be used as a suitable adsorbent for dye removal with a green waste management approach.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Peanut shell, Green technology

* Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

** Aksaray Üniversitesi Teknik Meslek Yüksek Okulu Elektronik ve Otomasyon Bölümü

İletişim Yazarı: Hakan Çelebi (hakancelebi@aksaray.edu.tr)

1. GİRİŞ

İnsanların yaşam faaliyetleri sonucu oluşan atıksuların %80' den fazlası herhangi bir arıtım yapılmadan alıcı ortamlara boşaltılmaktadır. Bunun sonucu olarak dünya çapında hastalıkların %80'i ve çocuk ölümlerinin %50'si standartların altındaki su kalitesinden kaynaklanmaktadır (Lin ve diğ., 2022). Endüstriyel atıksularda genelde organik kirletici bileşikler %70, ağır metal gibi toksik bileşikler %30 oranlarında bulunur (Pamukoglu ve Kargı, 2007; Pamukoglu ve Kargı, 2006). Endüstriyel atıksularda birincil kirletici olarak boyar maddeler gelmektedir (Abdullah ve diğ., 2024). Farklı endüstrilerde çeşitli türlerde boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden çıkan atıksular uygun arıtım yapılmadan çevreye salınan büyük miktarda sentetik ve zararlı boyalar içermektedir (Agarwal ve diğ., 2016). Özellikle boya ile kirlenmiş sular, anaerobik koşullar altında kanserojen aminlerin ortaya çıkma olasılığını ifade ederken, bazı boyaların koyu rengi deniz canlılarını olumsuz yönlerden etkilemektedir (El-Kousy ve diğ., 2020). Endüstriyel atıksu oluşturmaya katkısı en fazla olan endüstri, tekstil endüstrisi olduğu yapılan istatistiksel çalışmalar ile belirlenmiştir (Bryan ve diğ., 2022). Tekstil endüstrisi dünya çapında en önemli endüstriyel sektörlerden biridir. Bununla birlikte, tekstil atıksuları genellikle kuvvetli renklidir ve yüksek tuzluluk, sıcaklık, değişken pH ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı sergiler. Ticari olarak 100.000'den fazla boya çeşidi bulunmaktadır. Dünya çapında yılda yaklaşık 700.000–1.000.000 ton boya üretilmektedir (Wang ve diğ., 2017). Pamuk, ahşap ve ipek renklendirmesinde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi (MM), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyar maddedir (Pamukoglu ve diğ., 2022; Budnyak ve diğ., 2018). MM düzlemsel yapıda olması, çok düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkilere neden olacak şekilde çözeltilerde kolaylıkla toplanmasını ve yüksek oranda çözünür olmasını sağlar. Yüksek dozlarda MM'ye maruz kalınması durumunda başta nefes darlığı, gözlerde yanmaya, kusmaya, mide bulantısına yol açabilir. Bu yüzden; bu boya atıklarının arıtılması çok önemlidir (Liu ve diğ., 2018). Atıksuların arıtılması için filtrasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtma, pıhtılaştırma, flokülasyon, ters ozmoz ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Vakili ve diğ., 2023). Kullanılan bu yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler, maliyetin yüksek olması ve fazla miktarda arıtma çamuru oluşturması nedeniyle boya atıksularının arıtımında uygun olmayan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon tüm boya atıksularının arıtımında kullanılabilse de, basınç değerlerinin korunması için yüksek enerji ihtiyacı ve membranların kirlenmesine bağlı olarak sık değiştirilmesi gibi nedenler bu yöntemin daha az kullanılmasına katkı sağlar. Boyaların biyolojik olarak düşük parçalanabilirliği, geleneksel biyolojik atıksu arıtma prosesini, boya içeren atıksuyun arıtılmasında verimsiz hale getirir. Bu nedenle, nispeten ucuz ve kullanımı kolay, etkili, su bazlı bir boya giderme işleminin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Manna ve diğ., 2017). Boyaların renkli sudan adsorpsiyonu çok yönlü, ucuz, çevre dostu ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Molekül veya iyonların karbonik maddeler üzerine adsorpsiyonu, düşük maliyet ve yüksek giderim etkinliği sunduğundan umut verici bir yaklaşımdır (Siddiqui ve diğ., 2018).

Vedula ve Yadav (2022) yapmış oldukları çalışmada atıksulardan MM boya giderimi için lignin kullanmışlardır. Çalışma sonunda %95 giderim verimleri elde edtiklerini raporlamışlardır. Boyayla kirlenmiş sulu çözeltileri arıtmak için tarımsal endüstriyel atıkların kullanılmasıyla düşük maliyetli, verimli ve çevre dostu bir süreç geliştirmeyi amaçlayan bir başka çalışmada, hurma çekirdeğinin atık sularından bazik mor 3 (BV3) ve bazik kırmızı 2'yi (BR2) adsorbe etme yeteneği kinetiği araştırılmıştır. 15 dakika gibi kısa bir işletme süresi sonunda her iki boya içinde %76'nın üstünde giderim verimleri sağlamışlardır (Wakkel ve diğ., 2019). Youcef ve diğ., (2019) Cezayir' de bulunan sedimanterin MM gideriminin de temas süresinin, karıştırma hızının etkisini incelemek için kinetik deneyler yapmışlardır. 5 dakika işletme süresi sonunda %97 giderim verimi elde etmişlerdir. Farklı yöntemler kullanılarak MM giderim çalışması literatür taramalarında fazlaca görülmüş olmasına rağmen fıstık kabuğunun hem atık olarak

nitelendirilmesi hem de lignoselülozik yapısına bağlı olarak doğal bir aromatik polimer yapıda olması yenilikçi bir adsorbent olarak MM giderim çalışmalarında atık yönetimi kapsamında incelenmediği belirlenmiştir. Özellikle sıfır atık kapsamında yapılan atık yönetim çalışmaları açısından YFK kullanılması sürdürülebilirlik sağlayacaktır. Bu çalışmamızda, ham fıstık kabuğu (YFK) ile sentetik olarak hazırlanan MM atıksuyunun adsorpsiyon prosesinde işletme süresi, adsorbent miktarı, sıcaklık, pH parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Kinetik ve izoterm çalışmaları yapılarak adsorpsiyon mekanizması açıklanmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler, Kimyasallar ve Analizler

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan YFK Türkiye'nin Akdeniz bölgesindeki Osmaniye İlinde yetişen ham formdaki yer fıstıklarının kullanılması sonucu elde edilen dış kabukları kapsamaktadır. YFK, öğütücüde (Arnica, GH21520) parçalanmış, parçacıklar bir dizi elekten elenmiş ve bu çalışmada sadece 212 µm gözenek çapından geçen kısım kullanılmıştır. YFK distile su ile 3 kez yıkanarak içerisinde bulunan yabancı maddelerden dolayı ortaya çıkabilecek muhtemel etkiler önlenmiştir. Daha sonra etüvde (Memmert, UNB-400) 105 °C sıcaklıkta 3 saat kurutulmuştur. Kurutulan YFK ağzı kapaklı plastik saklama kaplarında deneysel çalışmalar yapılabilecek kadar muhafaza edilmiştir (Şekil 1).

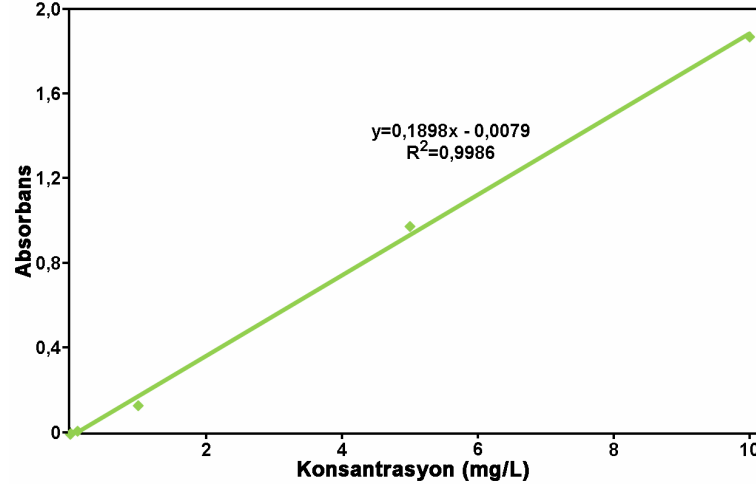


Şekil 1:
YFK adsorbentinin hazırlanma süreci

YFK numunelerin kompozisyonları EDS ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, her numune Au/Pd (Auto, Ted Pella Inc.) ile kaplanarak enerji dağıtıcı bir X-ışını kullanan bir spektroskopi sistemine sahip bir taramalı elektron mikroskobuna (SEM, Fei Quanta FEG 250, toplama gerilimi: 5 kV) yerleştirilmiştir. Numunenin yüzeyini görüntülemek ve içindeki kimyasal bileşimleri değerlendirmek için spektroskopi (EDS, Octane Pro, EDAX, AMETEK, Inc.: 20kV) kullanılmıştır. Adsorbent içerisinde ilgilenilen özellikli fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Thermo Scientific-Nicolet iS20) cihazı ile analiz edilmiştir. Adsorbentin alt spektrumları, 4000 cm⁻¹'den 500 cm⁻¹'e kadar 4 cm⁻¹ spektral çözünürlük seviyesinde 32 taramanın birikmesiyle belirlenmiştir.

Boyar madde olarak Metilen mavisi (MM), Sigma-Aldrich'ten %99 saflıkta olacak şekilde temin edilmiştir. C₁₆H₁₈ClN₃S kimyasal bileşiği kullanılarak stok MM (1000 mg/L) çözeltisi

hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltisinden 0,01, 0,1, 1, 5, 10 mg/L olacak şekilde çözeltiler hazırlanarak UV-Vis Spektrofotometresi (Shimadzu UV-VIS 1280) ile 664 nm dalga boyunda adsorbent değerine karşın konsantrasyon grafiği oluşturmuştur (Şekil 2) Elde edilen grafikten doğru denklemi ekle edilmiş ve giderim verimleri bu denklemden hesaplanmıştır.



Şekil 2:

Ara stok çözeltileriyle hazırlanan absorbans-konsantrasyon grafiği

DeneySEL çalışmada 10 mg/L konsantrasyona sahip MM kullanılmıştır ve giderim verim hesaplamaları bu değer üzerinden aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_c)}{100} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_c) \times V}{m} \quad (2)$$

Burada, C_0 (mg/L) = Başlangıç MM konsantrasyonu, C_c (mg/L) = Adsorpsiyon sonrası MM konsantrasyonu, q (mg/g) = Adsorpsiyon kapasitesi, V (L) = Hacim, m (g) = Adsorbent ağırlığı. Adsorpsiyon sürecinde optimum deneysel koşullar belirlendikten sonra elde edilen sonuçlara göre izoterm ve kinetik model değerlendirmeleri yapılmıştır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri ile Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, intrapartikül difüzyon ve Evolvich gibi kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu izoterm ve kinetik modeller Bahadır ve diğ., (2023) yaptığı çalışmada belirttikleri denklem ve eşitlikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir çözeltinin pH değeri, 0,1 M NaOH veya 0,1 M HNO₃ ilave edilerek istenilen değerlere ayarlanmıştır. Reaktif çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasal bileşikler analitik saflıktadır.

2.2. Deneysel Yöntemler

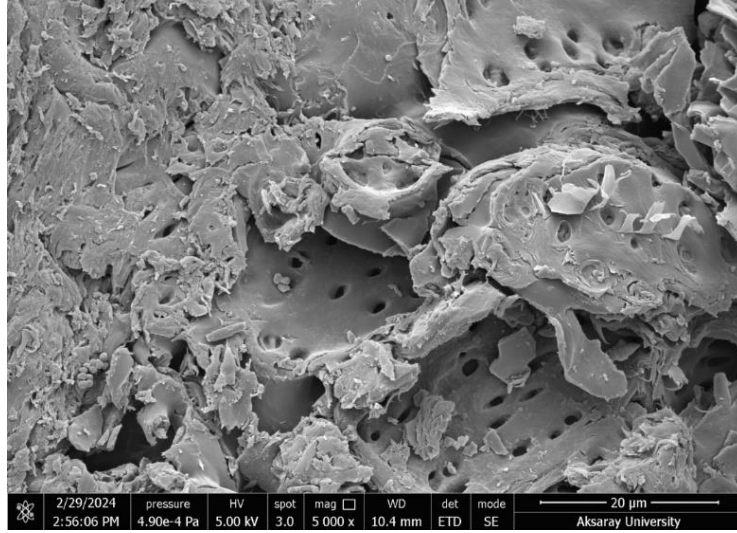
İşletme süresinin (5 dakikadan 150 dakikaya kadar), YFK dozunun (0,1, 0,5, 1, 2, 3 ve 5 g), sıcaklığın (20 °C'den 40 °C'ye) ve çözeltinin pH'sı (2, 4, 6, 8, 10 ve 12) olmak üzere kesikli adsorpsiyon deneyleri dört ayrı bölümde gerçekleştirilmiştir. Deneysel adsorpsiyon çalışmaları 250 mL'lik Erlenmeyer şişeleri içerisinde kesikli şekilde yapılmıştır. Belirlenen koşullarda alınana su örnekleri 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir (Beckman Coulter Allegra X-12R). Daha sonra 664 nm dalga boyu ayarında spektrofotometre cihazı kullanılarak süpernatant analizi

yapılmıştır. Deneyler 3 tekrarlı ortalama değerler olarak verilmiştir. Çalışmada standart hatanın 0,01'den büyük olduğu durumlarda hataları kontrol etmek amacıyla testler tekrarlanmıştır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

3.1. YFK Karakterizasyonu

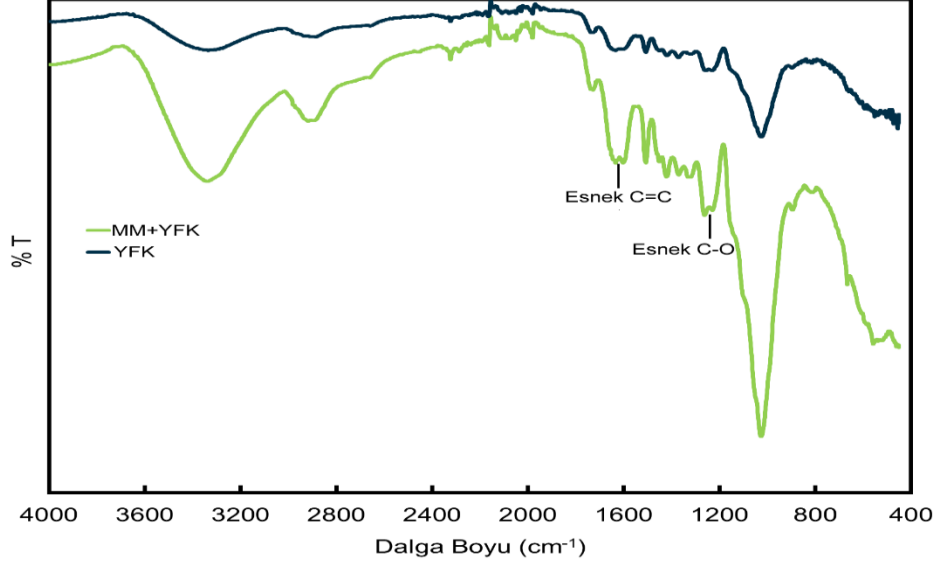
YFK yüzey morfolojik yapılarını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Şekil 3'te YFK adsorpsiyon deneyleri öncesindeki görüntüleri verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi farklı büyütme oranlarında görüntülenmiş YFK'nın yüzeyinin küçük boyutlarda gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Parçalanmış yapılar kristal yapılardan daha çoktur. Bu yapılar başta boyar maddeler olmak üzere farklı kirleticilere tutulumuna imkân sağlar. Ayrıca YFK'nın elementel bileşimleri incelendiğinde, C (%47,09) ve O (%42,4) en çok bulunan elementler olarak belirlenmiştir.



Şekil 3:
YFK'nın SEM görüntüsü

Adsorbent olarak kullanılan YFK'nın bağ türlerini, yapılarını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek ve aynı zamanda MM adsorpsiyonundan sorumlu grupları tespit etmek amacıyla FTIR analizinden yararlanılmıştır. FTIR analizleri, fonksiyonel grupları adsorpsiyondan önce (YFK'nın ham formu) ve adsorpsiyondan sonra (YFK+MM) tanımlamak için gerçekleştirildi ve Şekil 3'te FTIR spektrumları gösterilmiştir. Organik bazlı YFK gibi adsorbentler tipik olarak, farklı tepe konumlarının tanımlandığı $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, spesifik bükülme ve esneme titreşimleri sergilemektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında numunelerin benzerliğini açıklamak için parmak izi bölgesi olarak bilinen $1500-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi değerlendirilmektedir. Lignoselülozik (selüloz, hemiselüloz ve lignin varlığı) bir yapıya sahip olan YFK'nın, oldukça karmaşık bir pik dağılımı gösterdiği iyi bilinmektedir. YFK, karboksil, karbonil, hidroksil ve amino gruplarını içeren özellikli gruplarla karakterize edilmektedir. Şekil 4'ten, adsorpsiyon öncesi YFK'nın 3337 , 1633 , 1225 ve 1025 cm^{-1} gibi karakteristik piklere sahip olduğu görülmektedir. 3337 cm^{-1} piki O-H ve N-H gerilmesine, 1633 cm^{-1} C=C germe ve N-H bükülmesine, 1225 cm^{-1} C-O, C-N gerilmesi ve C=C bükülmesine, 1025 cm^{-1} C-N germe ve C=C bükülmesine işaret etmektedir. Adsorpsiyon sonrası MM+YFK için FTIR dağılımları 3341 , 1634 , 1507 , 1263 ve 1026 cm^{-1} spesifik pikleri tespit edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi numunede olduğu gibi benzer pik dağılımları ve fonksiyonel gruplar MM+YFK için de gözlenmiştir. MM+YFK numunesinde bazı pik dağılımlarında gerçekleşen genişleme, kaybolma, esneme gibi değişimler

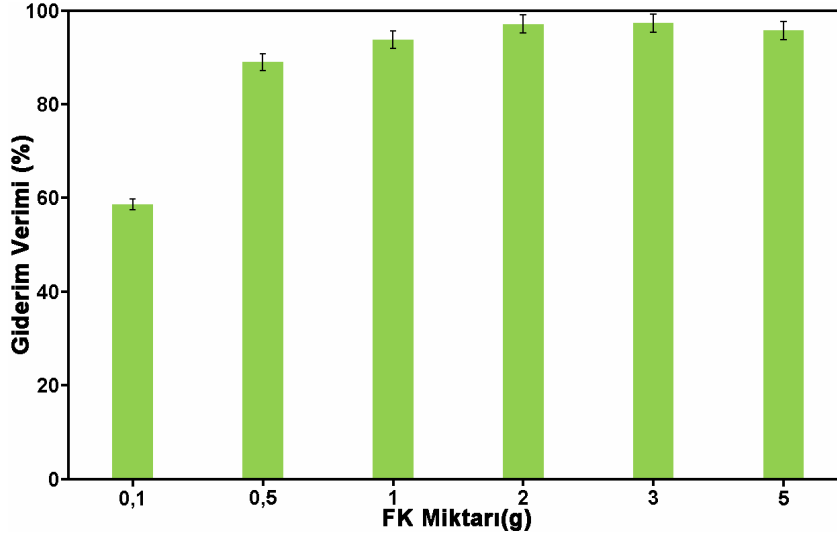
MM'in YFK yüzeyine tutunduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 4'te görüldüğü gibi YFK'nın esnek FTIR spektrum bağları kolayca ayrılarak MM ile hızlı tutunum göstermektedir.



Şekil 4:
YFK'nın FTIR spektrumları

3.2. YFK Miktarının Giderim Verimine Etkisi

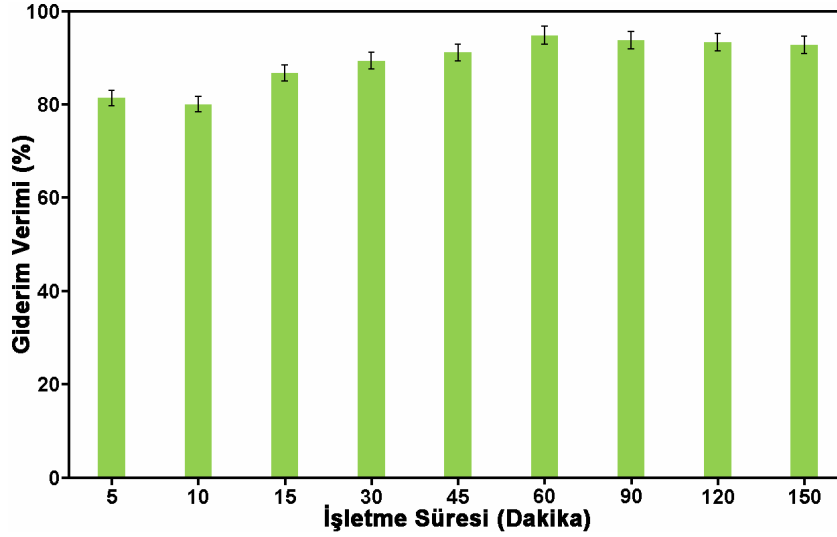
Adsorbent miktarının giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek için 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5 g YFK kullanılmıştır. YFK miktarının fizibil giderim verimi elde edilmesi için en uygun miktarın belirlenmesi önemlidir. 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C'de, 120 dakika işletme süresinde gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon şartları altında YFK miktarındaki değişime bağlı olarak giderim verimleri Şekil 5'te verilmiştir. 10 mg/L MM başlangıç konsantrasyonunda YFK miktarına bağlı olarak giderim verimleri incelendiğinde 0,1 g FK'de %58,7 giderim verimleri elde edilmiştir. YFK miktarı daha da artırıldığında giderim verimleri en fazla %97,3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum 0,5 g YFK miktarından sonraki artışların giderim verimine etkisinin fazla olmadığını göstermiştir. En uygun YFK miktarı 0,5 g olarak kabul edilmiştir. Atık biyokütleden elde edilen aktif karbonlar kullanılarak MM mavisi gideriminin yapıldığı bir diğer çalışmada aktif karbon miktarının artmasının giderim verimine fazla etki etmediği ve uygun adsorbent dozlarının düşük seçildiği belirtilmiştir (Özüsoy, 2022). Her ne kadar adsorbent miktarı ile adsorpsiyon arasında bir doğru orantı olduğu düşünülse de elde edilen bu sonuçlar literatürdeki çalışmalara uygunluk göstermektedir.



Şekil 5:
YFK miktarının giderim verimine etkisi

3.3. İşletme Süresinin Giderim Verimine Etkisi

İşletme süresi, YFK ile MM' nin aynı ortamda kalma zamanın giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla çalışılmıştır. Temas süresinin etkisi, 25 °C' de sabit YFK konsantrasyonunda (0,5 g) 10 mg/L MM çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 6' da işletme süresinin giderim verimlerine etkisi gösterilmiştir.



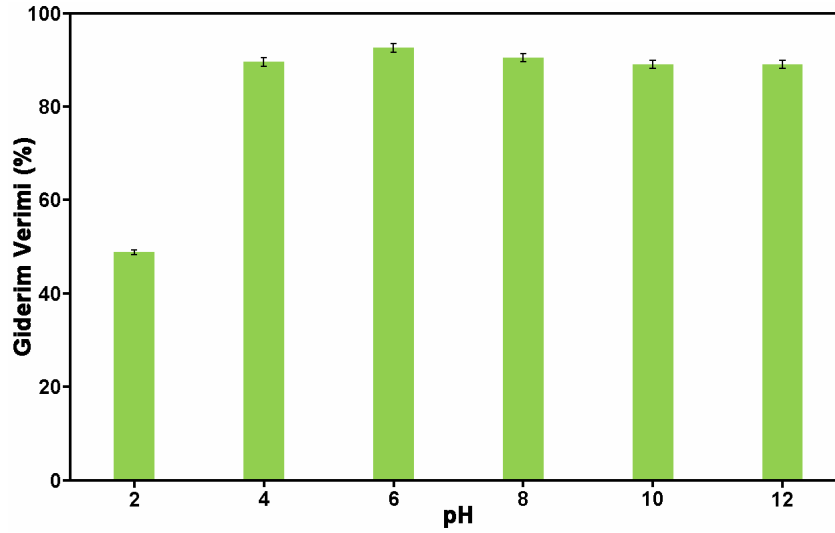
Şekil 6:
İşletme süresinin giderim verimine etkisi

İşletme süresinin ilk periyodunda giderim hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve YFK'nın esnek bağları çabuk bir şekilde kopmuş ve MM ile bağ oluşturmuştur. Bu sebeple ilk 15 dakikalık işletme süresi sonunda %86,7'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. 60 dakika sonunda adsorbsiyon çalışması dengeye ulaşarak %94,8 giderim verimi sağlanmıştır. Daha uzun işletme süresi sonunda giderim veriminde çok düşük azalmalar gözlenmiştir. İşletme süresinin ekonomik

faktörlere etkisi dikkate alındığında en uygun işletme süresi 15 dakika olarak belirlenmiş olup bu işletme süresinde giderim verimi %86,7 olarak tespit edilmiştir. Bilgin ve Tulun (2015) da yaptığı çalışmada temas süresinin ilk periyotlarında giderim verimlerinin hızlı gerçekleştiğini daha sonraki sürelerde temas süresinin artması ile giderim verimlerinin azaldığını bildirmişlerdir. Özellikle esnek bağlara sahip adsorbentlerin kullanıldığı çalışmalarda ilk işletme sürelerinde giderim verimleri yüksek olduğu ifade edilmiştir.

3.4. pH Giderim Verimine Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin pH değerleri kullanılan adsorbent ile adsorbat arasında meydana gelecek tepkimelere etki etmesinden dolayı önemli bir parametredir. Bu nedenle 2-12 gibi geniş bir pH aralığında çalışılmıştır. YFK'nın MM giderim verimi üzerindeki etkisi Şekil 7'de verilmiştir.

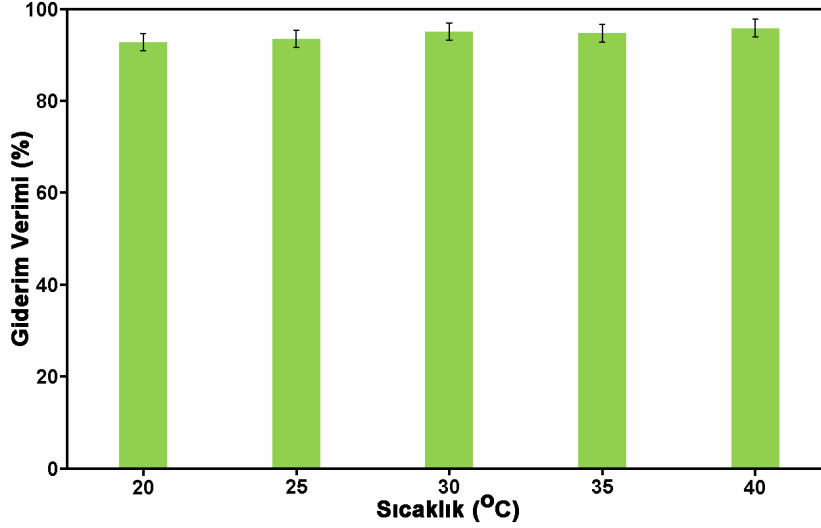


Şekil 7:
pH giderim verimine etkisi

pH 2'den pH 4'e çıktığında giderim verimi hızlı bir şekilde artmıştır. pH 2'de giderim verimi %48,8 iken pH 4'e çıktığında giderim verimi %92,5 olarak belirlenmiştir. pH 4'te giderim verimindeki bu artış YFK ile MM arasında fonksiyonel gruplar arasında çekim kuvvetinin artmasından dolayıdır. Ayrıca, pH değerinin zayıf asit olduğu koşullarda YFK'nin yüzeyi, -OH ve -NH₂ gibi fonksiyonel grupların protonlanmasından dolayı muhtemelen pozitif yük kazanmaktadır. Bu pozitif yük, yoğun bağlanma bölgeleri oluşturabilmektedir ve MM molekülleri ile daha kolay tutunma sağlanmaktadır. Şekil 7'de görüldüğü üzere en uygun pH değeri 4 olarak kabul edilmiştir. MM'nin katyonik bir boya olması asit değerlerden bazik değerlere doğru adsorpsiyon veriminin artmasına neden olmuştur. Çözeltinin pH değerinin daha da yükseltilmesi elektrostatik çekim gücüne daha fazla etki etmediğinin bir göstergesidir. Bayar (2018) MM'nin doğal kil ile adsorpsiyonu araştırdığı çalışmasında, asidik pH değerlerinde adsorbentin çevresi H₃O⁺ iyonlarıyla çevrilmiş olacağını, adsorbentin yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklü olacağını belirtmiştir. Bu durumun H₃O⁺ iyonları, elektrostatik itmeden dolayı aynı yüke sahip MM katyonlarının adsorbent yüzeyine yaklaşmasını engellediğini, MM'nin adsorpsiyon veriminin asidik pH değerlerinde düşük olacağını, pH arttıkça giderim veriminin artacağını yapmış olduğu çalışmada belirtmiştir.

3.5. Sıcaklığın Giderim Verimine Etkisi

Sıcaklık moleküllerin hareketliliğine ve bağlanma hızlarına etki eden bir faktördür. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini belirlemek için 20 °C'den 40 °C'ye değişen sıcaklık aralıkları incelenmiştir. Şekil 8'de sıcaklığın giderim verimi üzerine etkileri gösterilmiştir.

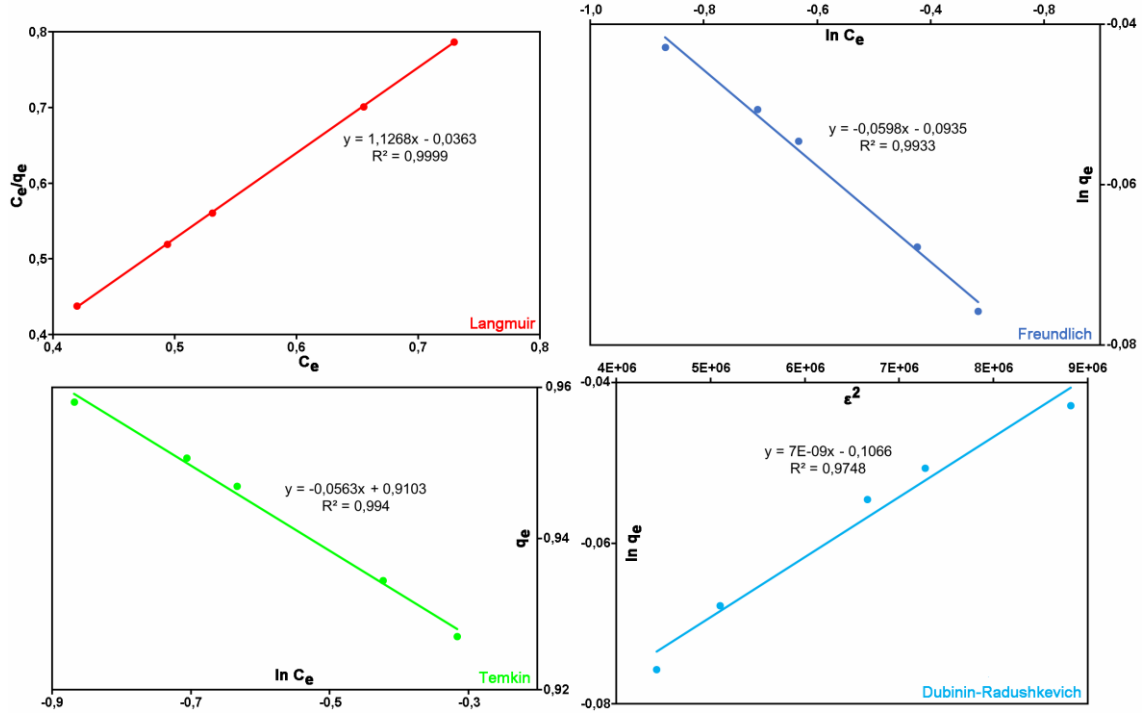


Şekil 8:
Sıcaklığın giderim verimine etkisi

Şekil 8'e göre, sıcaklığın artması MM giderim veriminde azda olsa artışlara neden olmuştur. Bu durum sıcaklığın MM ile YFK moleküllerin çekim kuvvetine etkisinden kaynaklanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla MM giderim verimi minimum düzeyde artar ancak bu artış çok önemli değildir. Literatüre göre sadece %4'lük bir değişiklik söz konusudur (Biswas ve diğ., 2019). Buna dayanarak YFK'nın 20 °C oda sıcaklığında adsorbent olarak kullanılmasının avantajlı olduğu sonucuna varılabilir. Literatürde elde edilen birçok araştırma sonucu bu çalışma ile uyumludur (Burk ve diğ., 2020; Dang ve diğ., 2021; Gómez Aguilar ve diğ., 2020; Bahadır ve diğ., 2023). Şekil 8'de en uygun sıcaklık 20 °C olarak kabul edilmiştir. Bu sıcaklıkta MM giderim verimi %91,71'dir. Türkyılmaz, (2018) da MM adsorpsiyon ve kinetiği ile yaptığı çalışmada, sıcaklığın artması ile beraber düşük sıcaklıkta daha hareketsiz olan ve hacimce büyük MM moleküllerinin hareketliliğinde artma olduğunu bildirmiş ve yüksek sıcaklıklarda giderim veriminin arttığı sonucuna varmıştır. MM giderim verimliliği, sıcaklık değişiminde hafif bir artış göstermiştir. Bu artışın MM'in YFK yüzeyindeki hızlı tutunmasına ve difüzyonuna bağlanabilir (Yadav ve Dasgupta 2022). Silva ve diğ. (2020), hedef boyar madde ile adsorbent yüzey arasındaki bağların zayıflamasının daha yüksek sıcaklıklarla bağlantılı olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada da benzer bulgular elde edilmiştir. Sonuç olarak sıcaklığın termodinamik ve reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi doğrusal olmayan değişken (pozitif-negatif) bir etkiye sahip olabilir. Ancak bazı araştırmacılar sıcaklığın etkisinin adsorbent dozu, pH ve temas süresi gibi parametrelerin etkisinden daha küçük olduğunu ileri sürmektedir (Muntean ve diğ., 2023). Bununla birlikte, sıcaklık artışının kirleticinin adsorpsiyonu üzerinde çok ihmal edilebilir bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde bu konunun diğer adsorbentler için de bildirildiği söylenebilir. Kirlilik giderme verimliliği ile sıcaklık arasındaki bu ilişkinin nedeni henüz açık değildir. Kesin nedeni belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır ancak adsorpsiyon kapasitesindeki veya kinetik aktivitedeki artış olası bir neden olarak gösterilebilir (Çelebi ve diğ., 2024; Silva ve diğ. 2020).

3.6. İzoterm ve Kinetik Modellerin Değerlendirmesi

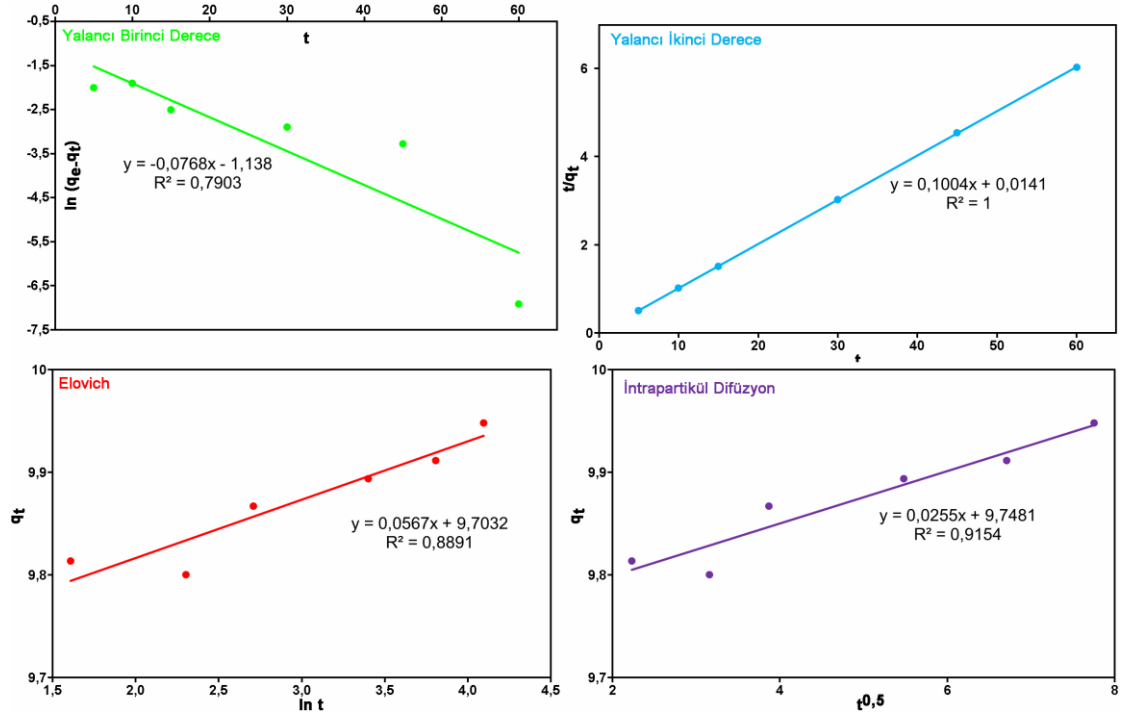
Sabit sıcaklıkta adsorpsiyon davranışlarını belirlemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm modellerinin uygunluğuna korelasyon katsayıları (R^2) değerleri karşılaştırılarak karar verilmiştir (Şekil 9). Bu çalışmada YFK'nın MM adsorpsiyonu işlemi sonucunda elde edilen C_e (mg/L) ve q (mg/g) değerleri kullanılarak izoterm modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.



Şekil 9:
YFK ile MM adsorpsiyonunun izoterm grafikleri

İncelenen izoterm modellerinin korelasyon değerleri dikkate alındığında en yüksek korelasyon değerinin Langmuir izotermine ($R^2= 0,9999$) ait olduğu belirlenmiştir. Langmuir modeli, MM adsorpsiyonunun homojen yüzeylerde meydana geldiğini göstermektedir. YFK gibi karbonlu yapıdaki adsorbentlerle boya adsorpsiyonu temel olarak gözenekli yapıya ve kimyasına bağlıdır (Seven, 2023). SEM görüntüleri de incelendiğinde YFK'nın kabuğunun homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda Langmuir izotermine daha uygun olmasını açıklayacak bir yaklaşımdır. MM yüzeyde ince bir tabaka halinde homojen olarak tutunmuştur. Mevcut R^2 değerlerine göre, sıralama Langmuir>Temkin>Freundlich>Dubinin-Radushkevich şeklindedir. Elde edilen izoterm ve kinetik parametrelerine ait spesifik değerler, R^2 ve matematiksel denklemler Tablo 1'de listelenmiştir (Ho ve McKay, 1999; Hall ve diğ., 1966; Dubinin ve Radushkevich, 1947; Temkin ve Pyzhev, 1940; Langmuir 1916; Freundlich, 1906). Ayırma faktörü (R_L), adsorpsiyon işleminin uygunluğunu belirler; burada $0 < R_L < 1,0$ olumlu adsorpsiyonu belirtir, $R_L > 1$ olumsuz adsorpsiyonu temsil eder, $R_L = 1$ doğrusal adsorpsiyonu belirtir ve $R_L = 0$ tersinmez adsorpsiyonu belirtir (Munagapati ve diğ., 2022). Bu çalışmada Tablo 1'e göre R_L 'nin 0-1 aralığında 0,032 değerine sahip olduğu bulundu ve bu durum ise MM'in YFK üzerine adsorpsiyonunun olumlu doğasını doğrular niteliktedir. Pozitif/olumlu adsorpsiyon durumu MM moleküllerinin hızlı bir şekilde YFK yüzeyine tutunma isteğine ya da YFK'nın fonksiyonel gruplarına atfedilebilir. Belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m , 20 °C'de, 15 dakika temas süresi ve 10 mg/L'lik başlangıç MM konsantrasyonu ile 0,887 mg/g olarak

hesaplanmıştır. Freundlich modeli, tersinir ve heterojen bir yüzeyde meydana gelen adsorpsiyonu açıklamaktadır. R^2 değerlerine göre Freundlich, Langmuir'den sonra en iyi izotermdir. n değeri; burada $n>1$ fiziksel, $n<1$ kimyasal ve $n=1$ doğrusal adsorpsiyonu temsil etmektedir (Khalid ve diğ., 2021). Şekil 10 ve Tablo 1'de gösterildiği gibi, MM için n sabiti 16,72 ile 1'den büyük bulunmuştur, bu da MM'in YFK üzerinde fiziksel adsorpsiyona eğilim gösterdiğini açıklamaktadır. Ayrıca, Freundlich izotermindeki $1/n$ katsayısı adsorpsiyon davranışının derecesini ve tipini sağlar. Genel olarak $1/n=0$ olduğunda geri dönüşsüz bir süreç, $0<1/n<1$ pozitif/olumlu bir süreç ve $1/n>1$ ise negatif bir süreci tanımlamaktadır (Amin ve diğ., 2022). Bu çalışmada optimum koşullar altında $1/n$ katsayısı 0,059 değeri ile $0<1/n<1$ aralığında olup, bu durum YFK yüzeyine MM adsorpsiyonunun hızlı ve pratik bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Temkin ve D-R modellerine göre izoterm sabitlerindeki değişimler, MM için toplam yüzey adsorpsiyon enerjisinin etkilendiğini göstermektedir (Khan ve diğ., 2022). Bu, MM'in YFK ile adsorpsiyon davranışının fiziksel olabileceğini açıklamaktadır. Seçilen izoterm modellerinde R^2 değerlerine göre YFK yüzeyi MM arasında homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğu söylenebilir. Sürecin tutunma hızını ve mekanizmasını tespit etmek için, yalancı birinci dereceden (YBD), yalancı ikinci dereceden (YİD), Elovich ve Intraparticle Difüzyon (ID) kinetik modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin tam olarak anlaşılması için etkin adsorbat-adsorbent madde temas süresi belirlenebilir ve adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun basamağına göre belirlendiği de anlaşılabilir (Aydemir, 2023). Şekil 9'da kinetik denklemlerine göre elde edilen model grafikleri gösterilmiştir. MM boyasının YFK üzerine adsorpsiyonunun YİD modele uyduğunu yansıtır çünkü YİD hesaplanan R^2 değeri uygulanan diğer modellerden daha yüksektir.



Şekil 9:
YFK ile MM adsorpsiyonunun kinetik grafikleri

Tablo 1. YFK ile MM arasındaki izoterm ve kinetik katsayılar

Modeller	Denklemler	Katsayılar	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}$	q_m (mg/g)	0,887
		K_L (L/mg)	31,04
		R_L	0,032
		R^2	0,9999
Freundlich	$q_e = K_F \sqrt[n]{C_e}$	K_F (L/mg)	1,098
		n	16,72
		$1/n$	0,059
		R^2	0,9933
Temkin	$q_e = q_m \ln(K_T C_e)$	K_T	0,056
		R^2	0,994
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$	β (mol ² /j ²)	7E-09
		R^2	0,9748
YBD	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t$	k_1 (1/min)	0,077
		R^2	0,7903
YİD	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_w} t$	k_2 (g/mg/min)	0,71
		R^2	1
ID	$q_t = k_d \times t^{0.5}$	k_d	0,026
		R^2	0,9154
Evolich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \text{Int}$	α	2,10E+74
		β	0,057
		R^2	0,8891

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada MM boyasının YFK adsorbenti kullanılarak adsorpsiyon şartları incelenmiştir. YFK'nın yüzey morfolojisi incelendiğinde yüzeyinde gözenekli yapılar belirlenmiştir. Ayrıca YFK'nın bağ türlerinin esnek yapıda olması kirleticiler bağ oluşturması kolaylaştırmıştır. Hem morfolojik özellikleri hem de bağ türleri göz önüne alındığında YFK iyi bir adsorbent olarak kullanılacağı belirlenmiştir. pH, temas süresi, YFK miktarı ve sıcaklık faktörleri incelenerek %92,5'lik giderim veriminin YFK için en uygun adsorpsiyon şartları şu şekildedir: YFK miktarı 0,5 g, işletme süresi 15 dakika, pH 4, sıcaklık 20 °C'dir. Bu koşullara göre musluk suyu ile hazırlanan ve 10 mg/L MM içeriğine sahip çözeltide gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda %82,67'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. MM giderim verimindeki yaklaşık %10'luk düşüşün musluk suyunda bulunan anyon ve kationların etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MM gideriminde en önemli faktörün pH olduğu görülmüştür. Asit değerlerden bazik değerlere doğru çözeltinin pH değerlerinin değiştirilmesi adsorpsiyon veriminin artmasına neden olmuştur. İzoterm modelleri incelendiğinde de, Langmuir için R^2 değerlerinin 1'e daha yakın olduğu görülmüştür. R_L değerleri 0 ile 1 arasında çıktığı için, adsorpsiyon Langmuir izotermine uygunluğu belirlenmiştir ve bu uygunluğa göre YFK'nın yüzeyinde tek bir tabaka halinde MM tutulduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik hız modelleri incelendiğinde adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceye uygun olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça k (hız sabiti) değerlerin de arttığı belirlenmiştir. Sürdürebilir atık yönetimi açısından YFK gibi tarım atıklarının düşük maliyetli, yüksek verimli adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir. YFK'nın oldukça iyi renk giderimi gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (2023-032) tarafından desteklenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Hakan Çelebi: Yazma – inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, İnceleme Metodolojisi, Araştırma, Biçimsel analiz, Şevket Tulun: Yazma – inceleme ve düzenleme, orijinal taslak, Denetim, Metodoloji, Kavramsallaştırma, İsmail Şimşek: Yazma – inceleme ve düzenleme, Araştırma, Biçimsel analiz, Tolga Bahadır: Yazma – inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Araştırma, İsmail Bilican: Yazma – inceleme ve düzenleme, Yazma, Görselleştirme

KAYNAKLAR

1. Abdullah, R., Astira, D., Zulfiani, U., Widyanto, R.A., Hidayat, R.P.A., Sulistiono, O.D., Rahmawati, Z., Gunawan, T., Kusumawati, Y., Othman, H.D.M., Fansuri, H. (2024) Fabrication of composite membrane with microcrystalline cellulose from lignocellulosic biomass as filler on cellulose acetate based membrane for water containing methylene blue treatment, *Bioresource Technology Reports*, 25, 101728. doi:10.1016/j.biteb.2023.101728.
2. Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, K.V., Ghasemi, N., Shahivand, M., Ghasemi, M. (2016) Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 208-218. doi: 10.1016/j.molliq.2016.02.073.
3. Amin, M.T., Alazba, A.A., Shafiq, M. (2022). Ethylenediaminetetraacetate functionalized MgFe layered double hydroxide/biochar composites for highly efficient adsorptive removal of lead ions from aqueous solutions, *PLoS One*, 17, e0265024. doi:/10.1371/journal.pone.0265024
4. Aydemir, Z. (2023). Metilen mavisinin magnetik aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, S.A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
5. Bahadır, T., Gök, G., Çelebi, H., Şimşek, İ., Gök, O. (2023) Seafood wastes as an attractive biosorbent: chitin-based shrimp shells, *Water, Air, & Soil Pollution*, 234, 145, doi: /10.1007/s11270-023-06167-1
6. Bahadır, T., Şimşek, I., Tulun, Ş., Çelebi, H. (2023) Use of different food wastes as green biosorbent: isotherm, kinetic, and thermodynamic studies of Pb²⁺. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 103324-103338. doi: 10.1007/s11356-023-29745-6.
7. Bilgin M. and Tulun, Ş. (2015) Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 29(4), 696-704. doi: 10.1080/13102818.2015.1039059.

8. Biswas, S., Bal, M., Behera, S., Sen, T., Meikap, B. (2019) Process optimization study of Zn²⁺ adsorption on biochar-alginate composite adsorbent by response surface methodology (RSM), *Water*, 11(2), 325. doi:/10.3390/w11020325
9. Bryan, Y.K.M., Chai, V.P., Law, Y.J., Mahmoudi, E. (2022) Graphene oxide-chitosan composite material as adsorbent in removing methylene blue dye from synthetic wastewater, *Materials Today: Proceedings*, 64, 1587-1596. doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.092.
10. Budnyak, M.T., Aminzadeh, S., Pylypchuk, V.I., Sternik, D., Tertykh, A.V., Lindström, E.M., Sevastyanova, O. (2018) Methylene Blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4997-5007. doi: 10.1016/j.jece.2018.07.041.
11. Burk, G.A., Herath, A., Crisler, G.B., Bridges, D., Patel, S., Pittman, C.U., Mlsna, T. (2020). Cadmium and copper removal from aqueous solutions using chitosan-coated gasifier biochar, *Frontiers in Environmental Science*, 8, 541203. doi:/10.3389/fenvs.2020.541203
12. Çelebi, H., Bilican, İ., Şimşek, İ., Bahadır, T., Tulun, Ş. (2024). Sentetik atıksulardan reaktif sarı 145 boyasının uzaklaştırılması: yer fıstığı kabuklarının adsorban olarak değerlendirilmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 12(1), 190-204. doi:10.21923/jesd.1445574
13. Dang, J., Wang, H., Wang, C. (2021). Adsorption of toxic zinc by functionalized lignocellulose derived from waste biomass: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Sustainability*, 13(19), 10673. doi:/10.3390/su131910673
14. Dubinin M.M and Radushkevich L.V. (1947) Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331-337.
15. El-Kousy, M.S., El-Shorbagy, G.H., Abd El-Ghaffar, A.M. (2020), Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123236. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123236.
16. Freundlich H.M.F. (1906) Über die adsorption in lasungen, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 370-385.
17. Gómez Aguilar, D.L., Rodríguez Miranda, J.P., Astudillo Miller, M.X., Maldonado Astudillo, R.I., Esteban Muñoz, J.A. (2020). Removal of Zn (II) in synthetic wastewater using agricultural wastes. *Metals*, 10(11), 1465. doi:/10.3390/met10111465
18. Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966) Pore-and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223. doi: 10.1021/i160018a011.
19. Ho Y.S. and McKay G. (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
20. Khalid, Q., Khan, A., Bhatti, H.N., Sadaf, S., Kausar, A., Alissa, S.A., Alghaith, M.K., Iqbal, M. (2021) Cellulosic biomass biocomposites with polyaniline, polypyrrole and sodium alginate: Insecticide adsorption-desorption, equilibrium and kinetics studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103227. doi:/10.1016/j.arabjc.2021.103227
21. Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A.H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A., Shah, T., Khan, I. (2022) Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation, *Water*, 14(2), 242. doi:/10.3390/w14020242

22. Langmuir I. (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295. doi: 10.1016/S0016-0032(17)90938-X.
23. Lin, L., Yang, H., Xu, X. (2022) Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: a review, *Frontiers in Environmental Science*, 10, 880246. doi: 10.3389/fenvs.2022.880246.
24. Liu, C., Omer, M.A., Ouyang, X. (2018), Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 823-833. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084.
25. Manna, S., Roy, D., Saha, P., Gopakumar, D., Thomas, S. (2017) Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials, *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 346-356. doi: 10.1016/j.psep.2017.03.008.
26. Munagapati, V.S., Wen, H.Y., Wen, J.C., Gollakota, A.R.K., Shu, C.M., Lin, K.Y.A., Wen, J.H. (2022) Adsorption of Reactive Red 195 from aqueous medium using Lotus (*Nelumbo nucifera*) leaf powder chemically modified with dimethylamine: characterization, isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanism assessment. *International Journal of Phytoremediation*, 24(2), 131-144. doi:/10.1080/15226514.2021.1929060
27. Muntean, S.G., Nistor, M.A., Nastas, R., Petuhov, O. (2023) Dyes and heavy metals removal from aqueous solutions using raw and modified diatomite, *Processes*, 11, 2245. doi:/10.3390/pr11082245
28. Özüsoy M. (2022). Atık biyokütleden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, A.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
29. Pamukoglu, M.Y. and Kargi F. (2006) Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper(II) ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS), *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 479-484, doi: /10.1016/j.jhazmat.2006.05.065
30. Pamukoglu, M.Y. and Kargi F. (2007) Effects of operating parameters on kinetics of copper(II) ion biosorption onto pre-treated powdered waste sludge (PWS), *Enzyme and Microbial Technology*, 42(1), 76-82. doi: /10.1016/j.enzmictec.2007.08.004
31. Pamukoglu, M.Y., Kirkan, B., Yoldas, B. (2022) Green synthesis of SiNH₂@FeNP nanocomposite using and removal of methylene blue from aqueous solution: experimental design approach, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-19. doi: /10.1080/03067319.2022.2087516
32. Serkan, B. (2018) Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 264-272. doi: 10.17714/gumusfenbil.344748.
33. Seven, M.F. (2023). Azot yüklü biyokömür/kitosankompozitlerin atık sulardan boyarmadde adsorpsiyonunda kullanımının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
34. Siddiqui, I.S., Rath, G., Chaudhry, A.S. (2018) Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *Journal of Molecular Liquids*, 264, 275-284. doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.065.
35. Silva, C.E. de F., Gama, B.M.V. da, Gonçalves, A.H. da S., Medeiros, J.A., de Souza Abud, A.K. (2020) Basic-dye adsorption in albedo residue: effect of pH, contact time, temperature,

- dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 32, 351–359. doi:/10.1016/j.jksues.2019.04.006
36. Temkin M. and Pyzhev V. (1940) Recent Modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physical Chemistry*, 12, 217-225.
 37. Türkyılmaz, A. (2018) Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 413-424. doi: 10.25092/baunfbed.468681.
 38. Vakili, M., Gholami, F., Zwain, M.H., Wang, W., Mojiri, A., Gholami, Z., Tomas, M., Giwa, S.A., Cagnetta, G. (2023) Treatment of As(III)-contaminated food waste using alkali treatment and its potential applications for methylene blue removal from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104100. doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104100.
 39. Vedula, S.S. and Yadav, D.G. (2022) Wastewater treatment containing methylene blue dye as pollutant using adsorption by chitosan lignin membrane: development of membrane, characterization and kinetics of adsorption, *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 100263. doi: 10.1016/j.jics.2021.100263.
 40. Wakkal, M., Khiari, B., Zagrouba, F. (2019) Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 439-452. doi: 10.1016/j.jtice.2018.12.014.
 41. Wang, N., Hu, Y., Zhang, Z. (2017) Sustainable catalytic properties of silver nanoparticles supported montmorillonite for highly efficient recyclable reduction of methylene blue, *Applied Clay Science*, 150, 47-55. doi: /10.1016/j.clay.2017.08.024.
 42. Yadav, B.S. and Dasgupta, S. (2022) Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. *Inorganic Chemistry Communications*, 137, 109203. doi:/10.1016/j.inoche.2022.109203
 43. Youcef, D.L., Belaroui, S.L., López-Galindo, A. (2019) Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite, *Applied Clay Science*, 179, 105145. doi: /10.1016/j.clay.2019.105145.