



Araştırma Makalesi - Research Article

Mikro Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir (mZVI) Partikülü ile Sulu Çözeltilerden C.I. Vat Green 1 Boyasının Gideriminin İncelenmesi

Investigation of Removal of C.I. Vat Green 1 Dye from Aqueous Solutions by Microscale Zero Valence Iron Particle (mZVI)

Burçin Yıldız^{1*}

Geliş / Received: 16/06/2022

Reviz / Revised: 11/02/2023

Kabul / Accepted: 13/02/2023

ÖZ

Bu çalışma, sulardan C.I. Vat Green 1 boyar maddesinin adsorpsiyonu için mikro ölçekli sıfır değerlikli demirin (mZVI) uygulanabilirliğini göstermektedir. mZVI partikülleri SEM, EDX, BET yüzey alanı analizi ve pH_{zpc} ile karakterize edilmiştir. Analizlerde kullanılan mZVI partiküllerinin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler ise SEM ve EDX ile belirlenmiştir. $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanı ile yaklaşık $5 \mu\text{m}$ 'den küçük olan küresel partiküller, yüksek giderim verimini desteklemiştir. Analiz sonrasında partikül boyut ve şekilleri ile elementel bileşimde meydana gelen değişiklikler yüksek adsorpsiyon verimini doğruladığı gibi 5.73 olan pH_{zpc} değeri de düşük pH'larda yüksek giderim veriminin gözlenmesini sağlamıştır. C.I. Vat Green 1'in giderim verimi ile adsorpsiyon kinetik ve izotermelerini değerlendirebilmek için çözelti pH'sı, demir dozajı, reaksiyon sıcaklığı, kirletici konsantrasyonu gibi parametreler kesikli deney serileri ile incelenmiştir. 3'ten büyük pH değerlerinde, 1 g/L 'den büyük mZVI dozajlarında ve kirletici derişiminin arttığı durumlarda giderim verimi azalırken 1 g/L 'ye kadar olan dozajlarda ve sıcaklık artışı ile verim artmıştır. Optimum pH, 3 ve optimum mZVI dozajı 1 g/L olarak belirlenmiştir. TOK sonuçları da giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğunu doğrulamıştır. Kinetik verilerin en iyi olarak pseudo ikinci dereceden modele uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir modeli ile temsil edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 36.50 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler- *Tekstil Atıksuyu, Vat Green 1, Mikro Ölçekli Demir, Adsorpsiyon*

ABSTRACT

This study demonstrates the applicability of microscale zero-valent iron (mZVI) in the removal of C.I. Vat Green 1 dye from water by adsorption. mZVI particles were characterized by SEM, EDX, BET surface area analysis and pH_{zpc} . The changes in the surface properties of the mZVI particles used in the analysis were determined by SEM and EDX. Spherical particles smaller than about $5 \mu\text{m}$ with a surface area of $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ BET supported the high removal efficiency. Changes in particle size and shape and elemental composition after the analysis confirmed the high adsorption efficiency, and the pH_{zpc} value of 5.73 led to high removal efficiency at low pH. In order to evaluate the removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of C.I. Vat Green 1, parameters such as solution pH, iron dosage, reaction temperature and pollutant concentration were investigated by batch series of experiments. While the removal efficiency decreased at pH values greater than 3, mZVI dosages greater than 1 g/L and increased

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: burcinyildiz23@gmail.com (<http://orcid.org/0000-0001-9750-7278>)
Çevre Mühendisliği Bölümü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tuşba, Van

pollutant concentration, the efficiency increased at dosages up to 1 g/L and with temperature increase. It was determined that the optimum pH was 3 and the optimum mZVI dosage was 1 g/L. The results of TOC analysis also confirmed that the removal mechanism is adsorption. It was found that the kinetic data fit the pseudo second order model best. The adsorption equilibrium data were represented by the Langmuir model and the maximum adsorption capacity was found to be 36.50 mg/g.

Keywords- Textile Wastewater, Vat Green 1, Microscale Iron, Adsorption

I. GİRİŞ

Günümüzde organik bileşiklerle kirlilik ciddi bir çevre sorunudur [1]. Biyolojik prosesler, atıksulardaki organik bileşenleri verimli bir şekilde mineralize etmenin nispeten basit ve uygun maliyetli bir yolu olduğundan, evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı endüstriyel atık suların klasik aerobik biyolojik proseslerle arıtılması, dirençli ve toksik organik maddelerin varlığı nedeniyle zordur [2]. Bu atıksular arasında yer alan yüksek organik içerik, güçlü renk, yüzey aktif maddeler ve katkı maddeleri ile karakterize edilen tekstil boyama ve terbiye endüstrilerinden deşarj edilen atıksuların da klasik biyolojik teknolojilerle arıtılması güçtür [3,4]. Tekstil, kağıt, baskı ve deri endüstrilerinden deşarj edilen atık sular çok çeşitli reaktif boyaları içerir ve bu boyalar, büyük miktarda uygulanmaları ve toksik yapıları nedeniyle ciddi çevresel endişelere sebep olurlar [5,6]. Tekstil endüstrisi, su tüketen ve kirleten endüstrilerin ön saflarında yer almaktadır [7,8]. Sadece 1 ton kumaş üretmek için yaklaşık 200 m³ temiz su tüketilmektedir [9]. Yılda 7x10⁵ tondan fazla boya üretilir [4,10,11] ve dünyadaki toplam boya üretiminin yaklaşık %15'i boyama işlemi sırasında kaybedilir ve tekstil atık sularında son bulur [12]. Her yıl dünya çapında tekstil endüstrisinde kullanılan yaklaşık 280.000 ton boya, endüstriyel atık olarak düşünülür [13]. Boyama endüstrilerinin çıkış sularındaki organik boyalar, suda yüksek çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle temel bileşenlerdir [14]. Bununla birlikte, boyama işlemi sırasında fazla boyaların kontrolsüz salınımı, atık suyu ciddi şekilde kirletmekte ve aynı şekilde yaban hayatını ve insanları da tehdit etmektedir [15-18]. Başka bir deyişle, boya atık suları yüzey suyuna deşarj edildiğinde insan sağlığı (örn. toksisite, kanserojenlik, mutajenite vb.) ve çevresel kalite (örn. estetik ve saydamlık) üzerinde çeşitli zararlı etkilere neden olmaktadır [10,19].

Vat boyaları pamuklu kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılan boyalardan biridir [20]. Pamuklu kumaşlar da tüm tekstiller arasında en yaygın kullanılan kumaş olduğu için Vat boyalar da çevreye sıklıkla büyük miktarlarda salınırlar [21]. Yani vat boyaları, tekstil ve diğer endüstriyel atık sulardaki ana kirlilik kaynaklarıdır ve selülozik pamuklu kumaşların boyanmasında yaygın olarak tercih edilmektedir [20,22]. Vat boyaları arasında yer alan Vat green 1, yeşilin tüm renk aralığını kapsayan en iyi polisiklik aromatik karbonil boyalardır [23,24] ve kotların boyanması için oldukça fazla kullanılmaktadır [21]. Mükemmel renk haslığı, yıkanabilirlik ve klorla ağartılabilir renkli lifler ile karakterize edilirler [20,25]. Vat boyaları zayıf tükenme özelliklerine sahip olduğundan uygulanan ilk boyanın %5-20'si sabitlenmeden kalır ve çıkış sularında son bulur [21]. Suda pratik olarak çözünmezler [20,24] ancak selülozik lifler için belirli bir afiniteye sahip olan löko boyası olarak bilinen çözünür bir boya oluşturmak amacıyla bir alkali ve bir indirgeyici ajan varlığında indirgenebilirler [24]. Yani suda çözünmeyen Vat boyalarının boyama işleminden önce güçlü bir indirgeyici madde ile indirgeme yoluyla suda çözünür forma (Leuco dte) dönüştürülmesi gerekir [21]. Vat boyalar, endüstriyel atıksulara salınımlarıyla oluşturabilecekleri kanserojen etkileri nedeniyle çevresel açıdan endişe kaynağıdır [24,26].

Tekstil atık suları için etkili olan renk giderme ve mineralizasyon teknolojilerinin önemi günümüzde giderek artmaktadır. Bazı araştırmacılar, tekstil atıksularının düşük BOİ/KOİ oranına sahip olmaları nedeniyle aerobik koşullar altında biyolojik prosese karşı dirençli olduğunu gözlemlemişlerdir [3]. Boya moleküllerini renkli çıkış sularından gidermek için birçok proses kullanılır ve arıtma yöntemleri; (i) adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi gibi fiziksel yöntemler; (ii) kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal bozulma ve ozonlama gibi kimyasal yöntemler ve (iii) biyolojik bozunma şeklinde üç kategoriye ayrılabilir [4,6,27]. Elektrokimyasal arıtma [28], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [28,29], flokülasyon, kimyasal oksidasyon, koagülasyon, fotokimyasal degradasyon ve ters ozmoz gibi çeşitli prosesler, sudaki boyanın ıslahı için daha önce kullanılmıştır [4,30]. Bu yöntemlerin tümü boyaları sudan bir dereceye kadar giderebilir, ancak bunlar her zaman ya enerji yoğunlukludurlar ya da yüksek işletme maliyetleri nedeniyle sınırlı oranda kullanılırlar [11,31,32]. Alternatif olarak adsorpsiyon, boya ile kirlenmiş suyun arıtımı için düşük maliyetli ve verimli bir teknik olarak başarıyla kullanılmıştır [28]. Adsorpsiyon, düşük işletim maliyeti ve özellikle de etkili adsorbanlar kullanıldığında yüksek giderim verimliliği nedeniyle boya giderimi için etkili bir tekniktir [33].

Gözenekli malzemelerin kullanıldığı fiziksel adsorpsiyon, kirleticileri adsorbanlar üzerinde biriktiren ve daha fazla arıtma gerektirmeyen, zararsız bir süreçtir [34-36]. Adsorpsiyon, basit tasarım, düşük çamur işleme süreci, kullanım kolaylığı, adsorban rejenerasyonu ve yeniden kullanım yeteneği gibi çeşitli avantajlara sahiptir [37,38]. Adsorban kullanımı büyük bir giderim kapasitesi sağlar ve çok az işlem gerektirir [9,39-41]. Sıfır

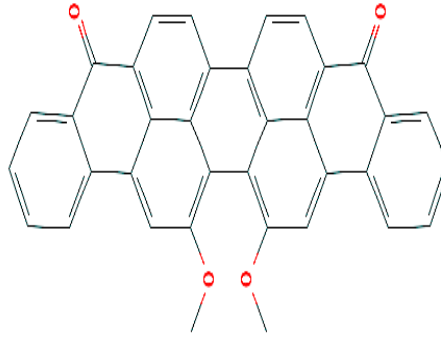
değerlikli demirin (ZVI), sudan adsorpsiyon, indirgeme ve/veya oksidasyon yoluyla çeşitli kirletici maddelerin uzaklaştırılması için uygun bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır [11]. Atık su arıtımı için, ZVI yöntemi genellikle biyolojik bozunmanın arttırılması için bir ön arıtma işlemi olarak uygulanır [42-44]. Çeşitli sınırlamalara (membran tıkanması, sınırlı çok yönlülük, uzun alıkonma süreleri, yüksek maliyet, vb.) sahip olan diğer arıtma teknolojileriyle karşılaştırıldığında, ZVI teknolojisi, çevre dostu olmasının yanı sıra düşük maliyetli ve kolayca elde edilebilirdir ayrıca yüksek bir bozunma kapasitesine sahiptir [10,45,46]. İndirgeyici özelliği göz önüne alındığında, ZVI, boyaı degrade etmek için de kullanılabilir [11]. Renk giderme işlemi için ZVI partiküllerini kullanmanın diğer avantajları, çamurda düşük demir konsantrasyonunun kalması, atık suların daha fazla arıtılmasına gerek duyulmaması, harcanan demir tozunun manyetizma yoluyla kolayca geri dönüştürülebilmesi [6], ZVI'nın yüksek potansiyele sahip saha uygulamaları ve ön arıtma işlemi olarak kolayca kullanımınıdır [3]. Sülfütlü ZVI [10], kil destekli nZVI [47], sıfır değerlikli bakır [48], MgO [49], TiO₂ [50], ZnO, Fe₃O₄ gibi metal oksit nanopartikülleri ile karbon nanotüpler [51], Co₃O₄/SiO₂ [52] gibi hibrit nanokompozit materyalleri, boyaı gideriminde kullanılan diğer malzemelerdir.

Bu çalışmada, farklı deneysel koşullar (pH, mZVI dozajı, başlangıç boya derişimi, sıcaklık) altında C.I. Vat Green 1'in mZVI ile gideriminin incelenmesi ve mZVI'nın C.I. Vat Green 1'i giderim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Materyaller

Vat Brilliant Green FFB (C.I. Vat Green 1) (C₃₆H₂₀O₄), Colorchem'den satın alınmıştır. Şekil 1, C.I. Vat Green 1'in yapısını göstermektedir. Deneylerdeki tüm çözeltiler oksijeni giderilmiş ultra saf su (USS) (Millipore Milli-Q Ultrapure Gradient 3 V) ile hazırlanmıştır. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.



Şekil 1. C.I. Vat Green 1'in yapısı [53]

Deneylerde kullanılan mZVI, daha önceki çalışmamızda [54] olduğu gibi Huguet ve Marshall [55]'de belirtilen metoda göre hazırlanmıştır. Ticari olarak satın alınan demir granüllerinin (Sigma) bilinen bir miktarı sırasıyla 6 M HCl, 5 kez USS, 3 kez etanol ve 3 kez aseton ile yıkanmış, daha sonra kurutulmuş ve kullanılabilecek kadar oksidasyondan koruyabilmek amacıyla N₂ ile oksijeni giderilmiş ortamda saklanmıştır. Partikülün morfolojik yapısı ile element içeriği ve analiz sonrasında bahsedilen bu özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (ZEISS Sigma 300) ve X-ray enerji dağılım spektrometresi (EDX) ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı ise Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Micromeritics Tristar II) ile analiz edilmiştir. mZVI'nın izoelektrik noktasının tespit edilebilmesi için zeta potansiyeli kullanılmıştır.

B. Kesikli Deneyler

mZVI ile sulu çözeltilerden C.I. Vat Green 1'in giderimi kesikli adsorpsiyon çalışmaları ile incelenmiştir. Deneyler 120 ml'lik deney şişelerinde 100 ml'lik boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiş ve ışığın etkisiyle meydana gelebilecek C.I. Vat Green 1 bozunmasını elimine edebilmek için şişeler alüminyum folyo ile sarılmıştır. Her deney öncesinde boya çözeltileri yeniden hazırlanmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı, mZVI dozajı, boya konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlerin, C.I. Vat Green 1 adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; pH'a bağlı sorpsiyon denemesi için farklı pH'lardaki (3, 5, 7, 9) C.I. Vat Green 1 çözeltilerinin ilk konsantrasyonu 25 mg/L'de tutulmuştur. Çözeltilerin ilk pH'ları dijital pHmetre (Consort multi-parameter analyser C3010) kullanılarak HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır. mZVI dozajının etkisi yine 25 mg/L konsantrasyonundaki C.I. Vat Green 1 çözeltilerinde 0.5 ile 5 g/L aralığında değişen farklı mZVI dozajlarında araştırılmıştır. Kirletici konsantrasyonunun etkisi ise 1 g/L mZVI dozajında pH=3 değerinde 10, 25 ve 50 mg/L'lik C.I. Vat Green 1 çözeltilerinde incelenmiştir. Sıcaklığın sorpsiyon üzerindeki etkisini belirleyebilmek için başlangıç C.I. Vat Green 1 konsantrasyonu 50 mg/L, pH=3, mZVI dozajı=1 g/L koşulları altında sıcaklık değerleri 30 °C, 45 °C ve 60 °C olarak ayarlanmıştır. Tüm deneyler için mZVI partikülleri eklendikten sonra çözelti 1 dk

boyunca ultrasonik banyoda (Jeitech) bekletilerek partiküllerin dağılması sağlanmış ve hemen sonrasında numune şişeleri sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp) 150 rpm'de reaksiyona tabi tutulmuştur. Tüm analizlerde reaksiyon süreleri sonunda alınan numuneler 5 dk süreyle 500 rpm'de santrifüjlenmiş ve üst sıvıdaki C.I. Vat Green 1 konsantrasyonu UV spektrofotometre (HACH LANGE DR6000) kullanılarak $\lambda_{max} = 640 \text{ nm}$ 'de analiz edilmiştir. Aynı analizler kontrol deneyleri için de gerçekleştirilmiştir. Deney aşamaları Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Deney aşamalarının şematik gösterimi (işlem basamakları sırası ile numaralandırılmıştır)

C.I. Vat Green 1 adsorpsiyon verimleri ve adsorbe olan C.I. Vat Green 1 miktarları sırasıyla Denklem 1 ve 2'ye göre hesaplanmıştır. Giderim mekanizmasının belirlenebilmesi maksadıyla optimum koşullarda Shimadzu TOC-VCPN cihazı ile Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümleri de yapılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = ((C_0 - C_e) \times V) / m \quad (2)$$

Burada; C_0 ve C_e sırasıyla başlangıç ve denge anındaki C.I. Vat Green 1 konsantrasyonu; q_e denge zamanında g mZVI başına adsorbe edilen C.I. Vat Green 1 miktarı (mg g^{-1}), V çözelti hacmi (L) ve m ise adsorbent miktarıdır (g).

C. Adsorpsiyon Kinetikleri ve İzotermeler

C.I. Vat Green 1'in giderim çalışmalarında adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenebilmesi amacıyla elde edilen sonuçlara pseudo birinci dereceden (Denklem 3) ve pseudo ikinci dereceden (Denklem 4) modeller uygulanmıştır [54].

$$dq/dt = k_1(q_e - q) \quad (3)$$

Burada; q , herhangi bir zamanda g mZVI başına adsorbe edilen C.I. Vat Green 1 miktarı (mg g^{-1}) ve k_1 , pseudo birinci dereceden hız sabitidir (dk^{-1}).

$$dq/dt = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Burada; k_2 , pseudo ikinci dereceden hız sabitidir (dk^{-1}). Pseudo ikinci dereceden kinetik model, katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır.

Adsorpsiyon izotermeleri kirletici ile adsorbent maddeler arasındaki etkileşimi gösterir ve dengedeki adsorpsiyon izotermeleri çoğunlukla Langmuir ve Freundlich modelleri ile ifade edilir. Langmuir modeli, homojen bir yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğini gösterir. Langmuir modeli (Denklem 5) [54];

$$C_e/q_e = (C_e/q_m) + (1/(K_b q_m)) \quad (5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada; q_m , maksimum tek tabakalı adsorpsiyon (mg g^{-1}), ve K_b , Langmuir sabitidir (Lmg^{-1}).

Heterojen yüzeydeki adsorpsiyonu ifade eden ve yaygın bir şekilde kullanılan Freundlich modeli ise (Denklem 6)[54];

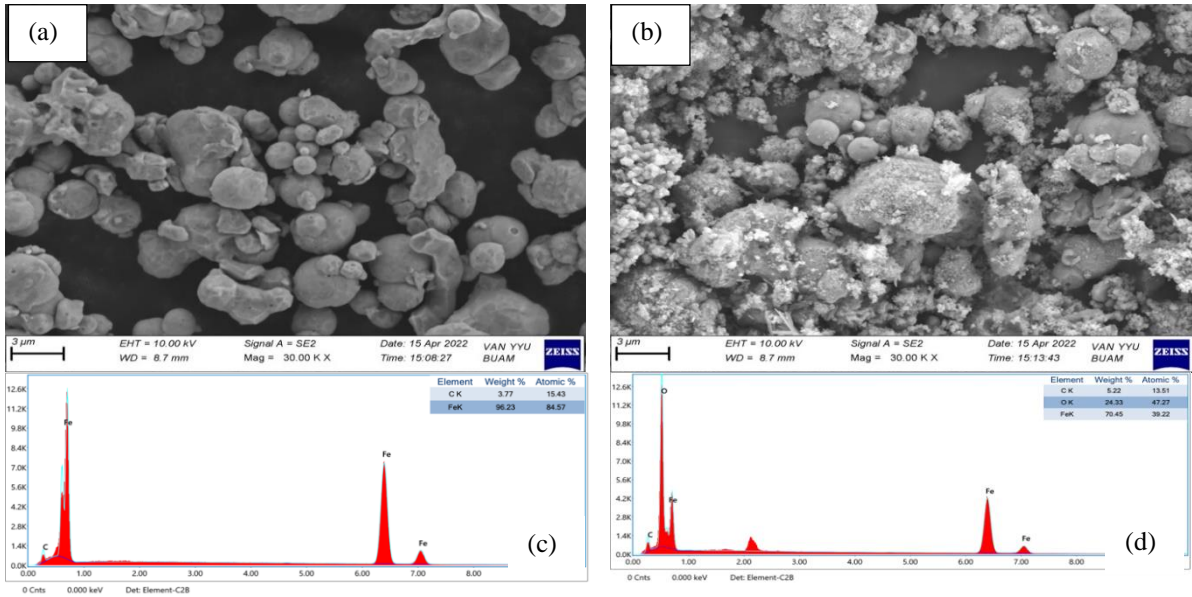
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

şeklinde tanımlanır. Burada; K_F , adsorpsiyon kapasitesinin göstergesidir; n ise adsorpsiyon yoğunluğunun göstergesidir. Langmuir ve Freundlich model sabitleri, 30, 45 ve 60 °C'de sırasıyla C_e 'ye karşı C_e/q_e ve $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ eğrileri çizilerek belirlenmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. mZVI Karakterizasyonu

Ticari olarak temin edilen ve yıkama işleminden geçirilip kurutulmuş olan mZVI partikülleri ile analiz sonrasında toplanan mZVI partiküllerinin yüzey morfolojileri SEM ile elementel bileşimleri ise EDX ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3(a)'dan yıkama işleminden geçirilmiş demir partiküllerin çoğunlukla pürüzsüz, düzenli bir yapıda bulunduğu ve yaklaşık olarak 5 µm'den küçük çaplarda küresel şekillerden oluştuğu gözlemlenebilmektedir. Ayrıca demir partikülleri manyetik özellikleri sebebiyle birbirleriyle temas halindedir ve zincir şeklinde bir yapı oluşturma eğilimindedir [56]. Şekil 3(b), mZVI yüzeyinin ve partiküller arasındaki boşlukların büyük bir kısmının C.I. Vat Green 1 ile kaplandığını ve yüzeylerin pürüzlü bir hal aldığını göstermektedir. Partikülün gözeneklerinin C.I. Vat Green 1 ile büyük oranda dolması hatta gözeneklerin boya molekülleri ile oldukça fazla bloke olması mZVI'nın C.I. Vat Green 1'e karşı yüksek afinitesini göstermektedir. Hamdy vd., sulu çözeltilerden metilen mavisi (MB) giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada MB moleküllerinin nZVI (nano ölçekli sıfır değerlikli demir) gözeneklerini işgal ettiğini ve doldurduğunu görmüşlerdir [28]. Arabi vd.'de Vat boyanın adsorpsiyon kinetiklerini ve termodinamiklerini incelerken nZVI yüzeyinin Vat Green 1 ile kaplandığını gözlemlemişlerdir [21]. Şekil 3(c) mZVI'nın yüzey yapısında %96.23 oranında Fe ve %3.77 oranında C olduğunu göstermektedir. Bu değerler adsorpsiyon işlemi sonrasında %70.45 Fe, %24.33 O ve %5.22 C olarak belirlenmiştir (Şekil 3(d)). Sadece yıkama işleminden geçirilmiş olan mZVI'nın yüzey yapısındaki C, yıkama işleminde kullanılan etanol ve asetonun kaynaklanmaktadır [28]. Analiz sonrasında ise toplam oran (%100) içerisinde O ve C oranındaki artışın sebebi adsorbe olan C.I. Vat Green 1 molekülünün kimyasal yapısındaki C ve O'dur. Fe oranındaki azalma da yine çoğunlukla yüzey yapısına O'nun dahil olması ve kısmen de olsa mZVI'nın su ve hava ile reaksiyona girmesiyle yüzeyde demir oksit kabuğunun meydana gelmesiyle [57].

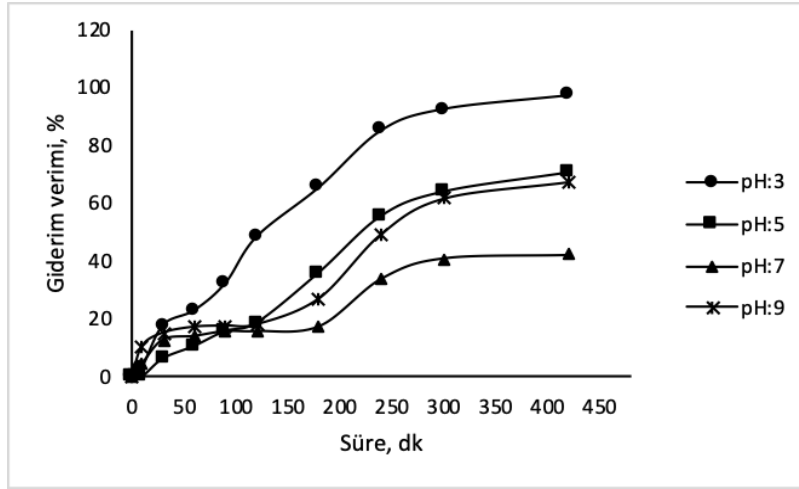


Şekil 3. mZVI partiküllerinin SEM görüntüleri: (a) saf mZVI (b) analiz sonrası mZVI ve EDX sonuçları: (c) saf mZVI (d) analiz sonrası mZVI

mZVI partiküllerinin spesifik yüzey alanı ise BET analizi ile 5.2 m²/g olarak tespit edilmiştir. Mikro boyutta olan partiküllerin bulunan bu yüksek yüzey alanı, mZVI partiküllerinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve aktiviteye sahip olmasını sağlar. Dolayısıyla reaksiyonlar sırasında C.I. Vat Green 1 için daha fazla kullanılabilir ZVI (sıfır değerlikli demir) yüzeyi mevcut olmakta ve renk giderim verimi daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip nano/mikro ZVI parçacıklarının, kirlenmiş arazi, yüzey ve yeraltı suyunu iyileştirme konusunda oldukça verimli bir indirgeyici ajan olduğu daha önce bulunmuştur [58]. Net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri (pH_{ZPC}) de zeta potansiyeli ile 5.73 olarak belirlenmiştir. pH<5.73 olduğunda mZVI pozitif yüklükten pH>5.73'de negatif yüklüdür [54].

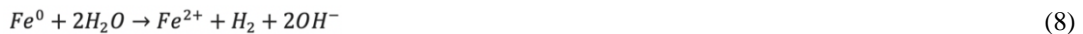
B. Çözelti pH'sının Etkisi

mZVI ile sulardan kirletici maddelerin giderilmesi reaksiyonlarında giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'dır. Bu sebeple C.I. Vat Green 1'in giderim verimlilikleri 3, 5, 7 ve 9 olan başlangıç pH değerlerinde 7 saatlik reaksiyon süresince belirlenmiştir.



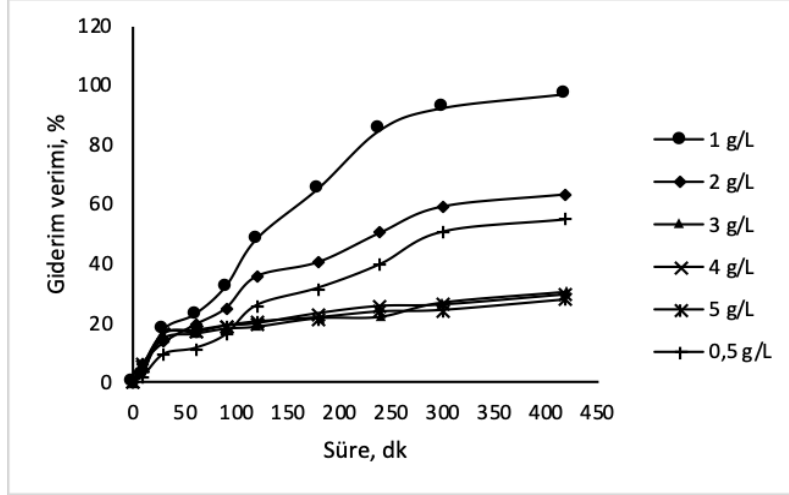
Şekil 4. C.I. Vat Green 1 giderimi üzerine başlangıç çözelti pH'nın etkisi (analiz koşulları: mZVI=1 g/L, C₀=25 mg/L, T=30 °C)

Şekil 4, C.I. Vat Green 1 boyasının mZVI üzerine adsorpsiyonunda pH=5 ve 9 değerleri arasında büyük bir farklılığın olmadığını göstermektedir. Fakat pH=3 değerinde giderim verimi oldukça artmıştır. Çözelti pH'ı reaksiyon sırasında (ilk pH=3; son pH=4.78) demir ve H⁺'nin birleşimi ile korozyonun artması sebebiyle yükselmiştir [59]. Diğer pH değerlerine kıyasla pH=7'de ise en düşük giderim verimi gözlenmiştir. pH'ın alkali pH değerlerine artırılması ile sıfır değerlikli demir ile renk giderim veriminde azalmanın meydana geldiği Chen vd. tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir [60]. Demirin yüzey üzerinde bir oksihidroksit tabakası oluşturmak üzere sulu ortamda su ile reaksiyona girdiği bilinmektedir [6]. Yüksek pH değerlerinde kütle transferini inhibe eden daha fazla mineral çökmesi sebebiyle ZVI, genellikle düşük reaktiviteye sahiptir. Düşük pH ise demir korozyonunun hızlanması ve pasif tabakanın azalması sebebiyle ZVI reaktivitesini artırabilir [61]. Chatterjee vd. yaptıkları çalışmada asidik pH (4-6) değerlerinde daha yüksek renk giderim verimi elde etmişlerdir [6]. Alkali pH değerlerinde hidroksil iyonları ve ZVI yüzeyindeki Fe⁺² iyonları demir hidroksitler olarak ZVI'nin yüzeyindeki reaktif alanları işgal edecek şekilde çökeler ve bu durum gerçekleşecek olan reaksiyonu engeller [3]. Yani alkali pH değerlerindeki düşük renk giderim verimi mZVI yüzeyinin oluşan korozyon ürünleri ile kaplanması ile açıklanabilir. Bu durum da etkin yüzey alanının azalmasına sebep olabileceği gibi yüzeyde meydana gelecek reaksiyonları da kısıtlar. Diğer yandan mZVI yüzey yükü de çözeltinin pH'ına bağlıdır. mZVI'nin pH_{ZPC} değerinin 5.73 olması sebebiyle pH<5.73 olduğunda mZVI pozitif yüklükten pH>5.73'de negatif yüklüdür. Bu nedenle mZVI yüzey yükü çözelti pH'ındaki artış ile pozitiften negatife doğru değişkenlik gösterir [6] ve bu durum C.I. Vat Green 1 boya molekülünün yüzey üzerine sorpsiyonunu azaltır. Yani pH<pH_{ZPC} iken boya moleküllerinin negatif yüklü, mZVI'nin pozitif yüklü olması C.I. Vat Green 1'in demir yüzeyine adsorpsiyonunu arttırmıştır. Arabi vd. da aynı sebeplere bağlı olarak nZVI ile Vat Green 1 gideriminde düşük pH'ların daha uygun olduğunu görmüşlerdir [21]. Başlangıç çözelti pH'ı 7 iken renkgiderim reaksiyonları sırasında pH değişiminin olmamasıyla giderim veriminde daha düşük değerler gözlenmiştir. pH 5, 7 ve 9 olduğu durumlarda meydana gelen C.I. Vat Green 1 giderimi elektrostatik olmayan etkileşim sebebiyledir. Örneğin pH 5, 7 ve 9'da çözeltide bulunan C.I. Vat Green 1, reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %70, %42 ve %67 oranında giderilmiştir. pH=3'de ise %97 oranında bir giderim meydana gelmiştir. Çözeltinin son pH değerleri ise pH 3, 5, 7 ve 9 için sırasıyla 4.78, 6.68, 6.95 ve 7.01 olarak belirlenmiştir. İlk çözelti pH'sının 3 olduğu durumda reaksiyon sırasında pH'nın artması metalik demir yüzeyleri üzerinde demir oksitlerin asit yıkanması sebebiyledir [62]. Başlangıç pH'sı 7'ye kadar olan analizlerde son pH artarken 7'den büyük pH değerinde son pH'da azalma meydana gelmiştir. O₂ yokluğunda pH'nın artmasının sebebi, Denklem 7'ye göre Fe⁰'nin Fe⁺²'ye oksitlenmesi ve H⁺'nin ise H₂'ye indirgenmesi ve daha sonra da Denklem 8'e göre H₂O'nun redüksiyonunun OH⁻'yi oluşturmasıdır. Farklı pH değerlerinde çözeltideki çözünmüş toplam Fe konsantrasyonu da ölçülmüş ve sonuçların ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Sonuç olarak C.I. Vat Green 1 boyasının mZVI ile giderimi için pH=3 değerinin daha uygun olduğu bulunmuştur.



C. mZVI Dozajının Etkisi

Sulu çözeltilerden C.I. Vat Green 1 boyasının adsorpsiyonu üzerine mZVI dozajının etkisi 0.5 ile 5 g/L arasında değişen farklı mZVI dozajları uygulanarak 7 saat boyunca incelenmiştir. İlk çözelti pH'ı optimum pH olan 3'te tutulurken, boya konsantrasyonu da 25 mg/L olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.



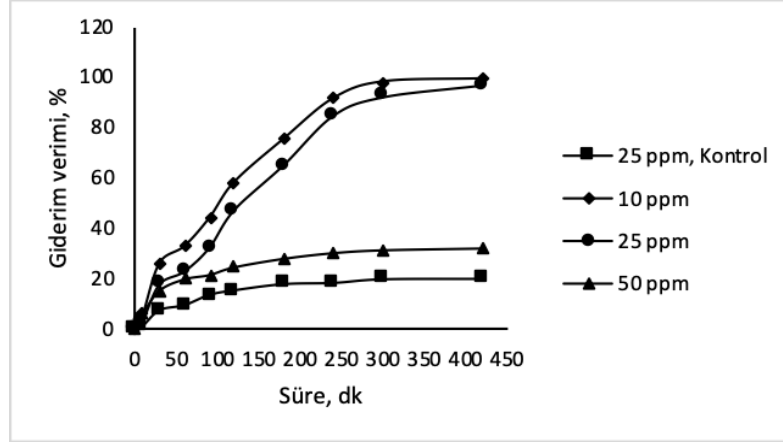
Şekil 5.C.I. Vat Green 1 giderimi üzerine mZVI dozajının etkisi (analiz koşulları: pH=3, C₀=25 mg/L, T=30 °C)

Şekil 5'ten görülebileceği gibi 0.5 g/L mZVI ilavesi ile giderim verimi artmış ve mZVI dozajının 0.5 g/L'den 1 g/L'ye artırılmasıyla %54 olan giderim verimi %97'ye ulaşmıştır. 1 g/L mZVI'nin üzerindeki dozaj artışları boya giderim verimini azaltmıştır. En düşük olan giderim verimi 5 g/L mZVI dozajında %27 oranında gerçekleşmiştir. 2, 3, 4 ve 5 g/L mZVI dozajlarında sırasıyla %63, %30, %29 ve %27 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Donadelli vd. [63] tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi mZVI dozajı arttıkça meydana gelen verim azalmasının, daha yüksek mZVI yüklemeleri sebebiyle pH'ın daha hızlı artması ve demir yüzeyi pasivasyonunun daha kısa sürede meydana gelmesi sonucunda ZVI reaktivitesinin azalmasından [64] ve yüksek dozlarda demir parçacıklarının birikme eğiliminde olması nedeniyle ZVI gramı başına mevcut olan reaktif yüzey alanlarının sayısındaki azalmadan [58] kaynaklandığı düşünülmüştür. Li vd. bentonit destekli ZVI sütununu kullanarak atıksudan nitratı gidermeye çalışmışlar ve düşük dozajlarda giderim veriminin daha da arttığını gözlemlemişlerdir [65]. Le vd.'nin RB 19 (Reaktif Mavi 19) boyasını gidermek için yaptıkları çalışmada aşırı ZVI kullanımı, reaksiyonu inhibe etmiştir [66].

Reaksiyonun ilk 90 dk'sında 3, 4 ve 5 g/L dozajlarda giderim verimleri birbirine yakın değerler seyrederken diğer dozajlarda farklılıklar gözlenmiştir. 60 dk'dan sonra 1 g/L mZVI dozajının uygulandığı koşulda ani bir verim artışı meydana gelmiştir. Bu artış 1 g/L için gözlenen kadar büyük olmasa da 0.5 ve 2 g/L dozajlar içinde gözlenmiştir. 1 ve 2 g/L dozajlar için 90 dk'ya kadar verimler yakın değerler seyrederken asıl farklılığın 90 dk sonrasında meydana geldiği görülmüştür. Diğer reaktörlerde ise ilk üç reaktörde gözlenen verim artışına benzer bir artış gözlenmemiştir. Tüm dozajlar için 300 dk'lık reaksiyon süresi sonunda giderim hemen hemen aynı kalmış veya sabitlemiştir. Daha fazla demir kullanılmasının verimi olumsuz etkilediği ve maliyeti de artıracığı düşünüldüğünde %97 olarak gözlenen giderim verimi ile birlikte optimum mZVI dozajı, 1 g/L olarak belirlenmiştir.

D. Başlangıç C.I. Vat Green 1 Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç C.I. Vat Green 1 konsantrasyonunun etkisi pH=3 değerinde 1 g/L mZVI mevcudiyetinde, 10, 25 ve 50 mg/L C.I. Vat Green 1 başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan boya çözeltilerinde reaksiyon süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.



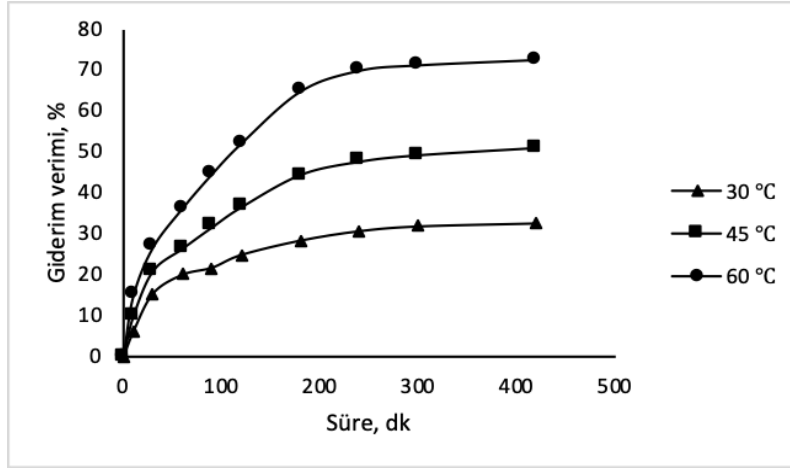
Şekil 6. C.I. Vat Green 1 giderimi üzerine boya konsantrasyonunun etkisi (analiz koşulları: pH=3, mZVI=1 g/L, T=30 °C)

Reaksiyon süresi sonunda 10 ve 25 mg/L C.I. Vat Green 1 konsantrasyonlarında giderim verimleri sırasıyla %99 ve %97 değerleriyle yüksek ve birbirine yakın iken 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda daha düşük giderim verimi (%32) gözlenmiştir. Yani 10 ve 25 mg/L C.I. Vat Green 1 konsantrasyonlarında reaksiyon hızı oldukça yüksek ve birbirine yakın iken 50 mg/L C.I. Vat Green 1 konsantrasyonunda reaksiyon hızı oldukça yavaşlamıştır. Yüksek boya derişimi söz konusu olduğunda adsorbent yüzeyi kısa sürede boya molekülleri tarafından bloke olmuş, adsorbentın doymuş olan aktif alanları artmış ve bu durum giderim verimini azaltmıştır. Düşük başlangıç boya derişimlerinde adsorbe olacak olan boya moleküllerinin aktif yüzey alanlarına oranı daha düşüktür ve bu daha fazla boya molekülünün yüzeye bağlanabileceği anlamına gelir [67]. Yüksek başlangıç derişimlerinde giderim verimi azalmıştır, bu durumun sebepleri (a) mZVI yüzeylerine bağlanacak tüm moleküller için yeterli yüzeyin mevcut olmaması ve (b) boya molekülleri arasındaki rekabetçi adsorbsiyonun mevcudiyetidir [68]. Hamdy vd., benzer sebepler ile başlangıç boya (MB) derişiminin artması ile giderim veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir [28]. Karam vd. de nZVI, AC (aktif karbon) ve GT-nZVI (yeşil sentez nano sıfır değerlikli demir) kullanarak gerçekleştirdikleri karşılaştırmalı bir adsorpsiyon çalışmasında her üç adsorbent için başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça aktif yüzey alanlarının azalması sebebiyle giderim veriminin azaldığını ve yüksek derişimlerde reaksiyonun başlangıcında daha yüksek reaksiyon hızlarının gözlemlendiğini sonra dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir [9]. Davarnejad vd., demir oksit nanopartiküllerini kullanarak MB adsorbsiyonunu çalışmış ve düşük boya konsantrasyonlarında boya moleküllerinin aktif alanlara olan oranlarının düşük olması sebebiyle daha yüksek giderim verimi elde etmişlerdir. Yüksek MB konsantrasyonlarında ise aktif alanların doymuşluğu sebebiyle MB giderim yüzdesi azalmıştır [69]. Zhang vd. 50, 100 ve 200 mg/L AR 73 (Asit kırmızı 73) konsantrasyonları ile çalışmışlar, başlangıç konsantrasyonlarının artması ile gözlenen giderim verimi azalması 200 mg/L'lik konsantrasyonda hız sabitinin daha fazla azalması ile çok daha fazla olmuştur [10]. Chatterjee vd. ZVI ile renk giderimini 10 ile 1000 mg/L RB5 (Reaktif Siyah 5) konsantrasyonlarında denemişler ve başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir [6].

Analizin bu aşamasında boya giderim çalışmalarına ilave olarak giderim prosesini doğrulayabilmek amacıyla her üç kirletici derişimi için TOK (Toplam Organik Karbon) analizleri yapılmıştır (Sonuçlar grafikleştirilmemiştir). Boya gideriminde gözlenen sonuçlara benzer eğilimde sonuçlar gözlenmiştir. 10 ve 25 mg/L başlangıç C.I. Vat Green 1 derişimlerinde TOK giderimi çok daha hızlı ve daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. 120 dk sonunda 10, 25 ve 50 mg/L C.I. Vat Green 1 derişimleri için TOK giderim verimleri sırasıyla yaklaşık olarak %50, %24 ve %13 iken 420 dk sonunda bu değerler sırasıyla %80, %67 ve %21'e ulaşmıştır. Gözlenen TOK giderim verimleri, temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

E. Sıcaklığın Etkisi

Kimyasal reaksiyonlar sıcaklıktaki değişikliklere duyarlı olduğu için mZVI ile C.I. Vat Green 1'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi, reaksiyon süresine bağlı olarak 30 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Çok yüksek sıcaklıklarda C.I. Vat Green 1'in bozunmasını önleyebilmek amacıyla daha yüksek sıcaklıklar çalışılmamıştır. Şekil 7, 50 mg/L C.I. Vat Green 1 için sıcaklığa ve temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir.



Şekil 7. C.I. Vat Green 1 giderimi üzerine sıcaklık değişiminin etkisi (analiz koşulları: pH=3, mZVI=1 g/L, C₀=50 mg/L)

Sıcaklığın 30 °C'den 60 °C'ye artırılmasına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin reaksiyon süresiyle arttığı bulunmuştur. Bu durum sıcaklığın artması ile boya moleküllerinin sulu çözeltiden mZVI partiküllerine doğru olan taşınmasının artması ile açıklanabilir. İncelenen tüm sıcaklıklar için dengeye ulaşma süreleri çok büyük değişiklikler göstermemiştir ve tüm sıcaklıklarda ilk 30 dk içerisinde hızlı bir giderim verimi elde edilirken daha sonra bu hızda azalmalar meydana gelmiş ve denge süreleri 300 dk olarak belirlenmiştir. Yani bu süre içerisinde mZVI yüzeyindeki reaktif alanların büyük bir kısmı tükenmiş sonrasında ise reaksiyon çok daha yavaş gerçekleşmeye devam etmiştir. 30, 45 ve 60 °C sıcaklıklarda 300 dk'lık reaksiyon süresinin sonunda çözeltideki C.I. Vat Green 1'in sırasıyla %31, 49 ve 71'i ve 420 dk sonrasında ise sırasıyla %32, 50 ve 72'si adsorbe edilmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminde gözlenen artış, adsorbent ve kirletici madde arasındaki adsorptif etkileşimin artması sebebiyle olabilir. Arabi vd., nZVI ile C.I. Vat Green 1'in gideriminde sıcaklık artışıyla giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir [21]. Hamdy vd., sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye çıkarılmasının sıfır değerlikli demir nanopartikülleri ile MB giderimini %97.4'ten %99'a arttırdığını bulmuşlardır ve bunu şu nedenlerle açıklamışlardır: (a) sıcaklığın artması MB çözünürlüğünü ve hareketliliğini arttırmış ve partikül içi difüzyonu arttırmıştır, (b) çözelti içerisindeki çözülmüş oksijenin azalması demir nanopartiküllerinin oksidasyonunu önlemiştir ve (c) aktivasyon enerjisinin artması yeni adsorpsiyon alanlarını ve reaktif yüzey kompleksini oluşturmuştur [28].

F. Adsorpsiyon Kinetikleri

Sulu çözeltilerden C.I. Vat Green 1'in mZVI ile adsorpsiyon kinetiklerini belirleyebilmek amacıyla farklı sıcaklık ve temas süresine bağlı olarak elde edilen veriler pseudo birinci dereceden Lagergren [70] ve pseudo ikinci dereceden Ho ve McKay [71] kinetik eşitliklerle analiz edilmiştir. Tablo 1, C.I. Vat Green 1 adsorpsiyonu için her iki modelin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Her iki modelin uygulanabilirliğini gösteren regresyon katsayıları (R²) dikkate alındığında ve kıyaslandığında ikinci dereceden modelin R² değerinin 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Bu değerler elde edilen verilerin ikinci dereceden modele daha iyi uyum sağladığını göstermektedir. Her bir sıcaklık için kinetik eşitliklerden hesaplanan hız sabitleri ve denge adsorpsiyon kapasiteleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. C.I. Vat Green 1 adsorpsiyonu için pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden modellerinin uygulanabilirliği.

Sıcaklık (°C)	Lagergren Pseudo-Birinci Derece	R ²	Ho ve McKay Pseudo-İkinci Derece	R ²
30	y = -0.0125x + 2.6314	0.9812	y = 0.0545x + 2.7645	0.9980
45	y = -0.0135x + 3.2353	0.9758	y = 0.0337x + 2.1357	0.9948
60	y = -0.0157x + 3.7746	0.9499	y = 0.0231x + 1.5454	0.9913

Pseudo ikinci dereceden model için hesaplanan q_e değerleri, deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile uyum içerisinde. Pseudo ikinci dereceden modele göre 30, 45 ve 60 °C için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) sırasıyla 18.34, 29.67 ve 43.29 mg/g iken bu değerler deneysel olarak sırasıyla 15.92, 24.79 ve 36.05 mg/g olarak belirlenmiştir. Hız sabiti değerleri üç sıcaklık için sırasıyla 0.0010, 0.0005 ve 0.0003 g/mg.dk olarak bulunmuştur. Bu değerler daha önce mZVI üzerine TC (Tetrasiklin) (sırasıyla 0.0035, 0.0031, and 0.0054 g/mg.dk) ve OTC (Oksitetrasiklin) (sırasıyla 0.013, 0.004 ve 0.013 g/mg.dk) adsorpsiyonu için bulunan değerlerden çok daha

düşüktür [54]. Hesaplanan üç hız sabiti değerinin farklılıklar sergilemesi adsorpsiyonun sıcaklıkla değiştiğini göstermektedir. Hız sınırlayıcı adım, iki faz arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sebebiyle bir çözeltiden giderimin gerçekleştiği kemisorpsiyonu içeren bir yüzey adsorpsiyonu olabilir [54,72,73]. Pseudo ikinci dereceden model kinetikleri, sulu çözeltilerden boyaların adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir [74] ve bu çalışmada da elde edilen verilere en iyi uyumu göstermiştir.

Tablo 2. Birinci ve ikinci dereceden hız sabitleri (k_1 , k_2) ile denge adsorpsiyon kapasitelerinin (q_e) sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	q_e , deneysel (mg/g)	Pseudo - Birinci derece		Pseudo - İkinci derece	
		k_1 (dk ⁻¹)	q_e , hesap (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	q_e , hesap (mg/g)
30	15.924	0.0125	13.8930	0.001074	18.3486
45	24.799	0.0135	25.4139	0.000532	29.6736
60	36.057	0.0157	43.5801	0.000345	43.2900

G. Adsorpsiyon İzotermi

mZVI'in C.I. Vat Green 1 için adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç derişimlerinde yapılan analizlerden elde edilen verilerden yola çıkılarak sırasıyla C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği ve $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği çizilerek Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin uygulanabilirliği ortaya koyulmak istenmiştir. İzoterm sabitleri ve belirlenen regresyon katsayıları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. mZVI üzerine C.I. Vat Green 1'in adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q^0 (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_F	n	R^2
30	15.85	5.0887	0.9997	14.436	13.56852	0.2509
45	24.94	7.7115	1	17.6405	7.68049	0.5081
60	36.50	6.3721	1	22.6577	4.90918	0.8188

Çalışılan şartlar altında mZVI üzerine C.I. Vat Green 1'in adsorpsiyonunun Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Benzer şekilde daha önceki çalışmamızda da Tetrasiklin ve Oksitetrasiklin'in mZVI ile sorpsiyonunun Langmuir izotermi ile ifade edilebileceği bulunmuştur [54]. Langmuir izotermine göre mZVI'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q^0) 30, 45 ve 60 °C için sırasıyla 15.85, 24.94 ve 36.50 mg/g olarak hesaplanmıştır. 60 °C için belirlenen 36.50 değeri, mZVI ile OTC gideriminin yapıldığı çalışmada [54] hesaplanan 34.01 mg/g değerine yakın iken nZVI üzerine Vat Green 1'in adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada [21] bulunan 70.92 mg/g değerinden küçüktür.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada sulu çözeltilerden C.I. Vat Green 1'in uzaklaştırılması amacıyla ticari olarak satın alınıp sadece yıkama işleminden geçirilmiş olan mZVI'nin adsorpsiyon özelliği incelenmiştir. Sonuçlar, sulu çözeltilerden C.I. Vat Green 1'in etkili bir şekilde uzaklaştırılması için mikro ölçekli sıfır değerlikli demirin düşük maliyetli bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışılan kirleticinin giderimi daha çok asidik pH'da gerçekleşmiştir. 5.2 m²/g BET yüzey alanı yüksek giderim verimi sağlarken, 5.73 olan pH_{zpc} değerinden daha küçük pH değerlerinde mZVI'nin pozitif yüklü olması ve asidik pH değerlerinde demir korozyonunun daha fazla şekilde meydana gelmesi, pH:3'de en yüksek giderim veriminin (%97) gözlenmesine sebep olmuştur. Demir dozajlarının 2 ile 5 g/L arasında değiştiği durumlarda aşırı demir kullanımı pH'ın artmasına ve bu durum da mZVI yüzeyindeki aktif alanların azalmasına neden olduğundan en yüksek giderim verimi (%97), 1 g/L mZVI dozajında meydana gelmiştir. Optimum pH:3 ve mZVI dozajı da 1 g/L olarak belirlenmiş ayrıca sıcaklığın 30 ve 60 °C arasındaki artışı boya giderim veriminin %32'den %72'ye çıkmasını sağlamıştır. TOK giderim verimi sonuçları, giderim metodunun adsorpsiyon olduğunu doğrulamıştır. mZVI ile C.I. Vat Green 1'in giderimi neticesinde elde edilen adsorpsiyon kinetikleri, pseudo ikinci dereceden modele en iyi şekilde uyum gösterirken, izoterm çalışmasının sonuçları ise dengedeki sonuçların Langmuir modeli ile temsil edilebileceğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 36.50 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak sulu ortamlardan boya gibi kirleticilerin giderilebilmesi için kullanılan adsorbentin iyi bir performans sergilediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Fu, F., Han, W., Tang, B., Hu, M., & Cheng, Z. (2013). Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity. *Chemical Engineering Journal*, 232, 534–540. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.014>.
- [2] Lee, J.W., Cha, D.K., Oh, Y.K., Ko, K.B., & Jin, S.H. (2010). Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 354–360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.038>.
- [3] Chang, M-C., Shu, H-Y., & Yu, H-H. (2006). An integrated technique using zero-valent iron and UV/H₂O₂ sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. Acid Black 24 wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, 138, 574–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.088>.
- [4] Ravikumar, K.V.G., Santhosh S., Sudakaran, S.V., Nancharaiah, Y.V., Mrudula P., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2018). Biogenic nano zero valent iron (Bio-nZVI) anaerobic granules for textile dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1683–1689. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.023>.
- [5] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [6] Chatterjee, S., Lim, S-R., & Woo, S.H. (2010). Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 160, 27–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.045>.
- [7] Paul, S.A., Chavan, S.K., & Khambe, S.D. (2012). Studies on characterization of textile industrial waste water in Solapur city. *International Journal of Chemical Sciences*, 10(2), 635-642.
- [8] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *Journal Chemical Engineering Process Technology*, 5, 182. DOI: <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.
- [9] Karam, A., Zaher, K., & Mahmoud, A.S. (2020). Comparative Studies of Using Nano Zerovalent Iron, Activated Carbon, and Green Synthesized Nano Zerovalent Iron for Textile Wastewater Color Removal Using Artificial Intelligence, Regression Analysis, Adsorption Isotherm, and Kinetic Studies. *Air, Soil and Water Research*, 13, 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1177/1178622120908273>.
- [10] Zhang, L., Shao, Q., & Xu, C. (2019). Enhanced azo dye removal from wastewater by coupling sulfidated zero-valent iron with a chelator. *Journal of Cleaner Production*, 213, 753-761. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.183>.
- [11] Wang, S., Song, Y., & Sun, Y. (2018). Enhanced dyes removal by sulfidated zerovalent iron: Kinetics and influencing factors. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 339–347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.014>.
- [12] Sun, X., Kurokawa, T., Suzuki, M., Takağı, M., & Kawase, Y. (2015). Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 1057–1071. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1038181>.
- [13] Du, Y., Dai, M., Cao, J., Peng, C., Ali, I., Naz, I., & Li, J. (2020). Efficient removal of acid orange 7 using a porous adsorbent-supported zero-valent iron as a synergistic catalyst in advanced oxidation process. *Chemosphere*, 244, 125522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125522>.
- [14] Basavarajappa, P.S., Seethya, N.H.B., Ganganagappa, N., Eshwaraswamy, K.B., & Reddy, K.R. (2018). Enhanced Photocatalytic Activity and Biosensing of Gadolinium Substituted BiFeO₃ Nanoparticles. *ChemistrySelect*, 3(31), 9025–9033. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.201801198>.
- [15] Lops, C., Ancona, A., Di Cesare, K., Dumontel, B., Garino, N., Canavese, G., Hernández, S., & Cauda, V. (2019). Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 629–640. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.078>.
- [16] Reddy, V.C., Reddy, N.I., Akkinapally, B., Harish, V.V.N., Reddy, R.K., & Jaesool, S. (2019). Mn-doped ZrO₂ nanoparticles prepared by a template-free method for electrochemical energy storage and abatement of dye degradation. *Ceramics International*, 45, 15298–15306. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.020>.
- [17] Tavangar, T., Karimi, M., Rezakazemi, M., Reddy, K.R., & Aminabhavi, T.M. (2019). Textile waste, dyes/inorganic salts separation of cerium oxide-loaded loose nanofiltration polyethersulfone membranes. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123787. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123787>.
- [18] Ain, Q.U., Rasheed, U., Yaseen, M., Zhang, H., & Tonga, Z. (2020). Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122758>.

- [19] Chequer, F.M.D., Dorta, D.J., & Oliveira, D.P.D. (2011). Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? Ed: Hauser, P.J. (Ed.), *Advances in Treating Textile Effluent*. InTech, Rijeka, Croatia, Sayfa: 27-48. DOI: <https://doi.org/10.5772/19872>.
- [20] Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules*, 26, 5419. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
- [21] Arabi, S., Sohrabi, M.R., & Khosravi, M., 2013. Adsorption kinetics and thermodynamics of vat dye onto nano zero-valent iron. *Indian Journal of Chemical Technology*, 20(3), 173-179.
- [22] Qayyum, S., Nasir, A., Mian, A.H., Rehman, S., Qayum, S., Siddiqui, M.F., & Kalsoom, U. (2020). Extraction of Peroxidase Enzyme from Different Vegetables for Biodegradation of Vat Dyes. *Applied Nanoscience*, 10, 5191–5199. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01348-4>.
- [23] Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*. Ed: Dr. Klaus Hunger, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 660. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527602011>.
- [24] Kariyajanavar, P., Narayana, J., & Nayaka, Y.A. (2012). Degradation of Simulated Dye Wastewater by Electrochemical Method on Carbon Electrodes. *Indian Journal of Natural Sciences*, 11(10), 809-821.
- [25] Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A.A. (2020). A review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [26] Balan, D.S.L., & Monteiro, R.T.R. (2001). Decolorization of textile Indigo dye by ligninolytic fungi. *Journal of Biotechnology*, 89:141-145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00304-2).
- [27] Forgacs, E., Cserhati, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953–971. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [28] Hamdy, A., Mostafa, M.K., & Nasr, M. (2018). Zero-valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation. *Water Science & Technology*, 78(2): 367–378. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.306>.
- [29] Raman, C., & Kanmani, S. (2016). Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *Journal of Environmental Management*, 177, 341–355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>.
- [30] Moghaddam, H.M., Beitollahi, H., Tajik, S., Malakootian, M., & Maleh, H.K. (2014). Simultaneous determination of hydroxylamine and phenol using a nanostructure-based electrochemical sensor. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 7431–7441. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3938-8>.
- [31] Gupta, V.K., & Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal — A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [32] Sansuk, S., Srijaranai, S., & Srijaranai, S. (2016). A new approach for removing anionic organic dyes from wastewater based on electrostatically driven assembly. *Environmental Science & Technology*, 50(12), 6477–6484. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00919>.
- [33] Li, Z., Sellaouib, L., Franco, D., Netto, M.S., Georgin, J., Dotto, G.L., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Bonilla-Petriciolet, A., & Li, Q. (2020). Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single and binary systems: Experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124467>.
- [34] Zhao, X., Zhao, H., Dai, W., Wei, Y., Wang, Y., Zhang, Y., Zhi, L., Huang, H., & Gao, Z. (2018). A metal-organic framework with large 1-D channels and rich single bondOH sites for high-efficiency chloramphenicol removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 526, 28–34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.095>.
- [35] Fan, F., Wang, B., Yuan, S.H., Wu, X.H., Chen, J., & Wang, L.L. (2010). Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*, 101(19), 7661–7664. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.046>.
- [36] Yu, J., Hou, X., Hu, X., Yuan, H., Wang, J., & Chen, C. (2019). Efficient degradation of chloramphenicol by zero-valent iron microspheres and new insights in mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117876. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117876>.
- [37] Alqadami, A., Naushad, M., Abdalla, M., Khan, M., & Alothman, Z. (2016). Adsorptive removal of toxic dye using Fe₃O₄-TSC nanocomposite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(11), 3806–3813. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00446>.
- [38] Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Kousha, M., Naushad, M., & Bhatnagar, A. (2017). Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *Journal of Cleaner Production*, 152, 443–453. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.119>.
- [39] Tatarchuk, T., Paliychuk, N., Bitra, R.B., Shyichuk, A., Naushade, M., Mironyuk, I., & Ziółkowskad, D. (2019). Adsorptive removal of toxic Methylene Blue and Acid Orange 7 dyes from aqueous medium using

- cobalt-zinc ferrite nanoadsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 150, 374-385. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23751>.
- [40] Mohanraj, J., Durgalakshmi, D., Balakumar, S., Aruna, P., Ganesan, S., Rajendran, S., & Naushad, M. (2020). Low cost and quick time absorption of organic dye pollutants under ambient condition using partially exfoliated graphite. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101078. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101078>.
- [41] Naushad, M., Ahamad, T., AlOthman, Z.A., & Al-Muhtaseb, A.H. (2019). Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg(II) metal ion from aqueous environment: adsorption kinetics & isotherm modelling. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.090>.
- [42] Saxe, J.P., Lubenow, B.L., Chiu, P.C., & Cha, D.K. (2006). Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: I. Evaluation of system performance. *Water Environment Research*, 78(1), 19–25. DOI: <https://doi.org/10.2175/106143005x84477>.
- [43] Ma, L.M., & Zhang, W.X. (2008). Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 42(15), 5384–5389. DOI: <https://doi.org/10.1021/es801743s>.
- [44] Zhang, Y., Jing, Y., Quan, X., Liu, Y., & Onu, P. (2011). A built-in zero valent iron anaerobic reactor to enhance treatment of azo dye wastewater. *Water Science Technology*, 63(4):741-746. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2011.301>.
- [45] Su, Y., Adeleye, A.S., Keller, A.A., Huang, Y., Dai, C., Zhou, X., & Zhang, Y. (2015). Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal. *Water Research*, 74, 47-57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.004>.
- [46] Du, J., Bao, J., Lu, C., & Werner, D. (2016). Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS@Fe₀ particles. *Water Research*, 102, 73-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.009>.
- [47] Ezzatahmedi, N., Ayoko, G.A., Millar, G.J., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., & Xi, Y. (2017). Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 312, 336–350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.154>.
- [48] Marcelo, C.R., Puiatti, G.A., Nascimento, M.A., Oliveira, A.F., & Lopes, R.P. (2018). Degradation of the Reactive Blue 4 Dye in Aqueous Solution Using Zero-Valent Copper Nanoparticles. *J. Nanomater.*, 2018, 4642038. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/4642038>.
- [49] Nguyen, D.T.C., Dang, H.H., Vo, D.-V.N., Bach, L.G., Nguyen, T.D., & Tran, T.V. (2021). Biogenic synthesis of MgO nanoparticles from different extracts (flower, bark, leaf) of *Tecoma stans* (L.) and their utilization in selected organic dyes treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124146>.
- [50] Latha, K., & Selvi, S.A. (2020). Green synthesis of TiO₂ nanoparticle prepared from *tridax procumbens* leaf extract for dye adsorption and their isotherm and kinetic studies. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Res.*, 5 (1), 293-304.
- [51] Raman, C.D., & Kanmani, S. (2018). Decolorization of mono azo dye and textile wastewater using nano iron particles. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38, 366-376. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.13063>.
- [52] Abdel Ghafar, H.H., Ali, G.A.M., Fouad, O.A., & Makhlof, S.A. (2015). Enhancement of adsorption efficiency of methylene blue on Co₃O₄/SiO₂ nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 53(11), 2980-2989. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.871343>.
- [53] National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information, 2005, Vat Green 1, (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vat-Green-1>), Erişim Tarihi: 15 Nisan 2022.
- [54] Hanay, Ö., Yıldız, B., Aslan, S., & Hasar, H. (2014). Removal of tetracycline and oxytetracycline by microscale zerovalent iron and formation of transformation products. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3774–3782. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2342-1>.
- [55] Huguet, M.R., & Marshall, W.D. (2009). Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1081–1087. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.062>.
- [56] Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., & O'Connor, C.J. (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104 (9), 3893–3946. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- [57] Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of The Total Environment*, 466–467, 210–213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.022>.

- [58] He, Y., Gao, J-F., Feng, F-Q., Liu, C., Peng, Y-Z., & Wang, S-Y. (2012). The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 179, 8–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.107>.
- [59] Fan, J., Guo, Y., Wang, J., & Fan, M. (2009). Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 904–910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>.
- [60] Chen, J.L., Al-Abed, S.R., Ryan, J.A., & Li, Z. (2001). Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 83, 243–254. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00193-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00193-5).
- [61] Sun, Y., Li, J., Huang, T., & Guan, X. (2016). The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Research*, 100, 277–295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.031>.
- [62] Yang, G.C.C., & Lee, H.L. (2005). Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research*, 39:884–894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.030>.
- [63] Donadelli, J.A., Carlos, L., Arques, A., & García Einschlag, F.S. (2018). Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 231, 51–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.057>.
- [64] Cwiertny, D.M., & Roberts, A.L. (2005). On the nonlinear relationship between kobs and reductant mass loading in iron batch systems. *Environmental Science & Technology*, 39, 8948–8957. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es050472j>.
- [65] Li, J., Li, Y., & Meng, Q. (2010). Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 174, 188-193. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.035>.
- [66] Le, C., Wu, J-H., Li, P., Wang, X., Zhu, N-W., Wu, P-X., & Yang, B. (2011). Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron. *Water Science Technology*, 64(3), 754-759. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2011.708>.
- [67] Arabi, S., & Sohrabi, M. (2014). Removal of methylene blue, a basic dye, from aqueous solutions using nano-zerovalent iron. *Water Science & Technology*, 70 (1), 24–31. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2014.189>.
- [68] Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (S1), S1445-S1451. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>.
- [69] Davarnejad, R., Azizi, A., Mohammadi, M., & Mansoori, S. (2020). A green technique for synthesising iron oxide nanoparticles by extract of centaurea cyanus plant: an optimised adsorption process for methylene blue. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1756273>.
- [70] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe (On the theory of so-called adsorption of soluble substances). *Kungliga svenska vetenskaps akademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- [71] Ho, Y.-S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191. DOI: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- [72] Robati, D. (2013). Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(55). DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>.
- [73] Sahoo, T., & Prélôt, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater, Kitap Adı: *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 161-222. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [74] Hubbe, M.A., Azizian, S., & Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 14(3), 7582-7626. DOI: <https://doi.org/10.15376/BIORES.14.3.7582-7626>.