



SENTETİK ATIKSULARDAN REAKTİF SARI 145 BOYASININ UZAKLAŞTIRILMASI: YER FISTIĞI KABUKLARININ ADSORBAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Hakan ÇELEBİ^{1*}, İsmail BİLİCAN², İsmail ŞİMŞEK¹, Tolga BAHADIR¹, Şevket TULUN¹

¹Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

²ASUBTAM-Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Aksaray Üniversitesi, 68100, Aksaray, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Adsorpsiyon,
Boyar Madde,
Fıstık Kabuğu,
Reaktif Sarı 145,
Tarımsal Atık.*

Öz

Hem sektörel hem de evsel kullanımlarla açığa çıkan tarım ve gıda atıkları besin zincirinin en önemli atıklarındandır. Tüm dünyada değerli özelliklere sahip bu atıklar doğrudan çöp alanlarına atılmaktadır. Bu çalışmada, atık olarak çöpe atılan yer fıstığı kabukları toz formda Reaktif Sarı 145'in sentetik çözeltiden giderimi amacıyla kullanılmıştır. Değerlendirme için, sabit karıştırma hızı (150±5 rpm) ve 10±3 mg/L Reaktif Sarı 145 dozunda; pH, temas süresi, fıstık kabuğu dozu ve sıcaklık faktörlerinin etkileri incelenmiştir. Fıstık kabuğunun yapısı ve yüzey kimyası FTIR, pH_{ZPC}, ve SEM ile ortaya konulmuştur. FTIR pikleri, fıstık kabuğu yüzeyi üzerinde Reaktif Sarı 145'in tutunabildiğini gösteren spesifik fonksiyonel grupların varlığını ispatlamıştır. Fıstık kabuğu yüzeyindeki gözenekli yapının Reaktif Sarı 145 giderimi için avantajlı olduğu görülmüştür. Optimum şartlarda (Fıstık kabuğu dozu: 0,5 g, pH: 2,0, süre: 30 dakika, sıcaklık: 20 °C) Fıstık kabuğu için yaklaşık %75 Reaktif Sarı 145 verimi elde edilmiştir. Fizisorpsiyonun ön planda olduğu ve tek katmanlı adsorpsiyonun gerçekleştiği sürecin Langmuir ve yalancı ikinci derece modellerine uyduğu görülmektedir. Termodinamik verileri sürecin kendiliğinden ve endotermik gerçekleştiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Reaktif Sarı 145 için 9,438 mg/g olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar, fıstık kabuğunun, Reaktif Sarı 145 giderimi için hem umut verici hem de alternatif çevre dostu bir adsorbent olduğunu desteklemektedir.

REMOVAL OF REACTIVE YELLOW 145 DYE FROM SYNTHETIC WASTEWATER: EVALUATION OF PEANUT SHELLS AS AN ADSORBENT

Keywords

*Adsorption,
Dyestuff,
Peanut Shell,
Reactive Yellow 145,
Agricultural Waste.*

Abstract

Agricultural and food waste is one of the most important wastes in the food chain, generated by both industrial and domestic use. All over the world, these wastes with valuable properties are directly disposed of in landfills. In this study, peanut shells discarded as waste were used for the removal of Reactive Yellow 145 in powder form from synthetic solution. For the evaluation, the effects of pH, contact time, peanut shell dose and temperature factors were investigated at constant stirring speed (150±5 rpm) and Reactive Yellow 145 dose of 10±3 mg/L. The structure and surface chemistry of the peanut shell were revealed by FTIR, pH_{ZPC}, and SEM. FTIR peaks proved the presence of specific functional groups on the peanut shell surface, indicating that Reactive Yellow 145 can bind to it. The porous structure on the peanut shell surface was found to be advantageous for the removal of Reactive Yellow 145. Under optimum conditions (Peanut shell dose: 0.5 g, pH: 2.0, time: 30 minutes, temperature: 20 °C), about 75% Reactive Yellow 145 yield was obtained for peanut shell. It is seen that the process in which physisorption is at the forefront and monolayer adsorption takes place fits the Langmuir and pseudo-second order models. Thermodynamic data showed that the process was spontaneous and endothermic. The maximum adsorption capacity was determined as 9,438 mg/g for Reactive Yellow 145. The results support that peanut shell is both a promising and alternative environmentally friendly adsorbent for Reactive Yellow 145 removal.

* İlgili yazar / Corresponding author: hakanaz.celebi@gmail.com, +90-382-288-3598

Alıntı / Cite

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.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

H. Çelebi, 0000-0002-7726-128X
İ. Bilican, 0000-0002-4415-6803
İ. Şimşek, 0000-0003-1950-5159
T. Bahadır, 0000-0001-9647-0338
Ş. Tulun, 0000-0002-0570-7617

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	01.03.2024
Revizyon Tarihi / Revision Date	15.03.2024
Kabul Tarihi / Accepted Date	15.03.2024
Yayın Tarihi / Published Date	25.03.2024

REMOVAL OF REACTIVE YELLOW 145 DYE FROM SYNTHETIC WASTEWATER: EVALUATION OF PEANUT SHELLS AS AN ADSORBENT

Hakan ÇELEBİ^{1†}, İsmail BİLİCAN², İsmail ŞİMŞEK¹, Tolga BAHADIR¹, Şevket TULUN¹

¹Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

²ASUBTAM-Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Aksaray Üniversitesi, 68100, Aksaray, Türkiye

Highlights

- The adsorption process fits the Langmuir and pseudo-second order models.
- According to thermodynamic data, adsorption occurs spontaneously and endothermically.
- The maximum adsorption capacity of peanut shell is 9.438 mg/g.
- Peanut shell is both a promising and eco-friendly adsorbent for the removal of Reactive Yellow 145.

Purpose and Scope

This research article aims to reveal the usability of peanut shells as an adsorbent in the removal of Reactive Yellow 145 dye from synthetic wastewater.

Design/methodology/approach

The effects of peanut shells on Reactive Yellow 145 removal by adsorption method were investigated in the scope of the waste removal with waste approach. In this context, removal performance was evaluated according to basic factors such as pH, dose, temperature and time. Additionally, the surface structure of the peanut shell, optimum thermodynamics, isotherm and kinetic models were determined.

Findings

The optimum adsorption conditions for peanut shells were determined as follows: Peanut shell dose: 0.5 g, pH: 2.0, contact time: 30 min., temperature: 20 °C. It has been observed that peanut shell and Reactive Yellow 145 are compatible with Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetics in terms of isotherm and kinetics. The maximum adsorption capacity and correlation coefficient (R^2) are 9.438 mg/g and 0.9966 respectively. According to factors such as FTIR, thermodynamics and pH, it can be said that adsorption is physisorption. The data obtained in the study show that peanut shell has the potential to be used as an efficient and economically applicable adsorbent in the removal of Reactive Yellow 145.

Originality

The low dye removal efficiency causes a limiting effect in the use of raw wastes as adsorbents. Considering these negativities, modification of adsorbents comes to the fore. Modification processes can increase the adsorption performance for the removal of pollutants by changing various physicochemical properties of agricultural wastes. However, in some cases, the structure of the adsorbent may be negatively affected, the pores are deformed and the purification efficiency is still not at the desired level. Since modified materials are preferred in the literature, especially in the adsorption of Reactive Yellow 145, peanut shell in raw form without any processing was preferred in this study. This situation reveals the originality of the study. Thus, negativities such as the cost of activating chemicals, secondary pollution and chemical toxicity in dye removal are prevented.

[†] İlgili yazar / Corresponding author: hakanaz.celebi@gmail.com, +90-382-288-3598

1. Giriş (Introduction)

Ekosistemin en değerli ve vazgeçilmez unsurunun su olduğu bilinen bir gerçektir. "Su hayattır" sözü, hem geniş uygulama alanlarında kullanımı hem de tüm canlı yaşamını desteklemesi açısından suyun önemini gözler önüne sermektedir (Kenda vd., 2024). Ancak antropojenik evsel ve endüstriyel aktiviteler, uluslararası ölçekte belirlenen standartları aşan olumsuz su kalite kriterlerine zemin hazırlamaktadır (Bailey vd., 2022). Su ve atık sularda boyar maddelerin varlığı toksik ve kanserojen olup, insan sağlığı da dâhil olmak üzere trofik zincirdeki tüm canlı organizmalar için risk oluşturmaktadır. Boyar maddeler, en başta tekstil endüstrisi olmak üzere kâğıt, ilaç, gıda, deri üretimi, kişisel bakım ürünleri gibi birçok sektörde de kullanılmaktadır (Kanwal vd., 2023). Tekstil üretim sürecinde 300 L'ye kadar su gereksinimi olabilmektedir ve bu suyun yaklaşık %80'i atıksuya dönüşmektedir (Meili vd., 2019). Bu atıksuyun içeriğinde ise uygulanan boyar maddelerin ürüne sabitlenmemesinden dolayı %50 oranında boyar madde yer almaktadır (da Silva vd., 2023). Sektörde kullanım kolaylığı ve uzun süre kalıcı renk sağlayarak ürün kalitesini arttırmak için sentetik boyar maddeler geliştirilmiştir (Rose vd., 2023). Uluslararası ölçekte her yıl oluşan 800.000 ton boyar maddenin yaklaşık %70'i reaktif azo boyar maddelerdir (Hatimi vd., 2023). Azo boyar maddeler karmaşık aromatik yapılara sahip olmasına rağmen kovalent bağ etkisinden dolayı uygulanabilirliği en çok tercih edilen tehlikeli boyar madde grubudur.

Reaktif boyar maddeler azo, antrakinin, oksazin ve ftalosiyanın gibi çeşitli fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle çeşitli yapılara sahiptirler. Özellikle, reaktif azo boyar maddelerin yapısındaki aromatik halkalara bağlı azo grupları (R1-N=N-R2) onları toksik ve dirençli yapmaktadır (da Silva vd., 2023; Patel vd., 2023). Ayrıca karboksil, hidroksi, amino veya sülfonil fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle amfoterik özelliklere de sahip olabilirler (Barciela vd., 2023). Bu nedenle ham boyar madde içeriğine sahip tekstil atıksuları insanlar ve diğer organizmalarla biyolojik çeşitlilik için risk oluşturmaktadır (El Messaoudi vd., 2022; Farajzadeh-Dehkordi vd., 2023). Alıcı su ortamlarına karışan renkli atıksular, çözünmüş oksijen düşüşüne, fotosentezin engellenmesine yol açmaktadır (Adar & Acar, 2021). Anaerobik koşullar altında, bazı boya türlerinin ayrışması, potansiyel olarak kanserojen olan aromatik aminler gibi ara bileşiklerin oluşumuna yol açar (Hatimi vd., 2023). Azo boyar maddeleri düşük parçalanabilirliklerinden, gün ışığında bozulmaya ve yüksek etkili asimilasyona karşı son derece dirençli olduklarından dolayı geleneksel arıtım süreçlerine dayanıklıdır. Bu nedenle atık sudaki azo boyar maddelerini gidermek için yaratıcı ve uygun maliyetli metotların araştırılması gereklidir (Jinendra vd., 2019; Tanattı, 2021). Bu yöntemlerin yüksek maliyetli olması, düzenli bakım gereksinimleri, kompleks işletme ve ikincil kirlilik gibi dezavantajları bulunmaktadır (Fatima vd., 2023). Farklı atıksu arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında adsorpsiyon, düşük maliyetli, tasarımı, bakımı ve çalıştırılması kolay, kirletici toksisitesine karşı duyarsız ve yeniden kullanımı mümkün (desorplama kapasitesi) kılan bir süreçtir. Şimdiye kadar, atıksudan boyar maddelerin uzaklaştırılması için çok çeşitli adsorbentler kullanılmıştır (Raji vd., 2023). Ancak aktif karbon gibi adsorbentlerin yüksek maliyet ve düşük rejenerasyon durumlarından dolayı performansı yüksek, ucuz adsorbentler alternatif olarak araştırılmaktadır (Selvaraj vd., 2021). Adsorpsiyonun başarısı büyük ölçüde adsorbentin türüne ve atıksudaki kirleticinin kimyasal yapısına bağlıdır. Çevre dostu adsorbent olarak çöp döngüsüne katılan doğal atıkların boyar madde gideriminde kullanılabilme potansiyeli son araştırmalarda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır (Pamukoğlu vd., 2022; Tunc Dede, 2019). Üstelik bunların değerlendirilmesi birçok bölgede katı atık sorununun çözümüne katkı sağlamaktadır. Bu atıklar içerisindeki fıstık yan ürünleri arasında yer alan yer fıstığı kabukları, yapısal özelliklerinden dolayı enerji, sağlık gibi birçok sektörde potansiyel uygulamaya sahiptir ve adsorbent olarak iyi bir seçimdir (Lu vd., 2023). Yer fıstığı kabukları esas olarak lignin, hemiselüloz ve selüloz ile çeşitli hidroksil grupları, karboksil grupları ve diğer fonksiyonel gruplardan oluşur ve bu da onları su arıtımı için uygun biyosorbentler haline getirir (Khiaophong vd., 2022; Kushwaha vd., 2023). Yer fıstığı kabukları aktif yüzey alanlarına göre düşük veya yüksek yoğunluklu adsorbent madde olarak sınıflandırılabilir (Hosseini Taheri vd., 2024; Ungureanu vd., 2023).

Bu çalışma, yer fıstığı kabuklarının (FK), reaktif sarı 145 (RS145) için sentetik atıksudan kesikli deneylerle giderim performansı üzerine yoğunlaşmaktadır. Atıksu arıtımının yanında katı atıkların da etkili yönetimi alıcı ortamlar için önemli bir konudur. Tarımsal gıda atıkları içerisinde yer alan kabuklar atık döngüsünün vazgeçilmez bir parçasıdır ve lifli/lignoselülozik yapıya sahiptirler. Yer fıstığı atıklarının/yan ürünlerinin toplanması ve geri dönüştürülmesi, depolama alanı eksikliği nedeniyle arzu edilen bir seçenek haline geldiğini belirtmek önemlidir. Lignin, hemiselüloz, selüloz ve çeşitli hidroksil, karboksil ve diğer fonksiyonel gruplara sahip FK, yer fıstığının ağırlığının yaklaşık %25-30'unu oluşturur. Dolayısıyla FK aktif yüzey alanlarına göre düşük veya yüksek yoğunluklu adsorbent kullanımı açısından araştırılmaya değerdir. Ayrıca, FK bolluğu, yerelde kolay bulunabilirliği ve potansiyel olarak tehlikeli kirletici maddelere karşı yüksek bağlanma eğilimi nedeniyle son yıllarda daha fazla ilgi görmektedir. Diğer tarımsal atıklardan en önemli farkı, onlara göre çöp sahalarında biyolojik bozunmasının yavaş olmasıdır. Ham formdaki atıkların adsorbent olarak kullanımında boyar madde giderme verimliliğinin düşük olması sınırlayıcı bir etkiye neden olmaktadır. Çoğunlukla laboratuvar ölçekli sentetik atıksuların arıtımı için kullanılan bu atıkların, gerçek ölçekli bir atıksu için uygulanabilirliği hala endişe konusudur. Son zamanlarda, bu olumsuzluklar göz önüne alınarak adsorbent modifikasyonunun ön plana çıktığı görülmektedir. Modifikasyon

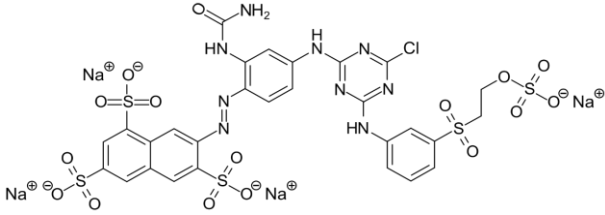
işlemleri tarımsal atıkların hidrofilik/hidrofobik özellikler, yüzey alanı, gözeneklilik, reaktif fonksiyonel gruplar, mikrobiyolojik saldırıya karşı direnç ve termal stabilite gibi çeşitli fizikokimyasal özelliklerini değiştirerek kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon performansını artırmasına rağmen adsorbent yapısı olumsuz etkilenebilmekte, gözenekler deformasyona uğramakta ve arıtım verimi yine istenen düzeyde olmamaktadır. Özellikle RS145'in adsorpsiyonunda modifiye edilmiş materyallerin tercih edilmesinden dolayı bu çalışmada hiçbir işleme uğramamış ham formdaki FK'nin tercih edilmesi bir avantaj olarak görülmektedir. Çünkü boya gideriminde aktifleştirici kimyasalların maliyeti gibi ekonomik veriler ve ikincil kirlilik, kimyasal toksisite gibi diğer faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Bu dezavantajları minimize etmek ve maliyeti sifıra yakın FK gibi atıkların ham performansını tespit etmek için bu çalışma tasarlanmıştır. Bu çalışmada, kullanımları sonucunda kirlilik oluşturmeyen ham adsorbentlere odaklanılarak çöp döngüsünün etkili bileşenleri arasında yer alan FK'nin adsorpsiyon metodu ile RS145 giderimindeki etkileri pH, doz, sıcaklık ve zaman gibi temel faktörlere göre değerlendirilmiştir. Ayrıca, FK'nin yüzey yapısı, optimum termodinamik, izoterm ve kinetik modeller belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Boyar Madde Çözeltisi Hazırlama ve Analitik Ölçüm (Dyestuff Solution Preparation and Analytical Measurement)

RS145 ile pH ayarlaması için kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (%37 HCl) analitik saflıkta Merck KGaA, Darmstadt, Almanya firmasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler Millipore Elix Advantage 5-Synergy UV marka cihaz ile elde edilen ultra saf su (*kimyasal direnci: 18 mΩ-cm*) ile hazırlanmıştır. 10 mg/L RS145 konsantrasyonuna sahip çalışma çözeltileri için 1000 mg/L'lik stok çözelti kullanılmıştır. RS145'in genel özellikleri ve kimyasal yapısı Tablo 1'de sunulmuştur. RS145 konsantrasyonunu ölçmek için 415 nm maksimum adsorpsiyon dalga boyunda (λ_{max}) UV-Vis Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1280) kullanılmıştır.

Tablo 1. RS145 boyar maddesinin spesifik özellikleri (Specific properties of RS145 dyestuff)

Özellikler	RS145 Boyar Maddesi
*C.I. genel adlandırma	*C.I. RY145 dye
Molekül formülü	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅
Molekül ağırlığı	1026.25 (g/mol)
Ticari İsmi	Remazol Yellow 3RS
Kimyasal Yapısı	

*C.I.: Colour Index (renk indeksi)

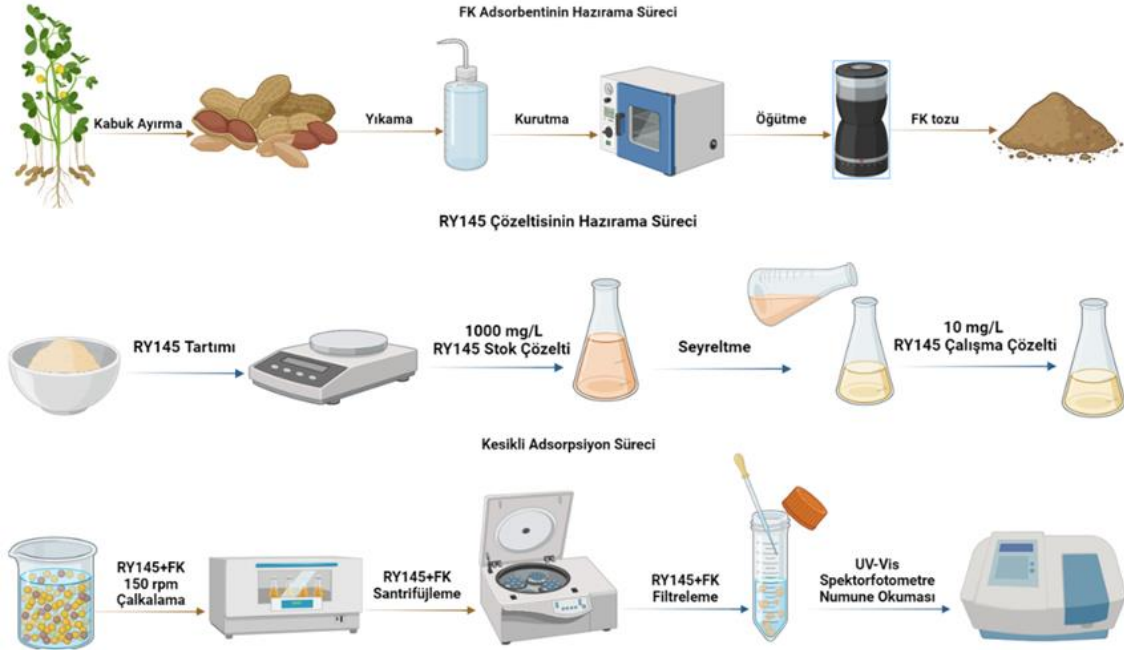
2.2. FK Hazırlanması ve Karakterizasyonu (FK Preparation and Characterization)

Adsorbent olarak tercih edilen FK, Aksaray ilindeki ev, kafe, pazar yeri ve restoranlardan temin edilmiştir. FK başlangıçta bol miktarda saf su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama sürecinden sonra FK Memmert marka etüvde 60°C'de 48 saat kurutulmuştur. FK parçalayıcıda öğütüldükten sonra elekten geçirilerek (Göz no:10) maksimum 2 mm çapında toz formda FK elde edilmiştir. FK'nin yüzeyindeki morfolojik ve elementel analiz, Enerji Dağıtıcı X-ışınları spektroskopisi (EDX, Octane Pro, EDAX, AMETEK, Inc.) ile birleştirilmiş Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM; Fei Quanta FEG 250, 10 kV voltaj) ile gerçekleştirilmiştir. FK yüzeyinde RS145 adsorpsiyonundan önce ve sonra mevcut fonksiyonel grupları karakterize etmek için 4000 ila 500 cm⁻¹ spektral aralıkta Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR, Perkin Elmer Spectrum FTIR C96108) spektroskopisi kullanılmıştır. do-Nascimento vd. (2019) tarafından bildirilen metodolojiye göre FK'nin sıfır şarj noktası (pH_{ZPC}), 1 M HCl ve 1 M NaOH titrasyonları ile belirlenmiştir.

2.3. Kesikli Adsorpsiyon Süreci (Batch Adsorption Process)

Kesikli modda yapılan deneyler, 20±2 °C'lik sabit sıcaklıkta 50 mL'lik çalışma hacminde 10±3 mg/L'lik sabit RS145 konsantrasyonuna sahip Erlenmeyer şişeleri ile gerçekleştirilmiştir. 150±5 rpm'lik sabit karıştırma hızına sahip ZHICHENG marka platform çalkalayıcıda homojen çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Temel adsorpsiyon

parametrelerinin etkinliğini belirlemek için; FK dozu (0,1–5 g), pH (2-12), temas süresi (5-150 dakika), ve sıcaklık (20-40 °C) farklı değerlerde uygulanmıştır. Tüm deneylerde pH izlemesi ve ayarlaması HACH HQ440D marka multimetre ile sağlanmıştır. RS145 molekülerinin FK yüzeyine tutunma sürecinin ve FK hazırlama aşamasının şematik olarak gösterimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmanın şematik gösterimi (*BioRender ile oluşturulmuştur*) (Schematic representation of the experimental study) (created with BioRender)

Adsorpsiyondan sonra FK+RS 45 numuneleri, FK’yi çözülden ayırmak ve analize hazır hale getirmek için 3000 rpm’de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Kesikli deneyler sonucunda santrifüjlenen numuneler Shimadzu UV-1280 marka spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Kesikli çalışmalar üç tekrarlı ve %95 (standart sapma \leq %5) güven limitinde gerçekleştirilmiştir. RS145 adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (mg/g) ve giderim verimliliği (%), sırasıyla denklemler (1) ve (2) kullanılarak belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{1000 \times m} \quad (1)$$

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_0 ve C_e (mg/L cinsinden) sırasıyla başlangıç ve son RS145 konsantrasyonlarıdır ve V (L) çözeltinin hacmidir ve m (g) FK miktarıdır.

Adsorpsiyon sürecinde optimum deneysel koşullar altında izoterm ve kinetik model değerlendirmeleri yapılmıştır. q_e için, kesikli deney sonuçlarını tanımlayan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri ile Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, intrapartikül difüzyon ve Evolich gibi kinetik modelleri kullanılmıştır. Deneysel veriler Tablo 2’de açıklanan ilgili adsorpsiyon modellerine göre değerlendirilmiştir. Ayrıca, Langmuir ile bağlantılı olan boyutsuz ayırma faktörü R_L ($R_L > 1$ elverişsiz; $R_L = 1$ doğrusal; $0 < R_L < 1$ uygun, $R_L = 0$ geri döndürülemez) değeri de hesaplanmıştır. Bu çalışmada farklı sıcaklık koşullarında çalışılan adsorpsiyon prosesi için serbest enerji değişimi ΔG° , entalpi değişimi ΔH° ve entropi değişimi, ΔS° gibi termodinamik parametreler Denklemler (3)-(5) kullanılarak hesaplanmıştır (Lavado-Meza vd., 2023).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

$$\log \left(1000 \frac{Q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (5)$$

Burada, R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol/K); T: çözelti sıcaklığı (K), Kd: adsorpsiyon afinitesi, ΔH° : entalpi, ΔS° : entropi, ΔG° : Standart serbest enerjisi ifade etmektedir.

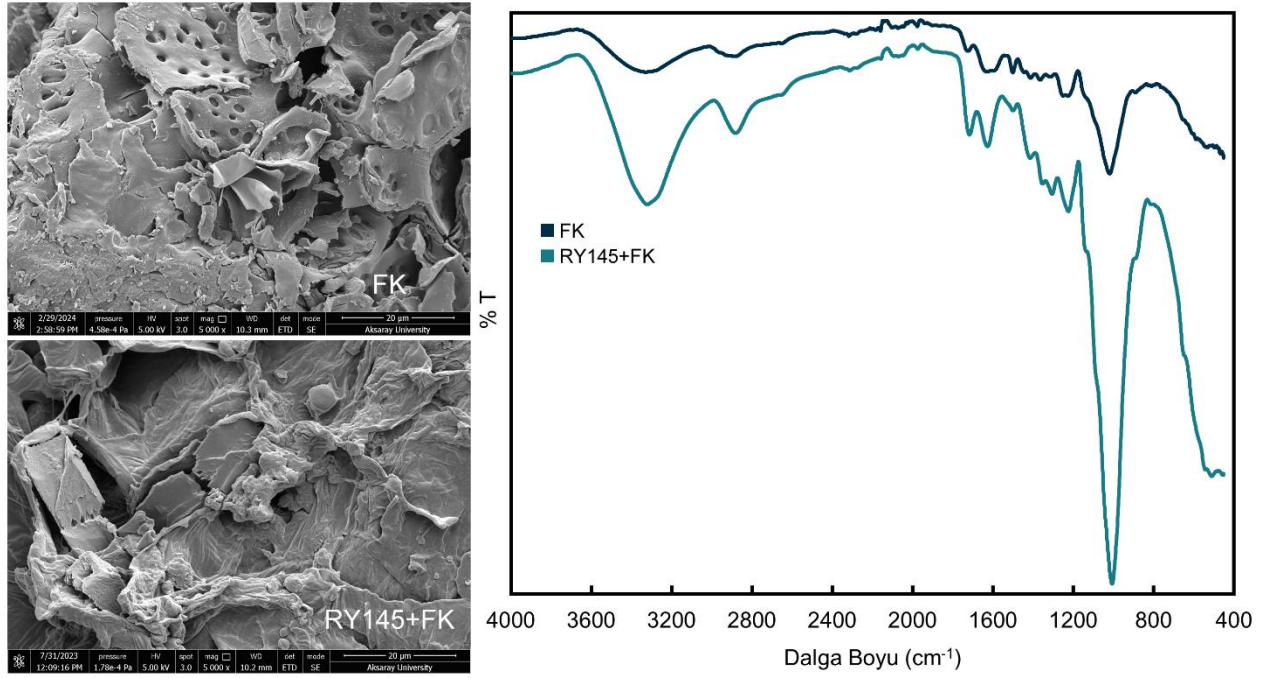
Tablo 2. İzoterm ve kinetik model eşitlikleri (Isotherm and kinetic model equations)

İzotermeler	Lineer eşitlikler
Langmuir	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} (\epsilon^2)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$
<i>C₀: RS145'in giriş konsantrasyonu (mg/L), C_e: RS145'in çıkış konsantrasyonu (mg/L), q_e: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L: Langmuir sabiti (L/mg), K_F: Freundlich sabiti (mg/g), n: Heterojenite faktörü, K_T: Temkin sabiti (L/mg), b_T: Temkin sabiti (J/mol), K_{DR}: spesifik D-R sabiti, ε: Polanyi potansiyeli, R_L: denge parametresi</i>	
Kinetik modeller	Lineer eşitlikler
Yalancı Birinci Derece	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Yalancı İkinci Derece	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$
İntrapartikül Difüzyon	$q_t = K_{ip} t^{1/2} + C$
<i>k₁: Yalancı birinci derece kinetik sabiti (1/min), k₂: Yalancı ikinci derece kinetik sabiti (1/min), α: başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g/dak) ve β: yüzey kaplama sabiti (g/mg), K_{ip}: İntrapartikül Difüzyon sabiti (mg/g·min^{0.5})</i>	

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma (Research Results and Discussion)

3.1. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

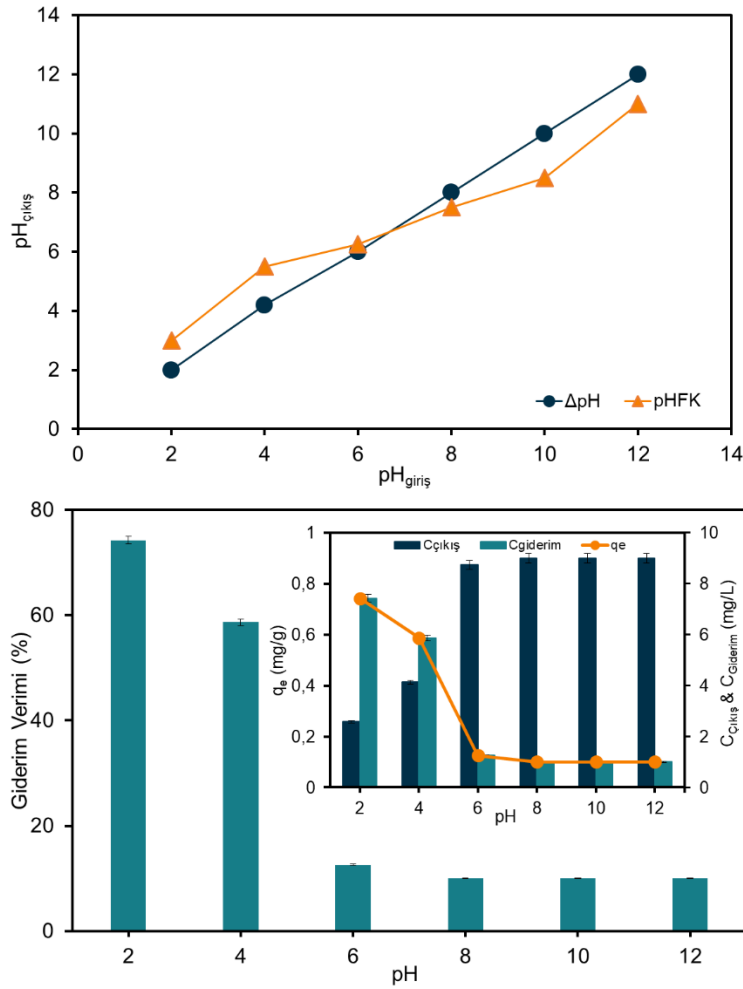
RS145 ile FK'ye ait yüzey morfolojisi görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntüleri yüzeyde çok sayıda büyük ve orta ölçekli gözeneklerin varlığını göstermektedir. FK bu yapısal özellikleri sayesinde çeşitli boyar maddenin gideriminde etkili olmaktadır (Banerje 2019). Bu gözenekler sayesinde RS145'i adsorbe etmek kolaydır. RS145 yüklü FK görüntüleri yüzeyin RS145 ile kaplandığını açıklamaktadır. FK, EDS'ye göre ağırlıkça; C (%47.09), N (%8.66), O (%42.4), K (%0.77) ve Ca (%1.08) elementlerinden oluşmaktadır. RS145 tutunduğunda ise C(%52.22), N (%5.28), O (%42.5) iken K ve Ca tespit edilememiştir. Şekil 2, FK'nın yüzey kimyasını ortaya koyan FTIR spektrumlarını göstermektedir. FK'nın yüzey aktifliği lignoselülozik yapısına bağlı olarak yüksektir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerindeki çeşitli fonksiyonel gruplardan dolayı FK'nın spektrumu karmaşıktır. Karakteristik olarak FK'nın karboksil, karbonil, hidroksil ve amino gibi birçok fonksiyonel gruba sahip olduğu söylenebilir. Şekil 2'den, FK'nın 3337, 1633, 1425, 1225 ve 1025 cm⁻¹ gibi temel piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu pikler O-H, C-H, C-N, S=O, karboksil grubu ve C-O-C grubunun simetrik ve asimetrik gerilmelerine işaret etmektedir. Adsorpsiyon sonrası RS145+FK numunesinde FTIR dağılımları 3337, 1639, 1233 ve 1017 cm⁻¹ spesifik pikleri ile adsorpsiyon öncesinde olduğu gibi O-H, C-H, C-N, S=O, karboksil grubu ve C-O-C gruplarını göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası bazı spektrum değişiklikleri değişimleri RS145'in FK yüzeyine tutunduğunu kanıtlamaktadır. Pik şiddetlerindeki farklılıklar daha önceki çalışmalarla da benzerlik taşımaktadır (Paçzkowski vd., 2021; Yakout ve El-Zaidy, 2023).



Şekil 2. SEM görüntüleri ve FTIR spektrumları (SEM images and FTIR spectra)

3.2. pH Etkisi (pH Effect)

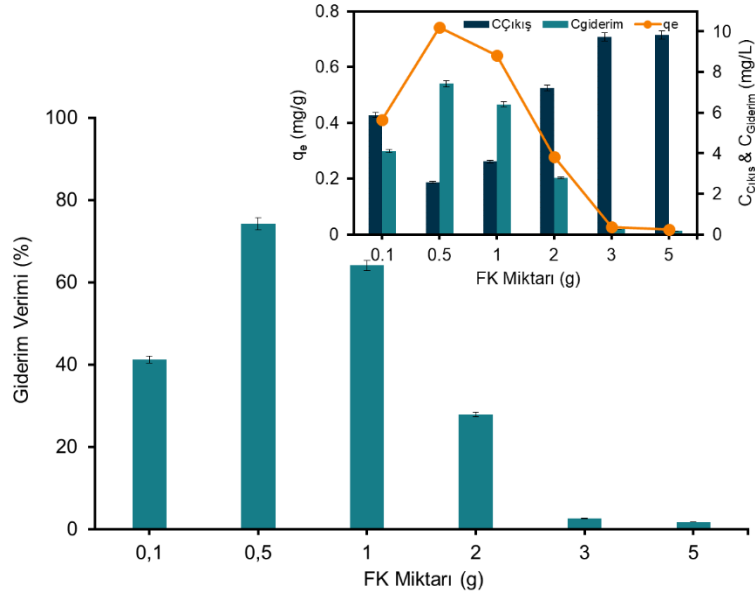
Çözelti pH'ındaki değişimler seçilen adsorbentin yüzey kimyasını ve kirleticilerin farklılaşmasını (çözeltideki farklı kimyasal tepkimeler) etkileyen önemli bir faktördür. Bu faktör de hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının varlığı önem arz etmektedir. Çözelti pH'ındaki değişiklikler, hidroliz, yüzey kompleksleşmesi, redoks reaksiyonları ve çökeltme gibi adsorbent bölgesinin ayrışmasını ve kirleticinin kimyasını kolaylaştırır (Sen, 2023). Asidik (pH=2-6) koşullardan bazik (pH=8-12) koşullara doğru değişen pH'larda FK'nin RS145 molekülleri üzerindeki etkiler Şekil 3'te verilmiştir. RS145 moleküllerinin FK'ye adsorbe olma eğilimi 2-12 gibi geniş bir pH aralığında izlenmiştir. RS145 iyonlarının giderim oranı pH 2'de yüksek iken pH 4-12 arasında hızla düşüşe geçmiştir. Elde edilen sonuçlar, pH 2 değerinde RS145'in FK tarafından hızlı adsorbe edildiğini göstermektedir. pH 2'de RS145 için q_e 7.25 mg/g ve %74.20 giderim verimi sağlanmıştır. RS145, $pH \leq 2$ 'de fonksiyonel grupların yüksek oranda protonlanmasından dolayı FK ile RS145 arasında bir elektrostatik çekim gerçekleşmesine neden olur ve bu da RS 145'in giderimini artırır. Zaten RS145 anyonik bir boya olduğundan, pozitif yüklü ($-OH^{+2}$ ve $-NH^{+3}$) bir adsorbent yüzeyi, asidik pH değerinde iyi bir adsorpsiyon sürecini destekler niteliktedir. Ancak $pH \geq 4$ 'de ise fonksiyonel gruplar protondan arınmaya başlar ve FK ile RS145 arasında elektrostatik çekim azalarak RS145'in giderim verimi düşüşe geçer. Bu düşüş ise FK yüzeyinin negatif yüklü gruplara etkili bir şekilde bağlanamamasından kaynaklanmaktadır. Cui vd. (2015)'e göre düşük pH, adsorbent içindeki iyon değişim bölgelerinde şiddetli rekabete neden olan çok sayıda H_3O^+ 'ı beraberinde getirmiş ancak pH arttıkça, adsorbent içindeki protonlanmış fonksiyonel grupların protonu giderilmiştir, böylece adsorbent adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Ofudje vd. (2021) görüşüne göre, yapılarında RS145 boyası gibi sülfonatlı organik azo bileşikleri içeren anyonik boyalar yüksek pH değerlerinde, sulu çözeltilerde sodyum tuzları üretir. pH'ın pH_{zpc} yüzey yükünün sıfır (pozitif yük=negatif yük) olduğu, belirli bir pH olarak tanımlanır. Genel olarak $pH < pH_{zpc}$ durumunda adsorbent yüzeyi pozitif yüklü olacağından kirletici ve yüzey etkileşimi artar. Oysa $pH > pH_{zpc}$ 'de yüzey negatif yüklü hale gelir ve kirletici ile yüzey arasında zayıf bir bağ kurulur. Bu nedenle, katyonik boyar maddelerin giderimi, OH^- ve COO^- gruplarının varlığından dolayı $pH > pH_{zpc}$ 'de tercih edilirken, anyonik azo grup boyar maddelerde adsorpsiyon süreci, H^+ iyonlarının varlığından dolayı $pH < pH_{zpc}$ 'de tercih edilir (Sen, 2023). FK'nin pH_{zpc} 'sinin 6,25 olduğu Şekil 3'te görülmektedir. FK'nin yüzeyi $pH < 6.25$ değerlerinde protonlanır ve bu sayede negatif yüklü kirleticilerin adsorpsiyonu kolaylaşır. İncelenen RS145'in fonksiyonel grupları 6,25'ten düşük pH'ta maksimum giderim verimi elde edilmesine imkân sunmaktadır. FK üzerindeki yük dengesini daha katyonik bir yapıya dönüştürmek için asidik pH'ta deneyler yapılması gerekir.



Şekil 3. pH etkisi (pH effect)

3.3. FK Miktarının Etkisi (Effect of FK Amount)

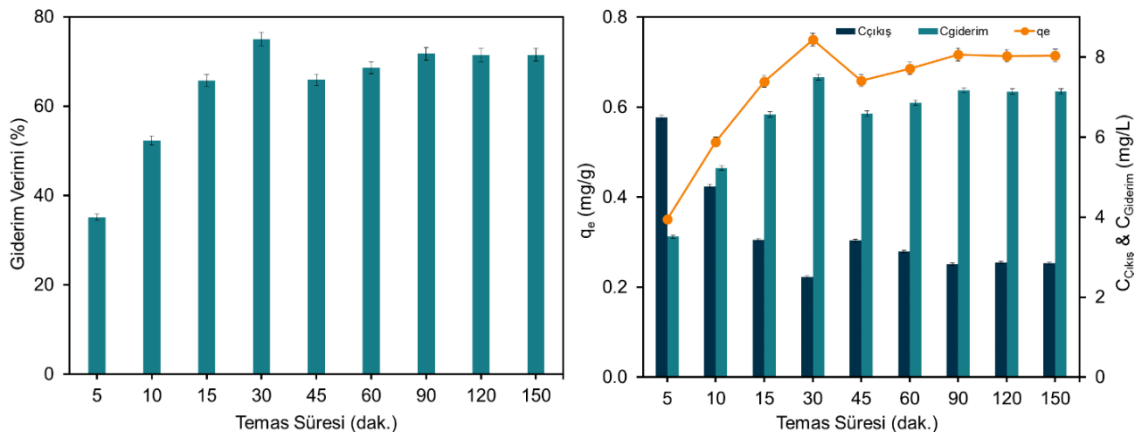
Adsorbentler, doğaları gereği (gözenek yapısı, yüzey alanı gibi) ve fonksiyonel grupların etkinliğinden dolayı adsorpsiyon sürecinde kilit bir parametredir. pH faktöründe olduğu gibi sürecin etkinliği için RS145'in hem ekonomik hem de verimli gideriminin sağlanması için optimum FK dozunun belirlenmesi gerekmektedir. RS145'in giderim yüzdeleri ve q_e değerleri 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 150 rpm karıştırma hızı ve 25 °C sabit sıcaklık altında, FK dozunun, 0,1 ile 5 g aralığındaki değişiminde Şekil 4'teki gibi değerlendirilmiştir. Şekil 4'te verilen sonuçlar, denge koşullarına ulaşıncaya kadar FK dozu ile birlikte artan RS145'in hızla giderildiğini göstermektedir. Bunun nedeni, FK yüzeyinde birim zaman başına tutulan RS145'in miktarını artıran boş aktif noktaların bulunmasıdır (Ebrahim ve El-Asery, 2023). FK'nin dozu 0,1 g'dan 0,5 g'a artırıldığında RS145 boyar maddesinin verimi %41,2'den %74,2'ye çıktığı tespit edildi. 0,5 g'lık FK dozundan sonra RS145'in giderim verimliliğinde %64,1'den %1,74'e kadar düşüş gözlenmiştir ve bu durum, FK yüzeyindeki aktif boş noktaların doygunluğundan ileri gelmektedir. Genel olarak adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) FK dozunun artmasıyla azalırken RS145'in giderilme yüzdesi FK dozunun artmasıyla birlikte yükselmektedir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon işleminin daha düşük bir FK dozu ile çalıştığını gösterir (Ahmad ve Danish, 2022). Bu davranış diğer adsorpsiyon araştırmalarında da gözlemlenmiştir (Kenda vd., 2024; Ramírez-Gómez vd., 2024).



Şekil 4. FK miktarının etkisi (Effect of FK amount)

3.4. Temas Süresinin Etkisi (Effect of Contact Time)

Şekil 5, RS145'in hazırlanan FK yüzeyine adsorbe olmasında temas süresinin rolünü açıklamaktadır. Grafiğe göre RS145 adsorpsiyonu iki aşamada gerçekleşebilir: İlk aşamada FK'nın yüzeyindeki mevcut boş alanlardan dolayı ilk 30 dakikada meydana gelen hızlı adsorbe olma süreci söz konusudur. İkinci aşamada ise 45 dakikalık temas süresinden itibaren dengeye ulaşana kadar yavaş bir adsorpsiyon gerçekleşmektedir. RS145 ve FK arasındaki temas süresinin etkisini ortaya koymak için 25 °C sıcaklıkta, 150 rpm çalkalama hızında, 10 mg/L'lik RS145 konsantrasyonunda, 5-150 dakika aralığında çalışılmıştır. 5 ile 150 dakika arasındaki zaman dilimlerinde, dengeye ulaşılan temas süresinin 45. dakikadan itibaren başladığı gözlenmiştir (Şekil 5). RS145 giderim verimi 5. dakikadan itibaren 30. dakikaya kadar hızla artmış ve 30 dakikalık temas süresinde maksimum %75 değerine ulaşmıştır. Temas süresinin 30 dakika gibi kısa bir zamanda maksimum RS145 giderim ulaşması FK'nın yüzeyinde daha fazla aktif fonksiyonel gruplardan, aktif tutunma alanlarının yoğunluğundan ve RS145'in sıvı/katı arasındaki kütle transfer sınırını aşmasından kaynaklanabilir (Munagapati vd., 2022; Saravanan vd., 2020). Adsorpsiyon zaman içerisinde devam ettikçe, boş alanlar azalır ve FK yüzeyinde tutulan moleküller ile tutunmaya çalışanlar arasında itici bir kuvvet oluşur ve adsorpsiyon hızı yavaşlar. Literatürdeki birçok çalışmanın bulguları bu çalışmanın sonuçları ile uyumludur (Gharbani, 2018; Prasad vd., 2023).

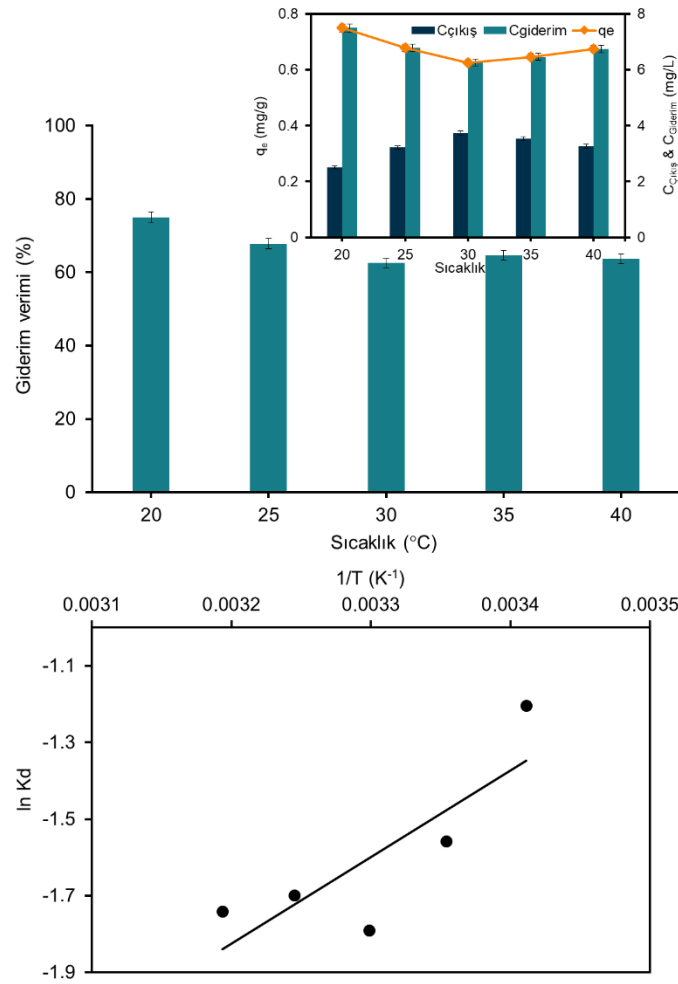


Şekil 5. Temas süresinin etkisi (Effect of contact time)

3.5. Sıcaklığa Bağlı Termodinamik Çalışmalar (Temperature-Dependent Thermodynamic Studies)

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecinde termodinamiği ve moleküllerin etkileşimini açıklayan kilit bir parametredir. Sıcaklık, adsorpsiyon reaksiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik yapısının önemli bir göstergesidir (Mondal vd., 2019). RS145'in FK'ye adsorbe olma yeteneği 20 °C ≤ RS145 ≤ 40 °C aralığında değişen sıcaklık değerlerine göre termal kontrollü çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'ya göre elde edilen sonuçlar sıcaklığın 20 °C'nin

üzerine çıktığında RS145'in veriminde ve q_e değerindeki azalma boyar maddenin FK'ye olan afinitesinin azalmasından kaynaklanabilir. 20 °C'de yüksek tutunma oranı ($q_e=7.5$ mg/g), adsorbente boyanın hızlı difüzyonun ve yayılma hızının sonucu olabilir (Yadav ve Dasgupta, 2022). Silva vd. (2020), hedef boyar madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki bağların zayıflamasının yüksek sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 6'dan optimum sıcaklığın 20 °C olduğu görülmektedir. Optimum sıcaklıkta RS145'in giderim yüzdesi %75'e ulaşmıştır. Termodinamik açıdan sürecin ekzotermik veya endotermik yapısını tespit etmek için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğiyle 5 farklı sıcaklıkta izleme yapılmıştır (Şekil 6). RS 145 için ΔH° , ΔS° ve ΔG° sonuçları Tablo 3'te yer almaktadır. Negatif ΔS° reaksiyonun uygulanabilirliğinin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. RS145'in FK ile adsorpsiyonu pozitif ΔG° değerlerinde kendiliğinden gerçekleşmemekte ve sürecin fizibil olmadığını göstermektedir. ΔG° değerleri 40 kJ/mol'den düşük olduğu için, fizisorpsiyonun gerçekleştiği söylenebilir (Pérez-Calderón vd., 2018; Chauhdary vd., 2022). Negatif ΔS° , RY145+FK arasındaki molekül tutunma türlerinin serbestlik derecelerini dengelemektedir (Kifetew vd., 2023). Pozitif ΔH° değerlerinde süreç endotermik meydana gelmekte ve sıcaklık faktöründeki artışlar RS145'in bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık artışı ile q_e 'nin kısmi azalması, reaksiyonun ekzotermik hale geldiğini gösterebilir ve bu, kirletici ile adsorbent arasındaki etkileşim bağlarının sıcaklıkla değişiminden kaynaklanmaktadır (Sen, 2023). Ayrıca, q_e üzerindeki sıcaklığın etkisi yüzey fonksiyonel gruplarına da atfedilebilir.



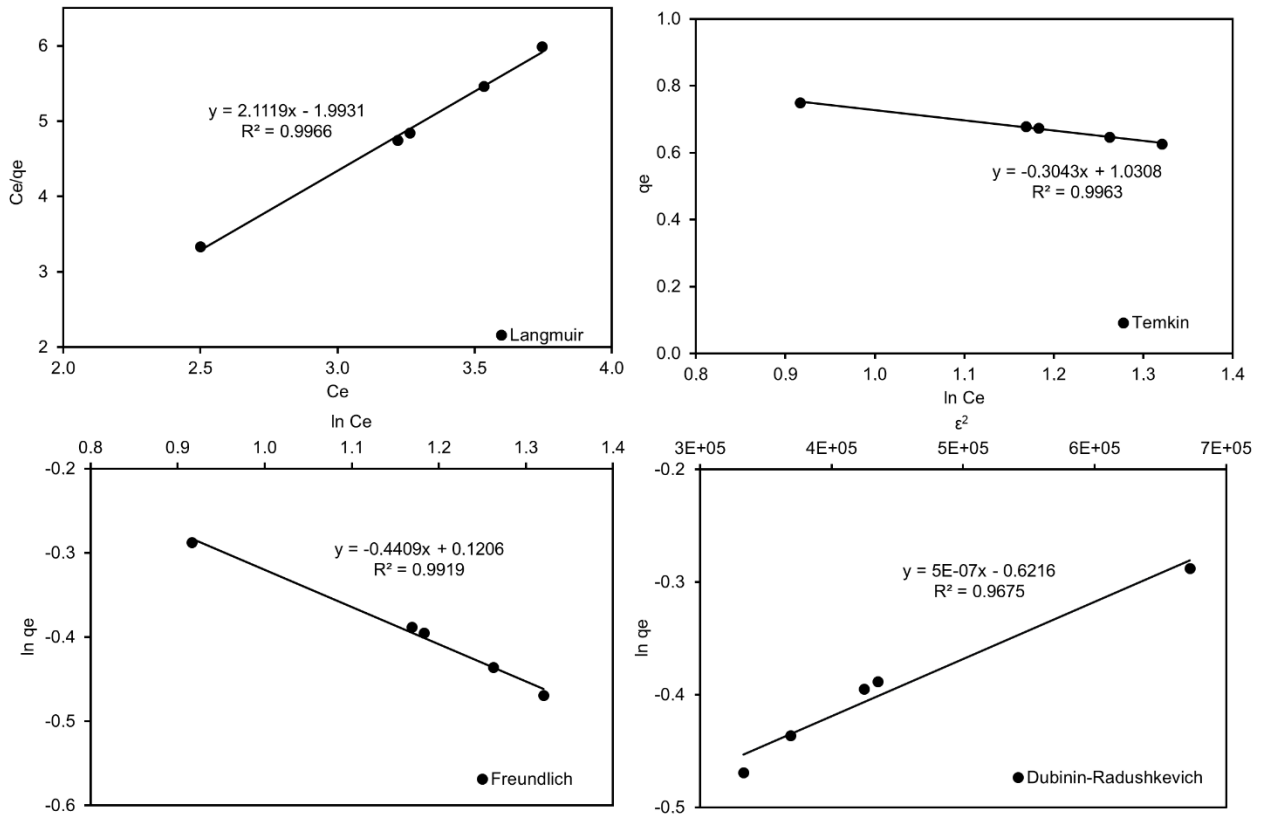
Şekil 6. Sıcaklığın etkisi (Temperature Effect)

Tablo 3. ΔH° , ΔG° ve ΔS° sonuçları (ΔH° , ΔG° and ΔS° results)

Parametreler	Birim	RS145
ΔH°	(kJ/mol)	9.06
ΔS°	(J/mol/K)	-7.48
$\Delta G^\circ_{293.15}$	(kJ/mol)	2.93
$\Delta G^\circ_{298.15}$	(kJ/mol)	3.68
$\Delta G^\circ_{303.15}$	(kJ/mol)	4.51
$\Delta G^\circ_{308.15}$	(kJ/mol)	4.35
$\Delta G^\circ_{318.15}$	(kJ/mol)	4.17

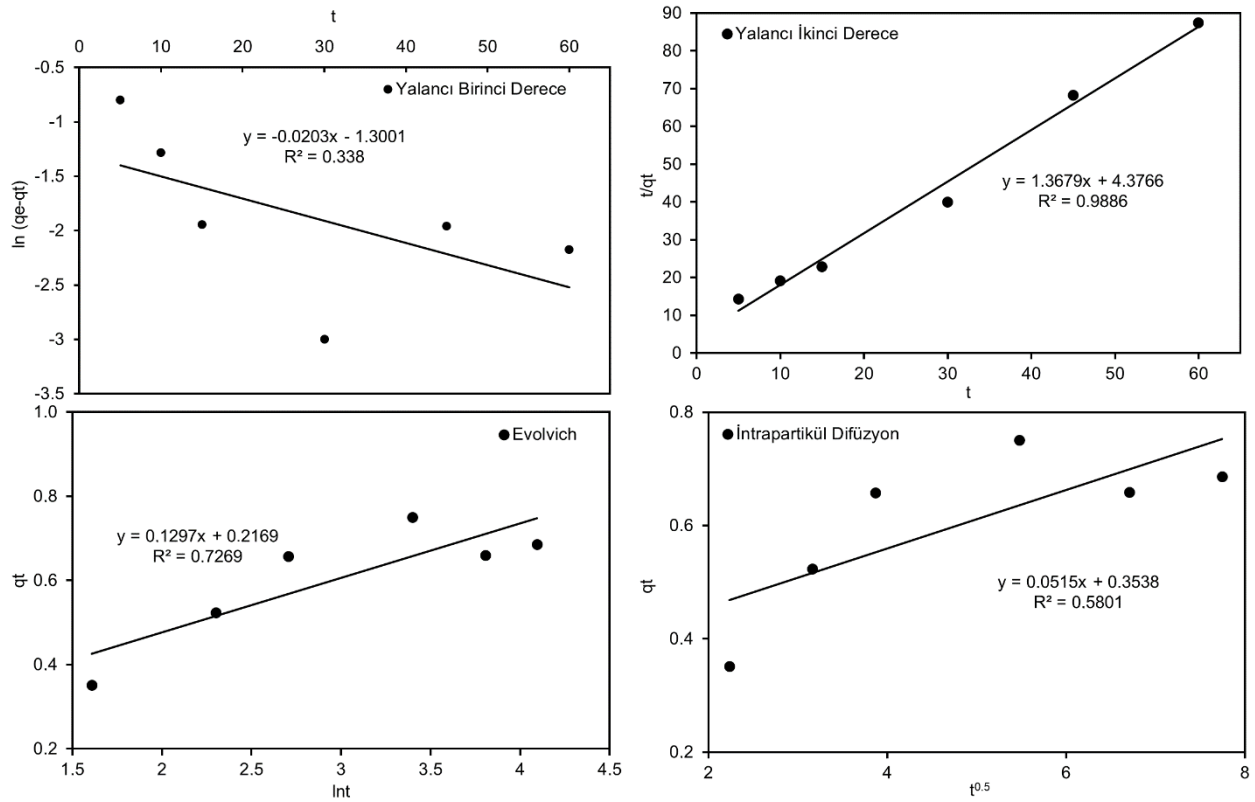
3.6. Kesikli Adsorpsiyonun İzoterm ve Kinetik Model Değerlendirmesi (Isotherm and Kinetic Model Evaluation of Batch Adsorption)

Bu çalışmada, FK ile RS145 arasındaki adsorpsiyon davranışını tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R (Dubinin-Radushkevich) modelleri kullanılmıştır. Uygulanan izotermelerin hesaplanan katsayıları Tablo 4'te verilmektedir. q_m değeri 150 rpm, 20 °C'de ve 10 mg/L'lik RS145 konsantrasyonuna göre 9,438 mg/g olarak elde edilmiştir. K_L değeri 1,063 olarak belirlenmiştir. Mevcut çalışmada, R_L değeri $0 < R_L < 1,0$ arasındadır. Bu, RS145 için FK'ye tutunmanın başarılı olduğunu göstermiştir. Korelasyon katsayısına (R^2) göre, Langmuir'den sonra en iyi izoterm Temkin olduğu görülmektedir. Temkin modeline göre, sabitlerdeki değişim, RS145 için adsorpsiyon sürecinin enerji dağılımının etkilendiğini ve dolayısıyla Khan vd. (2022)'nin yaptıkları çalışmaya göre de fizisorpsiyon ile bağlantılı olduğu söylenebilir. Mevcut R^2 değerlerine göre, izoterm sıralaması Langmuir>Temkin>Freundlich>D-R şeklindedir. Şekil 7, FK üzerindeki RS145'in adsorpsiyon izotermelerini ve Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon modellerinin deneysel verilere uygunluğunu göstermektedir. FK'nin RS145'e karşı adsorpsiyon performansını değerlendirmek için, farklı araştırmacıların yaptıkları çalışmalar Tablo 5'te özetlendiği gibi karşılaştırılmıştır. Farklı adsorbentlerle FK'nin karşılaştırılması, FK'nin, katyonik ve anyonik boyar maddelerin giderilmesi için potansiyel bir adsorbent olarak kabul edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 7. Adsorpsiyon izotermeleri (Adsorption isotherms)

Sürecin tutunma hızını tespit etmek için, Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden, Elovich ve İntrapartikül Difüzyon modelleri denenmiştir. Şekil 8 ve Tablo 4, kinetik denklemlerine göre elde edilen model grafiklerini ve katsayıları göstermektedir. Yüksek (≥ 10 mg/L) ve düşük (< 10 mg/L) boyar madde konsantrasyonlarında Yalancı Birinci Dereceden ve Yalancı İkinci Dereceden modeller için daha uygun profil çizmektedirler (Grigoraş vd., 2023). Sonuçlar, Elovich ve İntrapartikül Difüzyon modellerinin RS145 adsorpsiyon sürecini yürütemediğini göstermektedir. R^2 değerleri Yalancı İkinci Dereceden diğer kinetiklere göre bir adım önde olduğunu göstermektedir (Kifetew vd., 2023; Krishnasamy vd., 2022). Boyaların adsorpsiyon kinetiği açısından, farklı adsorbentler için benzer uyum sonuçları elde edilmiştir. Grafik dağılımında, RS145 için Yalancı İkinci Derece > Elovich > Yalancı Birinci Derece > İntrapartikül Difüzyon sıralamasının oluşturulabileceği görülmektedir.



Şekil 8. Kinetik modeller (Kinetic models)

Tablo 4. Kinetik, izoterm katsayıları ve R² değerleri (Kinetics, isotherm coefficients and R² values)

Parametre		RS145
Optimum Kinetik Sonuçları		
Yalancı ikinci derece	k_2 (g/mg/min)	0,038
	R^2	0,9992
Yalancı birinci derece	k_1 (1/min)	0,0196
	R^2	0,6888
Elovich	α	40,995
	β	0,892
	R^2	0,6772
İntrapartikül difüzyon	k_p	5,998
	R^2	0,2004
Optimum İzoterm Sonuçları		
Langmuir	q_m , mg/g	9,438
	K_L , 1/mg	1,063
	R_L	0,086
	R^2	0,9966
Freundlich	$K_F, ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	1,128
	n	2,268
	$1/n$	0,441
	R^2	0,9919
Dubinin-Radushkevich	$K_{DR}, (\text{mol k})^{-1/2}$	0,506
	E , (kJ/mol)	0,994
	R^2	0,9669
Temkin	K_T , L/mg	29,590
	R^2	0,9963

Tablo 5. RS145'in performansının karşılaştırılması (Comparison of the performance of the RS145)

Adsorbent	q _e (mg/g)	% Giderim	Kaynaklar
Karpuz çekirdeği	7,58	84,48	(Benkaddour vd. 2018)
Narenciye kabukları	-	87,52	(Kenda vd. 2024)
Eğreltiotu yaprağı	32	50	(Ramirez Gomez vd. 2024)
Delonix negra tohumları	24,15	-	(Saravanan vd. 2020)
Moringa oleifera tohumları	-	87,77	(Tran vd. 2023)
Yerfıstığı kabuğu	7,33	53,80	(Krishnasamy vd. 2022)
Teff samanı	-	98,53	(Kifetew vd. 2022)
FK	9,438	75	Bu çalışma

4. Sonuç ve Öneriler (Conclusion and Recommendations)

RS145'in FK yüzeyine adsorbe olma süreci kesikli sistemde pH, temas süresi, FK dozu ve sıcaklık faktörlerine göre araştırılmıştır. FK için optimum adsorpsiyon şartları şu şekildedir: FK dozu: 0,5 g, pH: 2,0, temas süresi: 30 dakika, sıcaklık: 20 °C. FK ile RS145'in izoterm ve kinetik açısından Langmuir izotermi ve yalancı ikinci derece kinetik ile uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı (R²) 9,438 mg/g ve 0,9966 şeklindedir. FTIR, termodinamik, pH gibi faktörlere göre adsorpsiyonun fizisorpsiyon olduğu söylenebilir. FK birçok sektör için önemli bir hammadde olmakla birlikte adsorpsiyon sürecinde düşük maliyetli adsorbent olarak ön plana çıkmaktadır. Çalışmada elde edilen veriler FK'nin, RS 145'in laboratuvar ölçekli giderimi için verimli ve ekonomik olarak uygulanabilir bir adsorbent olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2023-032 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Adar, E., Acar, F. N., 2021. Tekstil atıksuyundan astrazon black boyasının giderimi: taguchi metodu ile modelleme. Müh. Bil. Tas. Dergisi, 9, 768-784. <https://doi.org/10.21923/jesd.808176>
- Ahmad, T., Danish, M., 2022. A review of avocado waste-derived adsorbents: Characterizations, adsorption characteristics, and surface mechanism. Chemosphere 296, 134036. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134036>
- Bailey, K., Basu, A., Sharma, S., 2022. The Environmental Impacts of Fast Fashion on Water Quality: A Systematic Review. Water 14, 1073. <https://doi.org/10.3390/w14071073>
- Barciela, P., Perez-Vazquez, A., Prieto, M.A., 2023. Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. Food Chem. Toxicol. 178, 113935. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.113935>
- Chauhdary, Y., Hanif, M.A., Rashid, U., Bhatti, I.A., Anwar, H., Jamil, Y., Alharthi, F.A., Kazerooni, E.A., 2022. Effective Removal of Reactive and Direct Dyes from Colored Wastewater Using Low-Cost Novel Bentonite Nanocomposites. Water 14, 3604. <https://doi.org/10.3390/w14223604>
- Cui, L., Wang, Y., Hu, L., Gao, L., Du, B., Wei, Q., 2015. Mechanism of Pb(ii) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxyapatite/graphene oxide. RSC Adv. 5, 9759–9770. <https://doi.org/10.1039/C4RA13009J>
- da Silva, B.C., Delgobo, E.S., Corrêa, J., Zanutto, A., da Silva Medeiros, D.C.C., Lenzi, G.G., Matos, E.M., de Abreu Pietrobelli, J.M.T., 2023. Recovery of a synthetic dye through adsorption using malt bagasse, a by-product of brewing industry: Study in batch and continuous systems. J. Water Process Eng. 56, 104366. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104366>
- do Nascimento, J.M., de Oliveira, J.D., Leite, S.G.F., 2019. Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of copper ions. Environ. Technol. Innov. 16, 100440. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100440>
- Ebrahim, A. Allah M., El-Asasery, M.A., 2023. A Facile Route for Removal of Reactive Dye Yellow 145 and Cu (II) by Using Bentonite/slag-based geopolymer. Egypt. J. Chem. 66, 0–0. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2023.214609.8062>
- El Messaoudi, N., El Khomri, M., El Mouden, A., Bouich, A., Jada, A., Lacherai, A., Iqbal, H.M.N., Mulla, S.I., Kumar, V., Américo-Pinheiro, J.H.P., 2022. Regeneration and reusability of non-conventional low-cost adsorbents to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption-desorption cycles: a review. Biomass Convers. Biorefinery. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03604-9>

- Farajzadeh-Dehkordi, N., Farhadian, S., Zahraei, Z., Asgharzadeh, S., Shareghi, B., Shakerian, B., 2023. Insights into the binding interaction of Reactive Yellow 145 with human serum albumin from a biophysics point of view. *J. Mol. Liq.* 369, 120800. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120800>
- Fatima, S.K., Ceeseay, A.S., Khan, M.S., Sarwar, R., Bilal, M., Uddin, J., Ul-Hamid, A., Khan, A., Riaz, N., Al-Harrasi, A., 2023. Visible Light-Induced Reactive Yellow 145 Discoloration: Structural and Photocatalytic Studies of Graphene Quantum Dot-Incorporated TiO₂. *ACS Omega* 8, 3007–3016. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05805>
- Gharbani, P., 2018. Modeling and optimization of reactive yellow 145 dye removal process onto synthesized MnO_x-CeO₂ using response surface methodology. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 548, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.046>
- Grigoras, C.-G., Simion, A.-I., Favier, L., 2023. Exploration of Reactive Black 5 Dye Desorption from Composite Hydrogel Beads—Adsorbent Reusability, Kinetic and Equilibrium Isotherms. *Gels* 9, 299. <https://doi.org/10.3390/gels9040299>
- Hatimi, B., Loudiki, A., Mouldar, J., Hafdi, H., Joudi, M., Bensemlali, M., Aarfane, A., Nasrellah, H., El Mhammedi, M.A., Bakasse, E.M., 2023. Physicochemical and statistical modeling of reactive Yellow 145 enhanced adsorption onto pyrrhotite Ash-Based novel (Catechin-PG-Fe)-Complex. *Mater. Sci. Energy Technol.* 6, 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.11.007>
- Hosseini Taheri, S.E., Bazargan, M., Rahnama Vosough, P., Sadeghian, A., 2024. A comprehensive insight into peanut: Chemical structure of compositions, oxidation process, and storage conditions. *J. Food Compos. Anal.* 125, 105770. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105770>
- Jinendra, U., Bilehal, D., Nagabhushana, B.M., Reddy, K.R., Reddy, C.V., Raghu, A. V., 2019. Template-free hydrothermal synthesis of hexa ferrite nanoparticles and its adsorption capability for different organic dyes: Comparative adsorption studies, isotherms and kinetic studies. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2, 657–666. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.08.005>
- Kanwal, A., Rehman, R., Imran, M., Samin, G., Jahangir, M.M., Ali, S., 2023. Phytoremediative adsorption methodologies to decontaminate water from dyes and organic pollutants. *RSC Adv.* 13, 26455–26474. <https://doi.org/10.1039/D3RA02104A>
- Kenda, G.T., Fotsop, C.G., Tchuifon, D.R.T., Kouteu, P.A.N., Fanle, T.F., Anagho, S.G., 2024. Building TiO₂-doped magnetic biochars from Citrus sinensis peels as low-cost materials for improved dye degradation using a mathematical approach. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 19, 100554. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100554>
- Khan, Idrees, Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A.H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A., Shah, T., Khan, Ibrahim, 2022. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water* 14, 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Khiaophong, W., Jaroensan, J., Kachangoon, R., Vichapong, J., Burakham, R., Santaladchaiyakit, Y., Srijaranai, S., 2022. Modified Peanut Shell as an Eco-Friendly Biosorbent for Effective Extraction of Triazole Fungicide Residues in Surface Water and Honey Samples before Their Determination by High-Performance Liquid Chromatography. *ACS Omega* 7, 34877–34887. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03410>
- Kifetew, M., Alemayehu, E., Fito, J., Worku, Z., Prabhu, S.V., Lennartz, B., 2023. Adsorptive Removal of Reactive Yellow 145 Dye from Textile Industry Effluent Using Teff Straw Activated Carbon: Optimization Using Central Composite Design. *Water* 15, 1281. <https://doi.org/10.3390/w15071281>
- Krishnasamy, S., SaiAtchyuth, B.A., Ravindiran, G., Subramanian, B., Ramalingam, M., Sai Vamsi, J.U.B., Ramesh, B., Razack, N.A., 2022. Effective Removal of Reactive Yellow 145 (RY145) using Biochar Derived from Groundnut Shell. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2022/8715669>
- Kushwaha, R., Singh, R.S., Mohan, D., 2023. Comparative study for sorption of arsenic on peanut shell biochar and modified peanut shell biochar. *Bioresour. Technol.* 375, 128831. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128831>
- Lavado-Meza, C., De la Cruz-Cerrón, L., Asencios, Y.J.O., Marcos, F.C.F., Dávalos-Prado, J.Z., 2023. Alkaline Modification of Arabica-Coffee and Theobroma-Cocoa Agroindustrial Waste for Effective Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions. *Molecules* 28, 683. <https://doi.org/10.3390/molecules28020683>
- Lu, A., Yu, X., Ji, Q., Chen, L., Yagoub, A.E.-G., Olugbenga, F., Zhou, C., 2023. Preparation and characterization of lignin-containing cellulose nanocrystals from peanut shells using a deep eutectic solvent containing lignin-derived phenol. *Ind. Crops Prod.* 195, 116415. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116415>
- Meili, L., Lins, P.V.S., Costa, M.T., Almeida, R.L., Abud, A.K.S., Soletti, J.I., Dotto, G.L., Tanabe, E.H., Sellaoui, L., Carvalho, S.H.V., Erto, A., 2019. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 141, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011>
- Mondal, M., Mukherjee, R., Sinha, A., Sarkar, S., De, S., 2019. Removal of cyanide from steel plant effluent using coke breeze, a waste product of steel industry. *J. Water Process Eng.* 28, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.013>
- 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. *Int. J. Phytoremediation* 24, 131–144. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1929060>
- Ofudje, E.A., Sodiya, E.F., Ibadin, F.H., Ogundiran, A.A., Alayande, S.O., Osideko, O.A., 2021. Mechanism of Cu²⁺ and reactive yellow 145 dye adsorption onto eggshell waste as low-cost adsorbent. *Chem. Ecol.* 37, 268–289. <https://doi.org/10.1080/02757540.2020.1855153>
- Pączkowski, P., Puzska, A., Gawdzik, B., 2021. Effect of Eco-Friendly Peanut Shell Powder on the Chemical Resistance, Physical, Thermal, and Thermomechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Composites. *Polymers (Basel)*. 13, 3690. <https://doi.org/10.3390/polym13213690>
- Pamukoğlu, Y., Kırkan, B., Yoldaş, B., 2022. Lavanta bitkisi özütü kullanılarak SiNH₂@FeNP nanokompozitinin yeşil sentezi ile sulu çözeltilen metilen mavisinin giderimi: deneysel tasarım yaklaşımı. *Müh. Bil. Tas. Dergisi*, 10, 272–285. <https://doi.org/10.21923/jesd.1005031>
- Patel, M.J., Tandel, R.C., Sonera, S.A., Bairwa, S.K., 2023. Trends in the synthesis and application of some reactive dyes: A review. *Brazilian J. Sci.* 2, 14–29. <https://doi.org/10.14295/bjs.v2i7.350>

- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N., 2018. Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 6749–6760. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.039>
- Prasad, K., Veluru, S., Himaja Pamu, S., Rao Poiba, V., Talib Hamzah, H., Seereeddi, M., 2023. Potential efficacy of a fruit waste - Manila tamarind seed powder for the adsorption of hazardous dyes from aqueous solution: Batch studies. *Mater. Today Proc.* 80, 1334–1340. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.082>
- Raji, Z., Karim, A., Karam, A., Khalloufi, S., 2023. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste* 1, 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- Ramírez-Gómez, W.M., Garzón-Cucaita, V., Carriazo, J.G., 2024. Synthesis of iron oxide microparticles with fern leaf morphology: Assessment of the RY-145 azo-dye adsorption. *Surfaces and Interfaces* 44, 103661. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103661>
- Rose, P.K., Kumar, Rajat, Kumar, Rakesh, Kumar, M., Sharma, P., 2023. Congo red dye adsorption onto cationic amino-modified walnut shell: Characterization, RSM optimization, isotherms, kinetics, and mechanism studies. *Groundw. Sustain. Dev.* 21, 100931. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100931>
- Saravanan, A., Karishma, S., Jeevanantham, S., Jeyasri, S., Kiruthika, A.R., Kumar, P.S., Yaashikaa, P.R., 2020. Optimization and modeling of reactive yellow adsorption by surface modified Delonix regia seed: Study of nonlinear isotherm and kinetic parameters. *Surfaces and Interfaces* 20, 100520. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100520>
- Selvaraj, V., Swarna Karthika, T., Mansiya, C., Alagar, M., 2021. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *J. Mol. Struct.* 1224, 129195. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>
- Sen, T.K., 2023. Agricultural Solid Wastes Based Adsorbent Materials in the Remediation of Heavy Metal Ions from Water and Wastewater by Adsorption: A Review. *Molecules* 28, 5575. <https://doi.org/10.3390/molecules28145575>
- Silva, C.E. de F., Gama, B.M.V. da, Gonçalves, A.H. da S., Medeiros, J.A., Abud, A.K. de S., 2020. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 32, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2019.04.006>
- Tanattu, P.N., 2021. Treatability of Wastewater Containing Reactive Yellow 145 Dyestuff by Ozonation Process. *Sak. Univ. J. Sci.* 25, 995–1002. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.876926>
- Tunç Dede, Ö., 2019. Potential use of hazelnut processing plant wastes as a sorbent for the simultaneous removal of multi-elements from water. *Müh. Bil. Tas. Dergisi*, 7(2), 301-312. <https://doi.org/10.21923/jesd.486065>
- Ungureanu, E.L., Mocanu, A.L., Stroe, C.A., Panciu, C.M., Berca, L., Sionel, R.M., Mustatea, G., 2023. Agricultural Byproducts Used as Low-Cost Adsorbents for Removal of Potentially Toxic Elements from Wastewater: A Comprehensive Review. *Sustainability* 15, 5999. <https://doi.org/10.3390/su15075999>
- Yadav, B.S., 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. *Inorg. Chem. Commun.* 137, 109203. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109203>
- Yakout, S.M., El-Zaidy, M.E., 2023. Depollution of industrial dyes by nanocrystalline Ti_{0.95}Bi_{0.025}X_{0.025}O₂ (X = Zr, Nb): visible light harvesting, charge separation and high efficiency. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 107, 417–429. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06124-8>