

Atıksu Arıtımında Yenilikçi Yaklaşımlar: Kükürt ile Modifiye Edilmiş PET Lifleri Üzerinde Boya Adsorpsiyonunun Kinetik ve İzoterm İncelemesi

Mutluhan Bıykoğlu¹ , Kübra Günay Kamçı² , Metin Arslan¹ 

¹Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, Kırıkkale

² Kırıkkale Üniversitesi, Hacılar Hüseyin Aytemiz Meslek Yüksekokulu, Kırıkkale

Geliş Tarihi / Received Date: 13.04.2025

Kabul Tarihi / Accepted Date: 22.07.2025

Öz

Bu çalışma, sulu çözeltilerden Kongo Red (CR) boya giderimi için sülfür (CS₂) modifiye polietilen tereftalat (PET) liflerin (CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET) etkili kullanımını göstermektedir. Kimyasal modifikasyonlar, adsorpsiyon kapasitesini ve yüzey reaktivitesini artıran sülfür ve karboksil grupları dahil olmak üzere aktif fonksiyonel gruplar getirmiştir. FTIR ve SEM analizleri yapısal değişiklikleri doğrularken, Termogravimetrik Analiz (TGA) sonuçları, modifiye edilmiş CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinde %97 kütle kaybı gözlemlendiğini ve bu durumun yeni fonksiyonel grupların eklenmesiyle termal stabilitenin azaldığını göstermiştir. Orijinal PET liflerine kıyasla daha düşük termal stabilite, modifikasyonla yapıdaki uçucu bileşiklerin artmasına bağlanmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizinde, modifiye liflerin camı geçiş sıcaklığı (T_g) yaklaşık 116.47°C ve kristalleşme sıcaklığı (T_c) 118.98°C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, modifikasyon sonrası PET liflerinin yapısının daha amorf hale geldiğini ve sertlik kazandığını göstermektedir. Lifler pH 6'da maksimum 17,01 mg/g kapasite ile optimum adsorpsiyona ulaşırken (Langmuir izotermi, R²=0,9999), adsorpsiyon kinetiği Pseudo-ikinci dereceden bir model izlemiştir (R²=0,9899). Desorpsiyon çalışmaları, 1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 60 dakika içinde %100 desorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Yeniden kullanılabilirlik testlerinde, liflerin 4 döngü boyunca adsorpsiyon kapasitesini koruduğu ve ortalama giderim veriminin %99.5 seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, CS₂ ile modifiye edilmiş PET liflerin endüstriyel atık su arıtımı için verimli, uygun maliyetli ve yeniden kullanılabilir bir adsorban olma potansiyelini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon kinetiği, atıksu arıtımı, boya adsorpsiyonu, sülfür modifiye pet, yeniden kullanılabilir adsorban

Innovative Approaches in Wastewater Treatment: Kinetic and Isotherm Investigation of Dye Adsorption on Sulfur-Modified PET Fibers

Abstract

This study demonstrates the effective use of sulfur (CS₂) modified polyethylene terephthalate (PET) fibers (CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET) for Congo Red (CR) dye removal from water. Chemical modifications introduced sulfur and carboxyl groups, enhancing adsorption capacity and surface reactivity. FTIR and SEM confirmed structural changes, while TGA revealed a 97% mass loss in modified fibers, indicating decreased thermal stability due to added volatile compounds. DSC showed a glass transition temperature (T_g) of 116.47°C and a crystallization temperature (T_c) of 118.98°C, suggesting a more amorphous and hardened structure. Maximum adsorption occurred at pH 6, with a capacity of 17.01 mg/g (Langmuir isotherm, R² = 0.9999), and adsorption kinetics followed a pseudo-second order model (R² = 0.9946). Desorption using 1 M HNO₃ reached 100% efficiency in 60 minutes. Reusability tests showed the fibers maintained performance over four cycles, with an average removal efficiency of 99.5%. These findings highlight the potential of modified PET fibers as efficient, cost-effective, and reusable adsorbents for industrial wastewater treatment.

Keywords: adsorption kinetics, dye adsorption, reusable adsorbent, sulfur modified pet, wastewater

Giriş

Su kirliliği son zamanlarda önemli boyutlara ulaşan ciddi bir sorundur. Bunun nedeni hem insan nüfusundaki artış hem de üretim tesislerinin çoğalmasındır. Çeşitli kirleticiler su kirliliğine neden olmaktadır (Behera vd., 2021; Sharma vd., 2021). Su, organik boyaları çözebildiği gibi sentetik boyaları da çözebilmektedir. Sentetik boyalar çeşitli malzemeleri modifiye etmek veya renklendirmek için kullanılır. Çok sayıda boya, kâğıt, ilaç, tekstil, plastik, gıda ve içecek gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Chin vd., 2005; Goh vd., 2021; Moorthy vd., 2020; Ye vd., 2020). Sonuç olarak, bu alanlarda yaklaşık 10.000 farklı boya kullanılmaktadır. Boyaların yarattığı en önemli çevresel tehlikelerden birisi, suya nüfuz edecek olan güneş ışığını yansıtma veya adsorbe etme yetenekleridir. Birçok boyanın kanserojen, mutajenik ve canlı organizmalar için toksik olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, boyaların atık sudan uzaklaştırılması çok önemlidir (Arshad vd., 2020; Belpaire vd., 2015). Kirli ve endüstriyel atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik olarak iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ozmoz, oksidasyon-redüksiyon, ters ozmoz, buharlaştırma, doğrudan çöktürme ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtım yöntemleri uygulanmaktadır (Farnane vd., 2020; Qin vd., 2019). Söz konusu tekniklerin her birinin avantaj ve dezavantajları literatürde ayrıntılı biçimde tartışılmıştır (Dutta vd., 2024; Minhas vd., 2021; Poopal vd., 2022; Sudarshan vd., 2022). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, yüksek yüzey alanına sahip adsorbanların kullanımıyla elde edilen yüksek giderim kapasitesi ve verimliliği, uygulama kolaylığı, düşük maliyet ve desorpsiyon imkânı sayesinde, son yıllarda boyar madde içeren atık suların arıtımında en yaygın ve etkili yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır.

Atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için birçok adsorban kullanılmaktadır (Aslam vd., 2021; Cook-Chennault vd., 2008; Malwal ve Gopinath, 2015; Xu vd., 2019; Zubair vd., 2020). Ancak, bu adsorbanların birçoğu düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir, adsorpsiyon için uzun bir süre gerektirir ve desorpsiyon ve yeniden kullanım için karmaşık bir süreç içerir. Son zamanlarda, aşılınmış PET lifleri gibi aktif lifler, büyük yüzey alanları, aktif fonksiyonel grupları, büyük adsorpsiyon kapasiteleri, basit desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlikleri ve basit adsorpsiyon süreçleri nedeniyle sudan boya giderimi için kullanılmaktadır. Modifiye liflerin diğer faydaları arasında asitlere, oksitleyicilere, güneş ışığına ve mikroorganizmalara karşı dirençli olmasıdır (Khan ve Malik, 2013).

Aşı polimerizasyonu, epoksi, -COOH, -CN, -C₅H₅N, -CONH₂, -NH₂ ve -COOR gibi istenen aktif fonksiyonel grupların sudan boya giderimi için sentetik elyaflara dahil edilmesini sağlar (Doke ve Yadav, 2014; Mohammadi vd., 2004; Yuan vd., 2014). Literatürde, adsorbanlar üzerindeki karboksil ve amino gruplarının boya giderimi için etkili olduğu bildirilmektedir (Arslan vd., 2006).

Çeşitli adsorpsiyon uygulamaları için biyolojik, organik ve inorganik kökenli çok sayıda adsorban geliştirilmiştir (Aljeboree vd., 2014; Hamutoğlu vd., 2012). Killer, aktif karbon, metal oksitler, zeolitler, iyon değiştirici reçineler, hidrojel polimerler, doğal polimerler, polimerik lifler ve çeşitli biyolojik maddeler sulu ortamdan boyaların uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır (Gupta vd., 2012; González-Muñoz vd., 2006; Maturana vd., 2011; Ravikumar vd., 2011; Yu vd., 2011).

Polietilen tereftalat (PET), yüksek kimyasal dayanıklılığı, mekanik mukavemeti ve düşük maliyeti nedeniyle çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmakta; bu da büyük miktarda PET atığının çevreye karışmasına neden olmaktadır. Geri dönüştürülmüş PET'in adsorban olarak yeniden değerlendirilmesi hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik açıdan önemli bir yaklaşımdır. Literatürde, modifiye edilmiş PET esaslı adsorbanların özellikle boyar maddeler, ağır metaller, fenolik bileşikler ve farmasötik kalıntılar gibi kirleticilerin gideriminde etkin şekilde kullanıldığı bildirilmektedir (Lin ve Juang, 2008; Panahi vd. 2011; Park vd. 1451).

PET'in yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla farklı modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında akrilik asit, poliakrilamid, HEMA gibi fonksiyonel monomerlerle yapılan aşı kopolimerizasyon işlemleri, yüzeyde hidrofilik grupların kazandırılmasına olanak tanımaktadır. Ayrıca, gümüş nanoparçacıklar, manyetik partiküller veya bitki ekstraktları ile yapılan yüzey kaplamaları da PET'in adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan modifikasyonlar

arasındadır. Bu çalışmalar, modifiye PET materyallerinin çevresel kirleticilerin uzaklaştırılmasında umut vadeden düşük maliyetli alternatif adsorbanlar olduğunu göstermektedir (Arslan ve Günay, 2016; Burakov et al., 2017; Grumezescu et al., 2019; Martín et al., 2017; Řezníčková et al., 2014, 2016).

Bu çalışmanın temel amacı, polietilen tereftalat (PET) liflerinin yüzey özelliklerini geliştirerek, sucul ortamlardan boyar maddelerin gideriminde etkinliği yüksek, yeniden kullanılabilir ve çevre dostu bir adsorban elde etmektir. Çalışmada uygulanan yüzey modifikasyonu yöntemi ile PET'in hidrofobik yapısı fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir. Bu yaklaşım, hem geri dönüştürülmüş plastiklerin yüksek katma değerli malzemelere dönüştürülmesine katkı sağlamakta hem de geleneksel adsorbanlara alternatif, sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır. Literatürde PET'in çeşitli modifikasyonları üzerine çalışmalar bulunmakla birlikte, bu çalışmada kullanılan özel kimyasal modifikasyon stratejisi ve elde edilen adsorbanın boyar madde giderim performansı, mevcut çalışmalardan farklılık göstermekte ve bu yönüyle özgün bir katkı sunmaktadır.

Bu çalışmada PET liflerinin yüzey modifikasyonu amacıyla NaOH, GMA (glisidil metakrilat) ve IDA (iminodiasetik asit) kullanılmıştır. NaOH, alkali hidroliz etkisiyle PET'in amorf bölgelerinde zincir kesilmeleri ve yüzeyde -OH ve -COOH gruplarının oluşmasını sağlayarak reaksiyon bölgelerinin aktivasyonuna katkıda bulunur. Bu işlem, PET yüzeyini fonksiyonel gruplarla daha kolay tepkimeye girebilir hale getirir. GMA, çift bağ içeren vinil grubu sayesinde PET'in aktif yüzeyine radikal polimerizasyon yoluyla aşılabilirken, epoksi halkası, sonrasında IDA ile yapılacak tepkimelere uygun reaktif alanlar sunar. IDA ise epoksi grupları ile nükleofilik bir reaksiyon gerçekleştirerek yüzeye amin ve karboksilik grup içeren şelatlayıcı yapılar kazandırır. Böylece PET yüzeyine hem hidrofilik hem de metal iyonları veya boyar maddelerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar entegre edilmiş olur. Bu kimyasalların sinerjik kullanımı, PET'in özgül yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artırmaya yönelik etkili bir modifikasyon stratejisi sunmaktadır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Tüm deneylerde kullanılan polyester (PET) elyaflar, (122 dTex, orta çekme) SASA Co. (Adana, Türkiye) tarafından temin edilmiştir. %100 saflıkta Etanol, aseton, glisidil metakrilat (GMA) ve 1,2-dikloroetan (DCE) Merc (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Sigma Aldrich (Almanya) marka %25'lik sulu benzoil peroksit (Bz2O2) metanol içinde yeniden kristalleştirme yoluyla iki kez saflaştırılıp kurutulmuş olarak kullanılmıştır. Nitrik asit (% 65 v/v HNO3), hidroklorik asit (%37 v/v HCl), karbon disülfür (%100 v/v CS2), dietil iminodiasetat (%100 v/v DEIDA), Kongo kırmızısı (CR) ve sodyum hidroksit (NaOH) Sigma Aldrich (Almanya) firmasından satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

PET Liflerinin Aşılama için Hazırlanması

0,3 g PET lifleri 6 saat boyunca bir soxhlet sistemi kullanılarak asetonda yıkanmış, kurutulmuş ve 100 mL Pyrex tüplere yerleştirilmiştir. Lifler 90 °C'de 2 saat boyunca DCE çözücüsü içinde şişirilmiştir. Bundan sonra, fazla çözücü filtre kağıdı kullanılarak liflerden uzaklaştırılmış ve lifler hemen aşı kopolimerizasyon ortamına yerleştirilmiştir (Arslan ve Günay, 2017; Arslan ve Günay, 2018; Arslan ve Günay, 2019; Ünlü vd., 2019).

Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi ile Monomerlerin PET Elyaf Üzerine Aşılması

GMA monomerleri, azot gazı girişleri olan 100 mL'lik polimerizasyon 3 boyunlu polimerizasyon tüplerine koyulmuştur. PET lifleri, monomer ve su içeren polimerizasyon tüplerine yerleştirilmiştir. Tüpler, termal dengeye ulaşmak için 20 dakika boyunca bir azot gazı akışı altında sabit sıcaklıktaki bir su banyosunda bırakılmıştır. Aseton içinde uygun konsantrasyonda iki mililitre Bz₂O₂ çözeltisi

eklenerek toplam hacim 20 mL'ye çıkarılarak polimerizasyon tüpüne eklenmiştir. Aşılama işlemi belirtilen süreler boyunca azot gazı altında gerçekleştirilmiştir.

Aşılama sonrası, PET lifleri polimerizasyon tüplerinden çıkarılmış ve artık çözücü, monomer, homopolimer ve kopolimer bir soxhlet sisteminde aseton kullanılarak yıkanmıştır. Lifler etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır (Bozkaya vd., 2021; Taştan vd., 2022).

Aşılama yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak gravimetrik olarak hesaplanmıştır:

$$\%aşı = \frac{g_m - g_0}{g_0} \times 100$$

g_m = Aşılama sonrası elyafın kuru kütlesi,

g_0 = Orijinal fiberin kuru kütlesi.

PET Lif Modifikasyonu

GMA-PET lifleri, adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için IDA, NaOH ve CS₂ ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye PET lifleri boya adsorpsiyonu için kullanılmış ve modifikasyonların PET liflerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

IDA Modifikasyonu: GMA-PET lifleri %50 etanol içinde 0,5 M DEIDA çözeltisine yerleştirilmiştir. Bunlar 4 saat boyunca 80 °C'de bir çalkalayıcıda 110 rpm'de çalkalanmıştır. PET lifleri daha sonra DEIDA çözeltisinden süzölmüş ve deiyonize su ile yoğun bir şekilde yıkanmıştır. DEIDA'yı hidrolize etmek için PET lifleri 1 M HNO₃ içinde 80 °C'de 4 saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra IDA/GMA-PET lifleri deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen lifler vakum fırınında 50 °C'de 24 saat kurutulmuş ve ardından tartılmıştır. IDA yüzdesi, IDA/GMA-PET liflerinin ağırlığındaki artıştan belirlenmiştir (Arslan ve Günay, 2019).

NaOH Modifikasyonu: Bu çalışmada, IDA/GMA-PET lifleri, polimer yapısındaki -OH ve -O- gruplarının sayısını artırmak ve -OH gruplarını $\text{O}^- \text{Na}^+$ tuzlarına dönüştürerek boya radikalleri ile daha kolay değişim sağlamak için oda sıcaklığında 5 saat boyunca 0,5 M NaOH (aq) içinde modifiye edilmiştir. NaOH-IDA/GMA-PET lifleri su ve aseton ile yıkanmış, vakumlu fırında kurutulmuş ve adsorpsiyon için kullanılmadan önce yapısal olarak analiz edilmiştir (Chakraborty vd., 2020; Huang, 2009).

CS₂ Modifikasyonu: Boyalar için adsorpsiyon kapasitesini ve afiniteyi artırmak için, NaOH-IDA/GMA-PET elyafları bir soxhlet sisteminde buzlu su içinde 30 mL CS₂ ile modifiye edilmiştir. Reaksiyonu 46 °C'de 5 saat kaynatılmış ve gece boyunca oda sıcaklığında bırakılmıştır. Daha sonra karışım süzölmüş ve CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri, su ve aseton ile yıkanmış ve vakumlu etüvde kurutulmuştur (Doll ve Erhan, 2005).

Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Testleri

SEM: Modifiye PET liflerinin morfolojik özellikleri, Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (KÜBTUAM) Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'ndaki Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Jeol JSM 5600, Tokyo) kullanılarak analiz edilmiştir.

FTIR: Fonksiyonel grup analizi Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi (Bruker Vertex 70V, ABD) ile Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) ataşmanı kullanılarak yapılmıştır. Tarama hızı 32 cm⁻¹ ve çözünürlük Orta Kızılötesi (MIR, 400-4000 cm⁻¹) bölgesinde 4 cm⁻¹ olmuştur.

TGA: Termogravimetrik Analiz (TGA) (TA, Q 500), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybı aşamalarını belirlemek için kullanılmıştır. Numuneler azot gazı (N₂) atmosferinde, 600°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında platin bir tava kullanılarak analiz edilmiştir.

DSC: TA Instruments DSC250 cihazında, 10 °C/dak. ısıtma hızında, azot ortamında 30 °C-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Adsorban Kapasitesi: UV Spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 25) kullanılarak ölçülmüştür.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işleminin tamamında kesikli (batch) proses ile 50 ml lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorban olarak kullanılacak modifiye PET lifler $0,1 \pm 0,01$ g tartılarak içerisinde 25 ml boya çözeltisi bulunan erlenin içine atılmış, ağzı kapatılmış ve karıştırıcıda 100 rpm hızda belirli derişim, pH ve zamanda karıştırılmıştır. Numuneler alınmış ve numunelerdeki boya konsantrasyonu UV-Visible spektrofotometre ($\lambda=497$ nm) ile tayin edilmiştir. Adsorplanan boya miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (Ünlü vd., 2019):

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

q_e = modifiye PET lifleri üzerine adsorbe edilen boya miktarı (mg/g)

C_o = boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (mg/L)

V = boya çözeltisinin hacmi (L)

m = modifiye PET elyaf miktarı (g)

Adsorpsiyon üzerinde pH'ın etkileri, zaman içinde adsorpsiyonda meydana gelen değişiklikler, maksimum denge adsorpsiyonu, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

Desorpsiyon ve Yeniden Kullanım

CR boyasının desorpsiyonu için 25 mL 1 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır (Bozkaya vd., 2021). Desorpsiyon yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

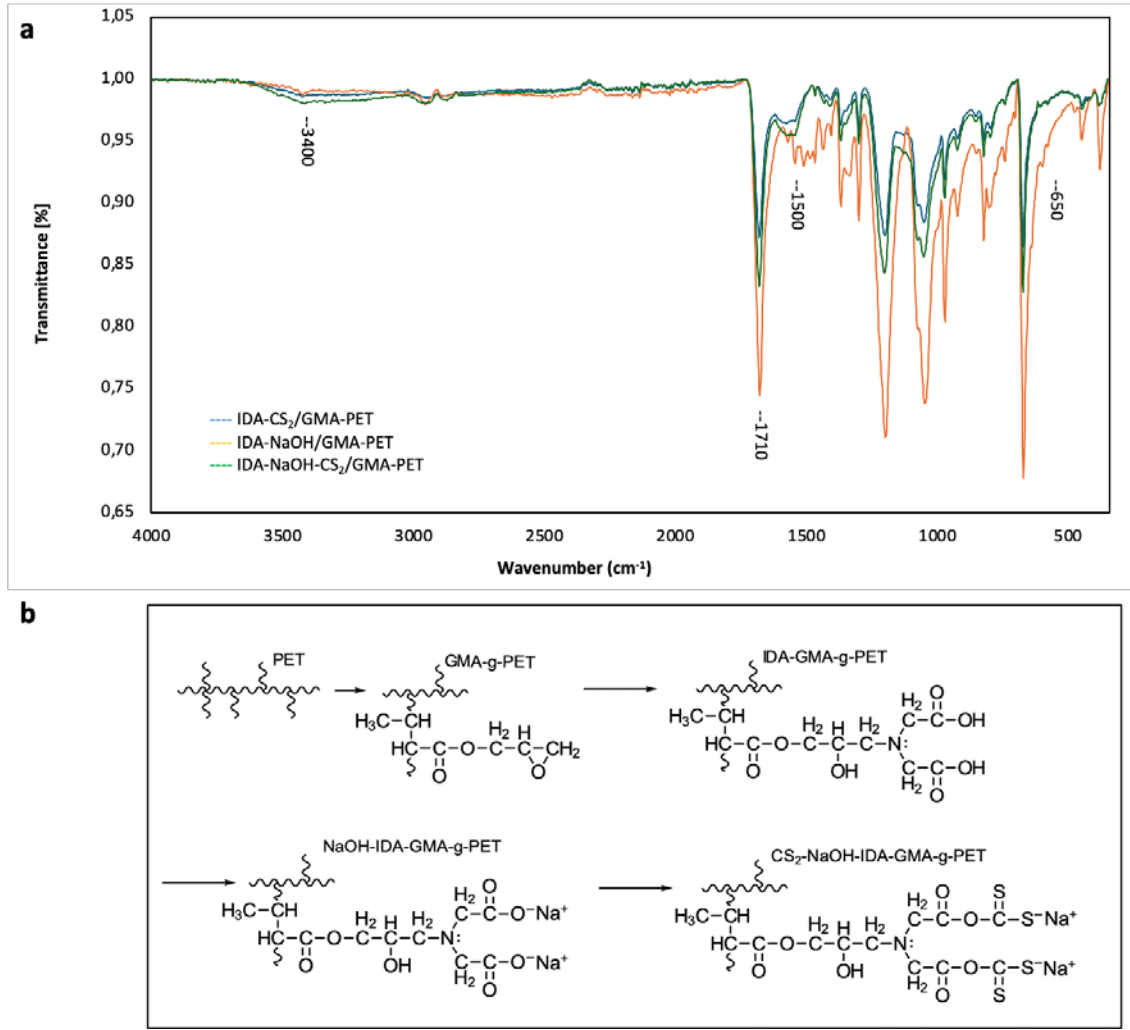
$$\% \text{Desorpsiyon} = \frac{\text{desorpsiyon ortamına salınan boya miktarı (mg)}}{\text{adsorplanan boya miktarı (mg)}} \times 100$$

Sorpsiyon-desorpsiyon işlemi CS_2 -NaOH-IDA/GMA-PET lifleri kullanılarak 4 kez tekrarlanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

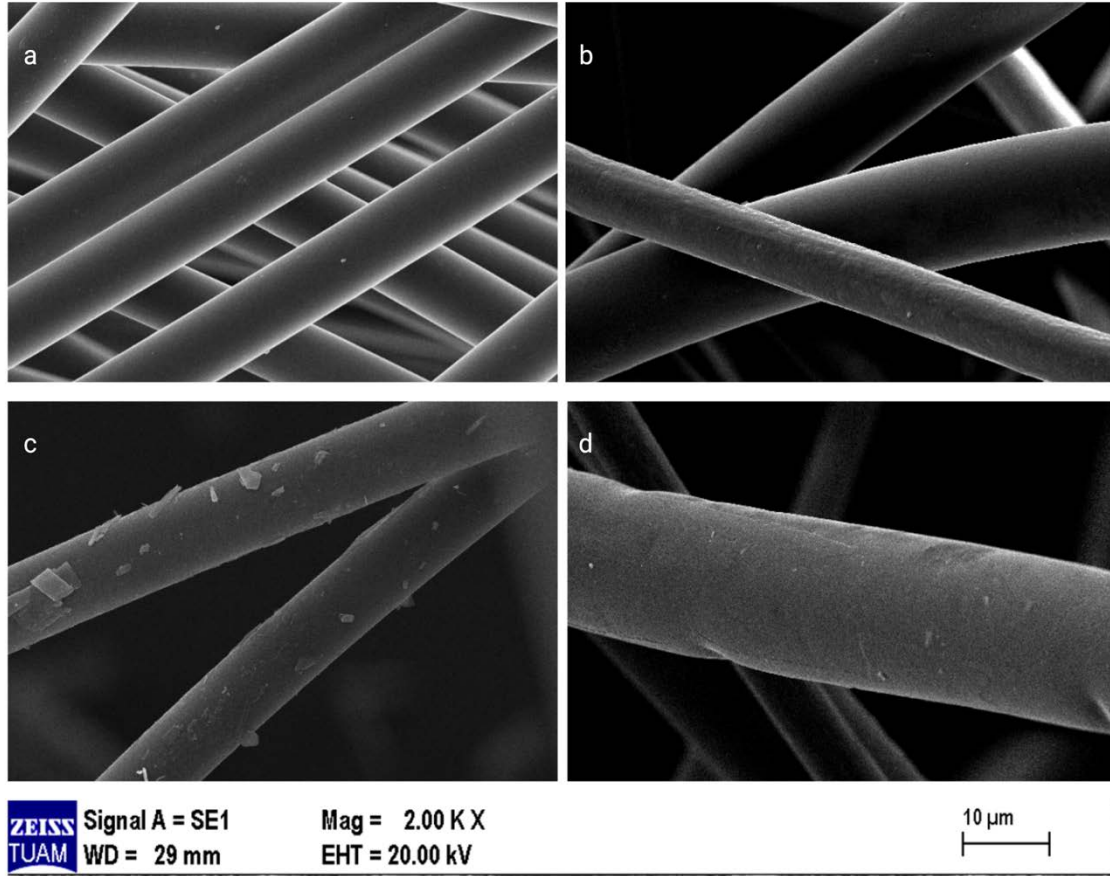
Lif Adsorbanın Karakterizasyonu

Şekil 1'de IDA/GMA-PET kompozit malzemelerin FTIR spektroskopik analizi, karbon disülfür (CS_2) ve sodyum hidroksitin moleküler yapıları üzerindeki kimyasal etkilerini açıkça göstermektedir. CS_2 , 1000-1500 cm^{-1} aralığındaki belirgin C=S germe titreşimleri ile karakterize edilmiş ve parmak izi bölgesinde yeni titreşim pikleri ortaya çıkmıştır (Jenne vd., 2020). NaOH, hidroksil gruplarıyla ilişkili geniş ve yoğun O-H germe titreşimlerini önemli ölçüde arttırırken, aynı zamanda karbonil piklerinde frekans kaymalarına ve yoğunluk değişimlerine neden olmuştur. CS_2 -NaOH-IDA/GMA-PET lifleri, her iki maddenin birleşik etkilerini sergileyerek malzemenin başarılı kimyasal modifikasyonunu doğrulamaktadır. Bu analiz, CS_2 'nin sülfür içeriğinin artmasına neden olduğunu, NaOH'nin ise polar fonksiyonel grupları güçlendirdiğini ve böylece malzemelerin kimyasal özelliklerini değiştirdiğini doğrulamaktadır (Allahverdi vd., 2016).



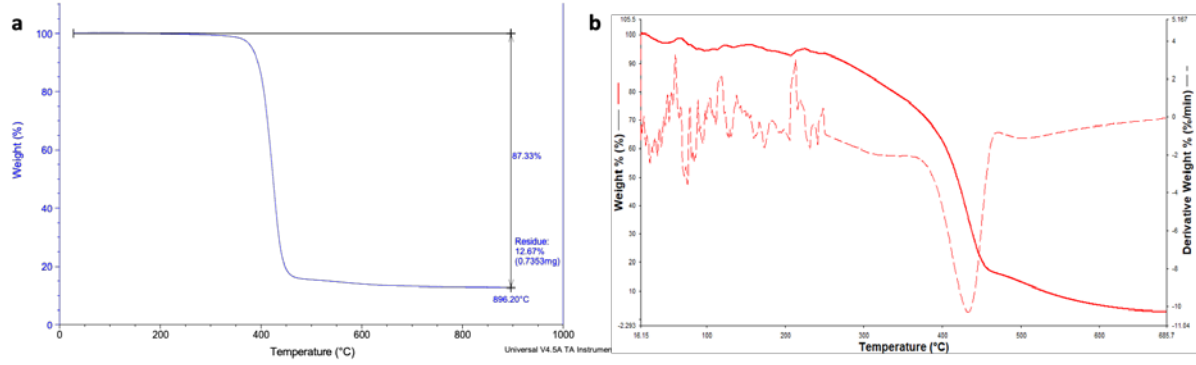
Şekil 1. Modifiye PET Liflerinin FTIR Spektrumları (a), Aşılama ve Modifikasyon Süreçleri (b)

Şekil 2’de SEM görüntüleri, modifikasyonun ardından PET liflerinin yüzey pürüzlülüğünü ve morfolojik değişikliklerini göstermektedir. Şekil 1a pürüzsüz ve homojen bir yüzeye sahip orijinal PET liflerini göstermektedir. Şekil 1b, IDA ile modifiye edilmiş GMA-PET liflerine karşılık gelmektedir ve burada IDA’nın lif üzerinde bir kaplama tabakası oluşturduğu açıkça görülmektedir. Şekil 1c, yüzeyde NaOH’in bağlandığını gösteren belirgin partikülleri göstermektedir (Fu vd., 2014). Şekil 1d’de mikro pürüzlülük ve yüzey dalgalanmaları görülmektedir, bu da modifikasyonların veya mekanik gerilimlerin lifin yapısında deformasyonlara neden olduğunu göstermektedir (Zhao vd., 2020). Ek olarak, bu yüzey değişikliklerinin yapıya sülfür katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2. Orijinal PET Liflerinin SEM Görüntüleri (a) IDA/GMA-PET Lifleri (b) NaOH-IDA/GMA-PET Lifleri (c) CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET Lifleri (d)

Orijinal PET liflerinin TGA analizi %87 kütle kaybıyla yüksek termal kararlılık gösterirken (Şekil 3a), modifiye CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri %97 kütle kaybıyla düşük termal kararlılık sergilemiştir (Şekil 3b). Orijinal PET liflerinin sıcaklık aralığı olan 400-500 °C'de daha az kütle kaybı yaşarken, modifiye lifte 200-400 °C arasında daha hızlı bir ayrışma gözlenmiştir. Modifikasyon, PET liflerinin yapısına yeni fonksiyonel gruplar ekleyerek termal stabiliteyi azaltmış ve bozunma sırasında daha fazla uçucu bileşiğin salınmasına neden olmuştur (Saçlak vd., 1995). Bu modifikasyonlar malzemenin termal kararlılığını azaltırken yüzey reaktivitesini ve potansiyel uygulama alanlarını arttırmıştır. Örneğin, daha düşük termal kararlılığa sahip olmasına rağmen, modifiye CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifler yüzey özelliklerindeki gelişmeler sayesinde daha farklı uygulama alanlarında kullanılabilmektedir (Pryhazhayeve vd., 2021; Romao vd., 2009).



Şekil 3. Orijinal PET Liflerinin (a) ve CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET Liflerinin (b) TGA Termogramları

Şekil 4'te PET liflerinin ve modifiye edilmiş CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin erime sıcaklığı, T_m , kristalleşme sıcaklığı T_c ve camı geçiş sıcaklığı T_g , Diferansiyel Taramalı Kalorimetri kullanılarak incelenmiş ve termogramlar sunulmuştur. PET liflerinin T_g , T_c ve T_m değerleri sırasıyla yaklaşık 75 °C, 116 °C ve 252 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4a). GMA ile aşılanmış PET elyafların IDA/NaOH/CS₂ ile modifikasyonu üzerine, liflerin termal davranışı önemli ölçüde değişmiştir (Şekil 4b). CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinde, camı geçiş sıcaklığının (T_g) ilk ısıtma döngüsü sırasında yaklaşık 116,47 °C ve ikinci ısıtma döngüsü sırasında 118,98 °C olduğu gözlemlenmiştir. T_g 'deki bu artış, fonksiyonel grupların modifikasyonlarla bağlandığını ve modifikasyonların PET'in amorf fazını güçlendirdiğini göstermektedir. CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri tarafından sergilenen daha yüksek T_g , modifikasyondan sonra daha sert bir yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Buna ek olarak, ilave modifikasyonların PET liflerinin kristal yapısını bozduğunu ve potansiyel olarak daha amorf hale getirdiğini göstermektedir (Romao vd., 2009).

Şekil 4. Orijinal PET Liflerinin (a) ve CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET Lliflerinin (b) DSC Termogramları**pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi**

Şekil 5'te, farklı pH koşullarında PET ve modifiye edilmiş PET türevlerinin adsorpsiyon kapasitelerine ilişkin veriler, yüzey modifikasyonlarının boyar madde giderimi açısından kritik rol oynadığını açıkça ortaya koymaktadır. Modifiye edilmemiş orijinal PET, tüm pH aralıklarında herhangi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermemiştir; bu durum, PET'in hidrofobik ve fonksiyonel gruplardan yoksun yapısı nedeniyle anyonik karakterli boyar maddelerle elektrostatik veya kimyasal etkileşim kuramadığını göstermektedir. GMA ile modifiye edilen PET yapısında ise pH 2'de en yüksek adsorpsiyon değeri (1,2 mg/g) gözlemlenmiştir; ancak pH arttıkça kapasite düşmüştür. Bu durum, düşük pH koşullarında yüzeydeki epoksi gruplarının sınırlı protonlanma ile anyonik boyalarla daha etkili etkileşime girdiğini, ancak yüksek pH'larda yüzey yüklerinin azalması nedeniyle adsorpsiyonun zayıfladığını düşündürmektedir (Arslan, 2010). IDA ile fonksiyonelleştirilen GMA-g-PET yapısında ise karboksil ve amin gruplarının kazandırılması sayesinde pH 4–5 aralığında belirgin bir artış izlenmiş ve maksimum kapasite pH 5'te 1,6 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu yapı, pH 2'de zayıf performans göstermiştir; çünkü aşırı asidik ortamda karboksil grupların protonlanması adsorpsiyonu sınırlamaktadır. En yüksek performans ise CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET örneğinde gözlemlenmiştir; bu yapı, Düşük pH (2-3) seviyelerinde yüzeydeki –COOH ve –OH gruplarının protonlanması nedeniyle elektrostatik etkileşim zayıftır ve adsorpsiyon kapasitesi düşüktür (~1,2 mg/g). Orta pH aralığında (4-6), yüzey gruplarının

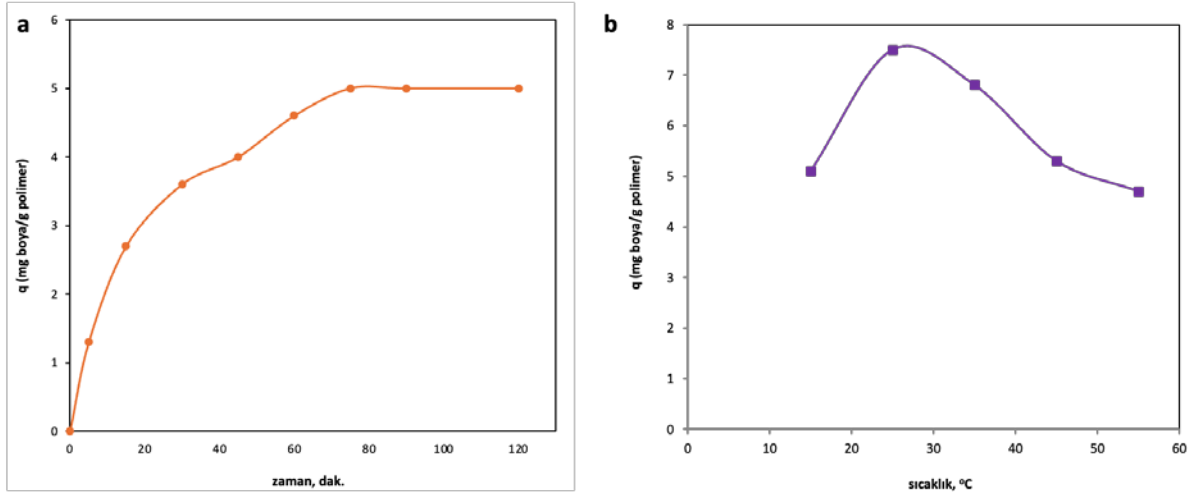
iyonizasyonu sayesinde elektrostatik çekim ve hidrojen bağları maksimum seviyeye ulaşarak adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da zirveye çıkar ($\sim 2,5$ mg/g). Yüksek pH (7-8) değerlerinde ise yüzey yük yoğunluğunun azalması ve boya moleküllerinin çözünürlüğünün artması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi tekrar düşüş göstermiştir ($\sim 1,2$ mg/g). En etkili adsorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiği ve bu değer için elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağlarının optimum seviyede olduğunu gösterdiği anlaşılmıştır (Cai vd., 2019; Tsai vd., 2017; Wang vd. 2022).

Şekil 5. pH Etkisi: [boya] = 10 mg/L; T = 25 °C; t = 90 dak.

Süre ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Şekil 6a'da CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR boyasını adsorpsiyonunda, zamanla adsorpsiyon kapasitesinin üç aşamalı bir süreç izlediği gözlemlenmiştir. İlk 20 dakikada hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmiş ve kapasite yaklaşık 3 mg/g seviyesine ulaşmıştır; bu durum, yüzeydeki -COOH, -OH ve -SH gruplarının başlangıçta boş ve boya molekülleriyle elektrostatik çekim ve hidrojen bağları aracılığıyla hızla etkileşime girmesiyle açıklanabilir. 20-75 dakika arasında adsorpsiyon hızı yavaşlamış, boya moleküllerinin aktif bölgelere difüzyonu sınırlı hale gelmiş ve kapasite 5 mg/g değerine yaklaşmıştır. Bu süreçte elektrostatik çekim ve hidrojen bağlarının etkileşimi devam etmiştir. 75. dakikadan sonra adsorpsiyon kapasitesi sabitlenmiş ve sistem dengeye ulaşarak maksimum 5 mg/g kapasite elde edilmiştir. Sürecin sonunda aktif yüzey bölgelerinin doygunluğa ulaşması ve boya molekülleri arasındaki itici etkileşimlerin denge sağlaması adsorpsiyon kinetiğini kontrol eden ana faktörler olmuştur (Liu vd., 2020; Ma vd., 2019).

Şekil 6b'de CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (15-25°C) adsorpsiyon kapasitesi artarak yaklaşık 7,5 mg/g değerine ulaşmış ve moleküler difüzyonun kolaylaştığı gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta yüzeydeki -COOH, -OH ve -SH grupları ile CR'in anyonik grupları arasında güçlü elektrostatik çekim ve hidrojen bağları oluşmuştur. Ancak sıcaklık 25°C'yi aştığında, adsorpsiyon kapasitesi düşerek yaklaşık 2,5 mg/g değerine gerilemiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta boya moleküllerinin yüzeyden ayrılmasına neden olan desorpsiyon etkisinin baskın hale gelmesi ve hidrojen bağlarının zayıflamasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, adsorpsiyon sürecinin egzotermik bir doğaya sahip olduğu ve optimum adsorpsiyonun 25°C'de gerçekleştiği belirlenmiştir (Fu vd., 2019).



Şekil 6. Sürenin Etkisi: [boya] = 20 mg/L; T = 25 °C; pH = 6 (a) Sıcaklığın Etkisi: [boya] = 30 mg/L; t = 75 dak.; pH = 6 (b)

Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Şekil 7a'da CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR adsorpsiyon kapasitesi, boya derişimi arttıkça üç aşamalı bir eğilim göstermiştir. Düşük derişim aralığında (0-50 mg/L), yüzeydeki -COOH, -OH ve -SH grupları boya molekülleriyle hızlı bir şekilde etkileşime girerek adsorpsiyon kapasitesini 12,5 mg/g seviyesine ulaştırmıştır. Orta derişim aralığında (50-100 mg/L), yüzeydeki aktif bölgelerin dolmaya başlamasıyla adsorpsiyon hızı yavaşlamış ve kapasite yaklaşık 17 mg/g değerine ulaşmıştır. Yüksek derişimlerde (100 mg/L ve üzeri) ise yüzey tamamen doymunluğa ulaşmış ve adsorpsiyon kapasitesi maksimum değeri olan 17 mg/g seviyesinde sabitlenmiştir (Şekil 7a). Adsorpsiyon sürecinde elektrostatik çekim, hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri başlıca rol oynamış, yüzeydeki sınırlı aktif bölgelerin doymunluğa ulaşması sistemin dengeye gelmesine neden olmuştur (Zheng vd., 2020). Bu sonuçlar, adsorpsiyon mekanizmasının yüzeydeki aktif grupların sınırlı bağlanma kapasitesine dayandığını göstermektedir (Şekil 7b).

Şekil 7. Boya Derişimin Etkisi: T = 25 °C; pH = 6; t = 75 dak. (a) CR Boyasının Uzaklaştırma İşlemini Gösteren Süreç (b)

Adsorpsiyon İzotermi

İzotermi, adsorpsiyon sistemlerinin bileşimini aydınlatmak için anyonik boyalar ve adsorbanlar arasındaki spesifik ilişkileri tasvir etmenin bir yoludur (Foo ve Hameed, 2009). CR boyası için CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. Langmuir denklemi [65] aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} K_L + \frac{C_e}{q_m}$$

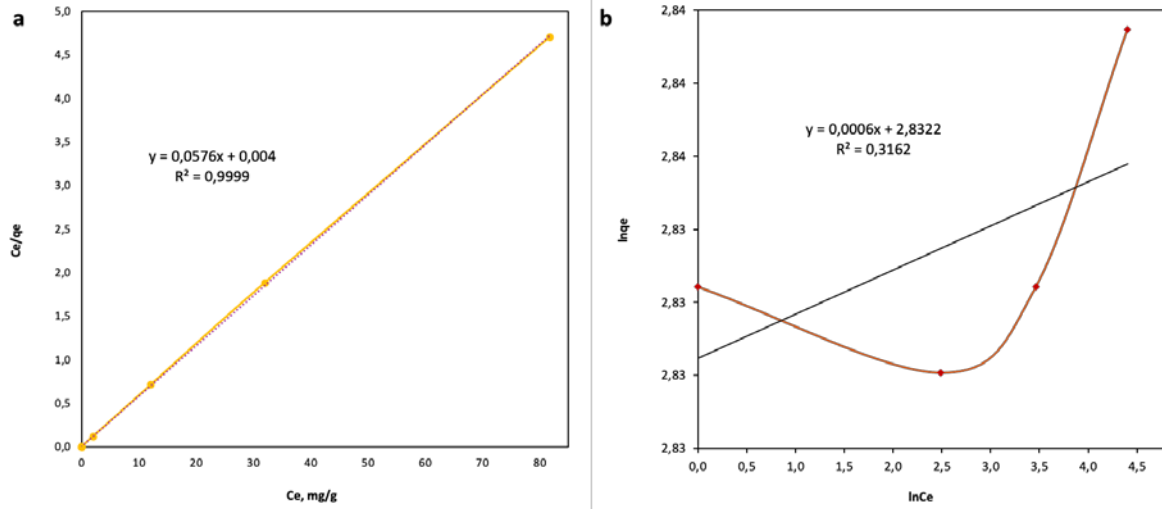
Bu denklemde, q_e CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri üzerinde adsorbe edilen CR boyasının denge miktarını, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini, C_e denge CR boyasının konsantrasyonunu ve K_L Langmuir adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir.

Şekil 8a'da gösterildiği gibi C_e/q_e ile C_e grafiği çizilerek doğrusal bir denklem elde edilir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m , bu doğrusal denklemin eğimi ile belirlenir ve Langmuir adsorpsiyon sabiti K_L , belirlenen q_m değeri denklemde yerine konularak hesaplanır.

Freundlich izotermi heterojen ve çok katmanlı adsorpsiyon tabakalarına uygulanabilir. Alanda temel bir model (Foo ve Hameed, 2009) olarak kabul gören Freundlich denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

q_e , CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri üzerinde adsorbe edilen CR boyasının denge miktarı, C_e denge CR boya konsantrasyonu, K_F Freundlich adsorpsiyon katsayısı ve n sabit bir parametredir. Freundlich denkleminin $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ grafikleri çizilerek doğrusal bir ilişki elde edilebilir (Şekil 8b). Bu yaklaşım, n değerlerinin belirlenmesini ve ardından n kullanılarak K_F değerlerinin hesaplanmasını sağlar.



Şekil 8. Langmuir İzotermi (a) Freundlich İzotermi (b)

CR boyasının CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri üzerindeki adsorpsiyonu için izotermal modeller Tablo 1’de listelenmiştir.

Tablo 1. Langmuir ve Freundlich İzotermi

Deneysel	Langmuir İzoterm Parametreleri			Freundlich İzoterm Parametreleri		
q _e (exp.)(mg/g)	q _m mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
17.01	17.42	3.07	0.9999	16.87	207.20	0.3162

Langmuir izoterm modeli, deneysel verilerle oldukça iyi bir uyum göstermiştir ($R^2=0.9999$). Bu durum, adsorpsiyonun yüzeyde homojen bir şekilde gerçekleştiğini ve aktif bölgelerin tek katmanlı olarak boya molekülleriyle dolduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 17,42 mg/g olması, CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR boyasını adsorplama açısından yüksek kapasiteye sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, yüksek K_L değeri (3,07 L/mg), adsorban ve boya molekülleri arasındaki güçlü bağlanma enerjisini ve yüksek afiniteyi işaret etmektedir. Freundlich izoterm modeli verilerle zayıf bir uyum göstermiştir ($R^2=0.3162$). Bu durum, adsorpsiyon sürecinin Freundlich modelinin heterojen yüzey kabulüyle tam olarak örtüşmediğini ve tek katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasının daha baskın olduğunu göstermektedir. K_F değeri, adsorbanın CR boyasına olan yüksek afinite kapasitesini belirtmektedir (Panda vd., 2017). Ancak n değerinin bu kadar yüksek olması, sistemin ideal Freundlich modelinden saptığını ve belki de yüzeyin büyük ölçüde doygunluğa ulaştığını veya adsorpsiyonun çoğunlukla Langmuir modeliyle daha iyi açıklandığını işaret etmektedir (Ahmed vd., 2021; Bıyıkoglu ve Çiftçi, 2019).

Kinetik Çalışması

Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için kütle transferinin mi yoksa kimyasal reaksiyonun mu gerçekleştiğini bilmek önemlidir. Bu nedenle, Pseudo-birinci ve Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modelleri kullanılmaktadır (Azizian ve Yahyaie, 2006).

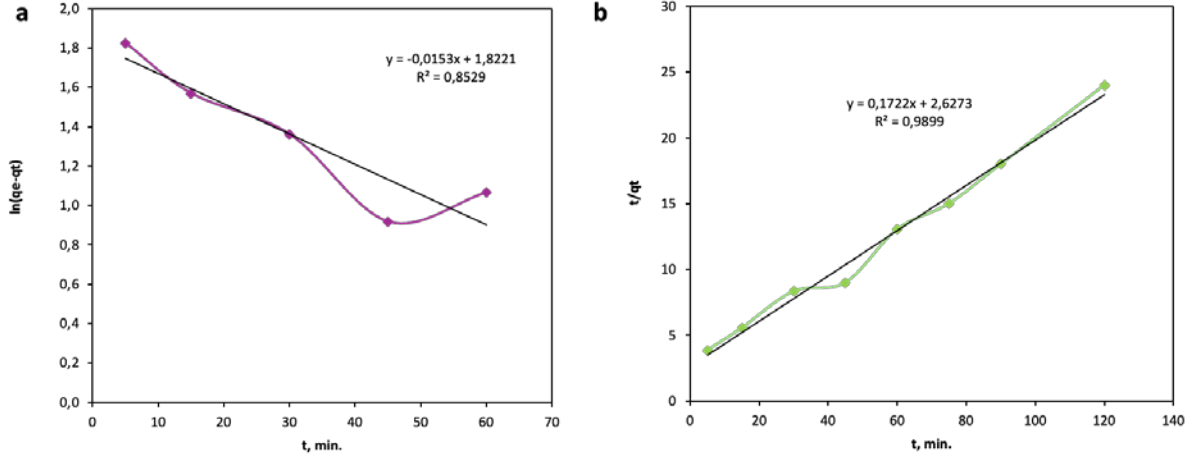
Pseudo-birinci dereceden kinetik model şu şekilde verilir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Burada q_t t zamanında adsorbe edilen CR boya miktarı ve q_e dengede adsorbe edilen CR boyalarının miktarıdır (mg/g). k₁ Pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (min.⁻¹). Pseudo-birinci dereceden kinetik parametreler ln(q_e - q_t)’nin t’ye karşı doğrusal grafiklerinden elde edilmiştir (Şekil 9a). Pseudo-ikinci dereceden kinetik model (Azizian ve Yahyaie, 2006) şu şekilde verilmiştir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Burada q_t t zamanında adsorbe edilen CR boya miktarı ve q_e dengede adsorbe edilen CR boya miktarıdır (mg/g). k_2 Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (mg/(g min⁻¹)). Pseudo-ikinci dereceden kinetik parametreler (t/q_t)'nin t'ye karşı doğrusal grafiklerinden elde edilmiştir (Şekil 9b).



Şekil 9. CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET Lifleri Üzerine CR Boyaları için Pseudo-Birinci Derece (a) ve Pseudo-İkinci Derece (b) Kinetik Grafikleri

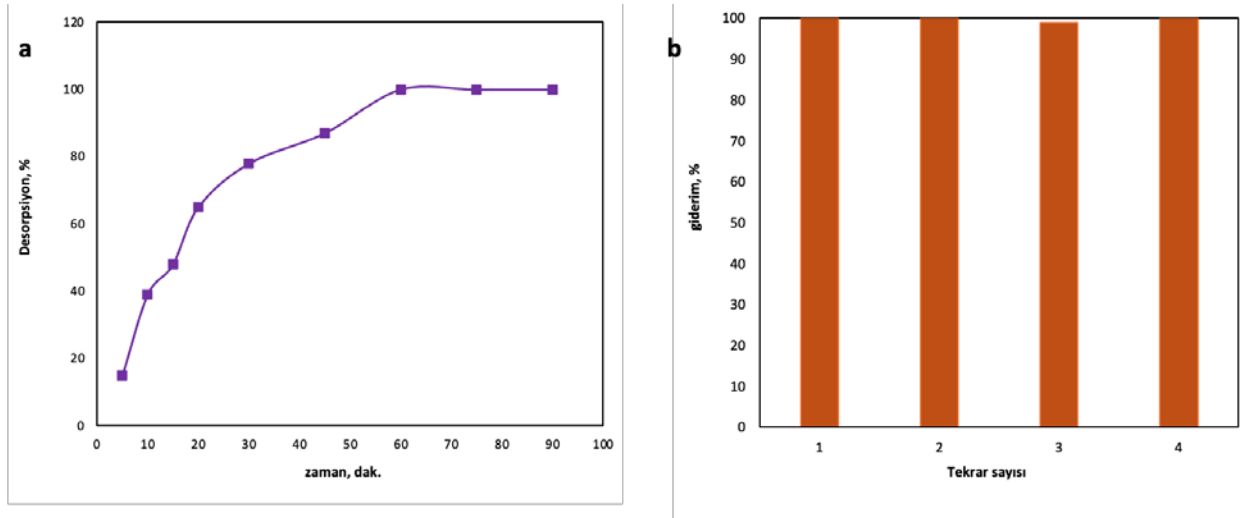
CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin Kongo Red adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri değerlendirilmiştir (Tablo 2). Pseudo-birinci derece modeli için hız sabiti (k_1) 0.0153 dak⁻¹ ve regresyon katsayısı (R^2) 0.8529 olarak bulunmuştur, ancak model adsorpsiyon sürecini tam anlamıyla açıklayamamıştır. Pseudo-ikinci derece modeli ise daha yüksek bir uyum göstermiş ($R^2=0.9899$) ve hız sabiti (k_2) 0.0113 g/mg.dakika olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin kimyasal bağlanma mekanizması tarafından kontrol edildiğini ve yüzeydeki -COOH, -OH ve -SH grupları ile CR'nin anyonik grupları arasında güçlü elektrostatik çekim ve hidrojen bağlarının baskın rol oynadığını göstermektedir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, yüzeydeki aktif bölgelerin sınırlı bağlanma kapasitelerine bağlı olarak dengeye ulaşmıştır (Fang vd., 2020).

Tablo 2. Pseudo-Birinci ve Pseudo-İkinci Derece Kinetik Modelleri

Deneysel	Pseudo-Birinci Derece Kinetik Modeli			Pseudo-İkinci Derece Kinetik Modeli		
q_e (deneysel) mg/g	q_e (teorik) mg/g	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (g/(mg.min ⁻¹))	q_e (teorik) mg/g	R^2
5.01	6.46	0.0153	0.8529	0.0113	5.81	0.9899

Desorpsiyon Çalışması ve Tekrar Kullanılabilirlik

HNO₃ kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon işlemi oldukça verimli olmuş ve yaklaşık 60 dakika içinde maksimum desorpsiyon kapasitesine (%100) ulaşılmıştır. Desorpsiyon süreci, düşük pH'nin yüzeydeki grupların yük dağılımını değiştirmesi ve elektrostatik çekim kuvvetlerini azaltmasıyla gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin yüksek verimlilikle ilerlemesi, CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR boyasının geri kazanımı için tekrarlı kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. (Şekil 10a). CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri, CR boyasının adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinden sonra en az 4 döngü boyunca yüksek etkinlik (%100'e yakın giderim verimi) göstermiştir. Yüzeydeki aktif bölgelerin stabil kalması ve HNO₃ ile gerçekleştirilen etkin desorpsiyon süreci, liflerin tekrar kullanılabilirliğini sağlamıştır. Bu sonuçlar, CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin endüstriyel atıksu arıtma uygulamaları gibi tekrarlı kullanımı gerektiren sistemlerde ekonomik ve çevresel açıdan uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir (Arslan ve Günay, 2028).



Şekil 10. Desorpsiyon: [boya] = 50 mg/L; T = 30 °C; HNO₃ = 1 M (a) Adsorpsiyon-Desorpsiyon Döngüsü Sayısı (b)

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma, CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET liflerinin CR boyasının gideriminde yüksek performans sergilediğini ortaya koymuştur. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon verilerini mükemmel bir uyumla açıklamış ($R^2=0.9999$), maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) 17.42 mg/g ve Langmuir sabiti (K_L) 3.07 L/mg olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, Pseudo-ikinci derece kinetik modeli en iyi uyumu göstermiş ($R^2=0.9899$), hız sabiti (k_2) 0.0113 g/mg.dakika olarak belirlenmiştir. pH 6'da, adsorpsiyon kapasitesi optimum seviyeye ulaşmış ve 7.5 mg/g değerine erişmiştir. Boya derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi 17 mg/g seviyesine ulaşarak doygunluk noktasına erişmiştir. Desorpsiyon çalışmaları, 1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 60 dakika içinde maksimum %100 desorpsiyon verimi elde edilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testlerinde, liflerin en az 4 döngü boyunca adsorpsiyon verimini neredeyse tamamen koruduğu ve ortalama giderim veriminin %99.5 olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal etkileşimlerde, yüzeydeki –COOH, –OH ve –SH grupları ile CR'nin anyonik grupları arasında güçlü elektrostatik çekim ve hidrojen bağları anahtar rol oynamıştır (Kara vd., 2021; Shi vd., 2020).

Sonuç olarak, CS₂-NaOH-IDA/GMA-PET lifleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı kinetik davranış, termal stabilite ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri sayesinde endüstriyel atık su arıtımında ekonomik, verimli ve sürdürülebilir bir adsorban olarak öne çıkmaktadır.

Yazar Katkısı

Metin Arslan, projeyi tasarladı, planladı, denetledi ve makalenin son versiyonunu düzenledi. *Mutluhan Bıyıkoglu* ve *Kübra Günay Kamçı* projeyi planladı, deneyleri ve analizleri gerçekleştirdi ve *Metin Arslan*'ın desteğiyle makalenin ilk taslağını yazdı. Tüm yazarlar sonuçları tartıştı ve nihai makaleye katkıda bulundu.

Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Mutluhan Bıyıkoglu  <https://orcid.org/0000-0003-0752-2242>

Kübra Günay Kamçı  <https://orcid.org/0000-0002-3522-873X>

Metin Arslan  <https://orcid.org/0000-0001-9432-6877>

Kaynaklar

- Ahmed, H. A., Saleem, P. H., Yasin, S. A. ve Saeed, I. A. (2021). The application of modified polyetheleneterphthalate (pet) nanofibers; characterization and isotherm study. *Journal of Physics Conference Series*, 1853(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1853/1/012006>
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. ve Alkaim, A. F. (2014). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Allahverdi, A., Akhondi, M. ve Mahinroosta, M. (2016). Superior sodium sulfate resistance of a chemically activated phosphorus SLAG–Based composite cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(3). [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001762](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001762)
- Arshad, H., Imran, M. ve Ashraf, M. (2020). Toxic effects of Red-S3B dye on soil microbial activities, wheat yield, and their alleviation by pressmud application. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 204, 111030. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111030>
- Arslan, M. ve Günay, K. (2016). Synthesis and characterization of PET fibers grafted with binary mixture of 2-methylpropenoic acid and acrylonitrile by free radical: Its application in removal of cationic dye. *Polymer Bulletin*, 74(4), 1221–1236. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1773-5>
- Arslan, M. ve Günay, K. (2017). Synthesis of amine-functionalized methacrylic acid-g-poly(ethylene terephthalate) fiber and its Congo red removal ability. *Polymer Bulletin*, 75(4), 1701–1713. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2121-0>
- Arslan, M. ve Günay, K. (2018). Synthesis of modified poly(ethylene terephthalate) fibers with antibacterial properties and their characterization. *International Journal of Polymeric Materials*, 68(14), 811–818. <https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1506987>
- Arslan, M. ve Günay, K. (2019). Synthesis and use of glycidyl methacrylate-g-poly (ethylene terephthalate) fiber containing iminodiacetate groups for the highly effective removal of basic dye. *Journal of Materials Science and Engineering With Advanced Technology*, 18(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.18642/jmseat.7100122008>
- Arslan, M., Yiğitoğlu, M. ve Soysal, A. (2006). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using poly(4-vinyl pyridine) beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5), 2865–2870. <https://doi.org/10.1002/app.23333>
- Aslam, B., Hu, J., Hafeez, M., Ma, D., AlGarni, T. S., Saeed, M., Hussain, S. (2021). Applying environmental Kuznets curve framework to assess the nexus of industry, globalization, and CO2 emission. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101377. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101377>
- Azizian, S. ve Yahyaei, B. (2006a). Adsorption of 18-crown-6 from aqueous solution on granular activated carbon: A kinetic modeling study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1), 112–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.058>
- Behera, M., Nayak, J., Banerjee, S., Chakraborty, S. ve Tripathy, S. K. (2021). A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>

- Belpaire, C., Reyns, T., Geeraerts, C. ve Van Loco, J. (2015). Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. *Chemosphere*, 138, 784–791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.007>
- Bıyıkoglu, M. ve Çiftçi, H. (2019). Adsorption of Ag(I) ions from wastewaters using poly(2-aminothiazole): kinetic and isotherm studies. *Polymer Bulletin*, 77(12), 6161–6174. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03073-7>
- Bozkaya, O., Günay, K., Arslan, M. ve Gök, Z. G. (2021). Removal of anionic dyes with glycidyl methacrylate-grafted polyethylene terephthalate (PET) fibers modified with ethylenediamine. *Research on Chemical Intermediates*, 47(5), 2075–2093. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04398-7>
- Burakov, A. E., Galunin, E., Бупакова, И. Б., Kucheroва, A. E., Agarwal, S., Ткачев, А. Г. ve Gupta, V. K. (2017). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review [Review of Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
- Cai, Y., Tang, B., Bin, L., Huang, S., Li, P. ve Fu, F. (2019). Constructing a multi-layer adsorbent for controllably selective adsorption of various ionic dyes from aqueous solution by simply adjusting pH. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122829. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122829>
- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B. ve Susan, A. B. H. (2020). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 102(2), 342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
- Chin, C. M., Chen, P. ve Wang, L. (2005). Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation. *Chemosphere*, 63(10), 1809–1813. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.035>
- Cook-Chennault, K. A., Thambi, N. ve Sastry, A. M. (2008). Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems. *Smart Materials and Structures*, 17(4), 043001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/4/043001>
- Doke, S. M. ve Yadav, G. D. (2014). Novelities of combustion synthesized titania ultrafiltration membrane in efficient removal of methylene blue dye from aqueous effluent. *Chemosphere*, 117, 760–765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.029>
- Doll, K. M. ve Erhan, S. Z. (2005). The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chemistry*, 7(12), 849. <https://doi.org/10.1039/b511014a>
- Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., . . . Rajak, P. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>
- Fang, D., Zhuang, X., Huang, L., Zhang, Q., Shen, Q., Jiang, L., Ji, F. (2020). Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. *The Science of the Total Environment*, 725, 138490. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138490>
- Farnane, M., Machrouhi, A., Khnifira, M., Barour, M., Elmoubarki, R., Qourzal, S., . . . Barka, N. (2020). Zinc chloride activation of carob shells for heavy metals removal from water: statistical optimisation, characterisation and isotherm modelling. *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 102(16), 3961–3974. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1777290>

- Filho, N. L. D., Carmo, D. R. D. ve Rosa, A. H. (2006). An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 52(3), 965–972. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.033>
- Foo, K. ve Hameed, B. (2009). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fu, C., Dong, X., Wang, S. ve Kong, F. (2019). Synthesis of nanocomposites using xylan and graphite oxide for remediation of cationic dyes in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 886–894. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.037>
- Fu, N., Li, G., Li, Y., Ding, H., Yu, X., Wang, N., . . . Qu, X. (2014). Poly(Butylene Terephthalate)/Polyacrylic Blends with Enhanced Toughness. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(16), 1654–1663. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919649>
- Goh, P., Wong, K. ve Ismail, A. (2021). Membrane technology: A versatile tool for saline wastewater treatment and resource recovery. *Desalination*, 521, 115377. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115377>
- González-Muñoz, M. J., Rodríguez, M. A., Luque, S. ve Álvarez, J. R. (2006). Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200(1–3), 742–744. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.498>
- Grumezescu, A. M., Stoica, A. E., Dima-Bălcescu, M.-Ștefan, Chircov, C., Gharbia, S., Baltă, C., Roșu, M., Herman, H., Holban, A. M., Ficai, A., Vasile, B. Ș., Andronescu, E., Chifiriuc, M. C. ve Hermenean, A. (2019). Electrospun polyethylene terephthalate nanofibers loaded with silver nanoparticles: novel approach in anti-infective therapy. *Journal of Clinical Medicine*, 8(7), 1039. <https://doi.org/10.3390/jcm8071039>
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. ve Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications. *Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235–253. Retrieved from <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20133171675>
- Huang, J. (2009). Adsorption properties of a microporous and mesoporous hyper-crosslinked polymeric adsorbent functionalized with phenoxy groups for phenol in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2), 296–301. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.040>
- Jenne, C., Nierstenhöfer, M. C. ve Van Lessen, V. (2020). Activation of CS₂ and CO₂ by silylium cations. *Chemistry - a European Journal*, 27(10), 3288–3291. <https://doi.org/10.1002/chem.202005003>
- Kara, H. T., Anshebo, S. T., Sabir, F. K. ve Workineh, G. A. (2021). Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater Using Periodiated Modified Nanocellulose. *International Journal of Chemical Engineering*, 2021, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2021/9965452>
- Khan, S. ve Malik, A. (2013). Environmental and health effects of textile industry wastewater. In *Springer eBooks* (pp. 55–71). https://doi.org/10.1007/978-94-007-7890-0_4
- Lin, S. ve Juang, R. (2008). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review [Review of Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review]. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>

- Liu, Y., Zhao, Y., Cheng, W. ve Zhang, T. (2020). Targeted reclaiming cationic dyes from dyeing wastewater with a dithiocarbamate-functionalized material through selective adsorption and efficient desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 579, 766–777. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.083>
- Ma, M., Liu, Z., Hui, L., Shang, Z., Yuan, S., Dai, L., . . . Ni, Y. (2019). Lignin-containing cellulose nanocrystals/sodium alginate beads as highly effective adsorbents for cationic organic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.022>
- Malwal, D. ve Gopinath, P. (2015). Fabrication and applications of ceramic nanofibers in water remediation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(5), 500–534. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1109913>
- Martín, D. M., Ahmed, M. M., Rodríguez-Silva, M., García, M. Á. ve Faccini, M. (2017). Aminated polyethylene terephthalate (PET) nanofibers for the selective removal of Pb(II) from polluted water. *Materials*, 10(12), 1352. <https://doi.org/10.3390/ma10121352>
- Maturana, H. A., Perič, I. M., Rivas, B. L. ve Pooley, S. A. (2011). Interaction of heavy metal ions with an ion exchange resin obtained from a natural polyelectrolyte. *Polymer Bulletin*, 67(4), 669–676. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0454-7>
- Minhas, P. S., Saha, J. K., Dotaniya, M., Sarkar, A. ve Saha, M. (2021). Wastewater irrigation in India: Current status, impacts and response options. *The Science of the Total Environment*, 808, 152001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152001>
- Mohammadi, T., Razmi, A. ve Sadrzadeh, M. (2004). Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination*, 167, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.150>
- Moorthy, A. K., Rath, B. G., Shukla, S. P., Kumar, K. ve Bharti, V. S. (2020). Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 82, 103552. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552>
- Panahi, H. A., Abdouss, M., Ghiabi, F., Moniri, E. ve Shoushtari, A. M. (2011). Modification and characterization of poly (ethylene terephthalate)-grafted-acrylic acid/acryl amide fiber for removal of lead from human plasma and environmental samples. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 5236. <https://doi.org/10.1002/app.34224>
- Panda, H., Tiadi, N., Mohanty, M. ve Mohanty, C. (2017). Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. *South African Journal of Chemical Engineering*, 23, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.002>
- Park, Y. H., Lim, M., Chong, R. ve Park. (1451). New modified poly (ethylene terephthalate) (MPET)-based adsorbent for heavy metal ions. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970207\)63:6%3C773::AID-APP9%3E3.0.CO;2-K](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19970207)63:6%3C773::AID-APP9%3E3.0.CO;2-K)
- Poopal, R., Ashwini, R., Ramesh, M., Li, B. ve Ren, Z. (2022). Triphenylmethane dye (C₅₂H₅₄N₄O₁₂) is potentially a hazardous substance in edible freshwater fish at trace level: toxicity, hematology, biochemistry, antioxidants, and molecular docking evaluation study. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(11), 28759–28779. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24206-y>
- Pryhazhayeva, L., Shunkevich, A., Polikarpov, A. ve Krul, L. (2021). Synthesis and long-term stability of acrylic acid and N, N-methylene-bis-acrylamide radiation grafted polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(32). <https://doi.org/10.1002/app.50805>
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N. ve Aliyeva, J. (2019). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>

- Ravikumar, L., Kalaivani, S. S., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Karthik, G., Kirupha, S. D. ve Sivanesan, S. (2011). Synthesis, characterization, and heavy metal ion adsorption studies of polyamides, polythioamides having pendent chlorobenzylidene rings. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1634–1642. <https://doi.org/10.1002/app.33968>
- Řezníčková, A., Novotná, Z., Kolská, Z. ve Švorčík, V. (2014). Immobilization of silver nanoparticles on polyethylene terephthalate. *Nanoscale Research Letters*, 9(1). <https://doi.org/10.1186/1556-276x-9-305>
- Řezníčková, A., Siegel, J., Slavikova, N., Kolská, Z., Staszek, M. ve Švorčík, V. (2016). Metal nanoparticles designed PET: Preparation, characterization and biological response. *Reactive and Functional Polymers*, 105, 1. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.05.012>
- Romão, W., Franco, M. F., Corilo, Y. E., Eberlin, M. N., Spinacé, M. A. ve De Paoli, M. (2009). Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10), 1849–1859. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017>
- Saçlak, M., Eski, N. ve Talu, M. (1995). Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Using Benzoyl Peroxide. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 32(10), 1735–1749. <https://doi.org/10.1080/10601329508010018>
- Sharma, J., Sharma, S. ve Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>
- Shi, G., Ruan, C., He, S., Pan, H., Chen, G., Ma, Y., Yang, X. (2020). Zr-based MOF @ carboxymethylated filter paper: Insight into construction and methylene blue removal mechanism. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 613, 126053. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126053>
- Sudarshan, S., Harikrishnan, S., RathiBhuvaneswari, G., Alamelu, V., Aanand, S., Rajasekar, A. ve Govarthanan, M. (2022). Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *Journal of Applied Microbiology*, 134(2). <https://doi.org/10.1093/jambio/ixac064>
- Taştan, S., Günay, K., Arslan, M., Yiğitoğlu, M. ve Gök, Z. G. (2022). Effective adsorption of bovine serum albumin by polyethylene terephthalate (PET) fibers modified with glycidyl methacrylate grafting, hexamethylenediamine attachment and Cu²⁺ adsorption. *Polymer Bulletin*, 80(9), 10569–10589. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04613-4>
- Tsai, B., Garcia-Valdez, O., Champagne, P. ve Cunningham, M. (2017). Poly(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate) Grafted Chitosan for Dye Removal from Water. *Processes*, 5(1), 12. <https://doi.org/10.3390/pr5010012>
- Ünlü, N., Günay, K. ve Arslan, M. (2019). Efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions using a modified poly(ethylene terephthalate) fibers adsorbent. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(5), 527–535. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1669650>
- Wang, C., Feng, X., Li, W., Shang, S. ve Zhang, H. (2022). Fabricating cationic lignin hydrogels for dye adsorption. *JOURNAL OF RENEWABLE MATERIALS*, 11(4), 1793–1805. <https://doi.org/10.32604/jrm.2023.024521>
- Xu, K., Wang, J., Wang, J., Wang, X., Chi, Y. ve Zhang, X. (2019). Environmental function zoning for spatially differentiated environmental policies in China. *Journal of Environmental Management*, 255, 109485. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109485>

- Ye, W., Liu, R., Chen, X., Chen, Q., Lin, J., Lin, X., . . . Zhao, S. (2020). Loose nanofiltration-based electrodialysis for highly efficient textile wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 608, 118182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118182>
- Yu, L., Zou, R., Zhang, Z., Song, G., Chen, Z., Yang, J. ve Hu, J. (2011). A Zn₂GeO₄-ethylenediamine hybrid nanoribbon membrane as a recyclable adsorbent for the highly efficient removal of heavy metals from contaminated water. *Chemical Communications*, 47(38), 10719. <https://doi.org/10.1039/c1cc14159g>
- Yuan, Q., Chen, L., Xiong, M., He, J., Luo, S., Au, C. ve Yin, S. (2014). Cu₂O/BiVO₄ heterostructures: synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr(VI) under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 255, 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.031>
- Zhao, Q., Jiang, J., Li, C. ve Li, Y. (2020). Efficient recycling of carbon fibers from amine-cured CFRP composites under facile condition. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109268. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109268>
- Zheng, M., Cai, K., Chen, M., Zhu, Y., Zhang, L. ve Zheng, B. (2020). pH-responsive poly(gellan gum-co-acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel: Synthesis, and its application for organic dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 573–582. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.024>
- Zubair, M., Ihsanullah, I., Aziz, H. A., Ahmad, M. A. ve Al-Harthi, M. A. (2020). Sustainable wastewater treatment by biochar/layered double hydroxide composites: Progress, challenges, and outlook. *Bioresource Technology*, 319, 124128. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124128>