

Araştırma Makalesi / Research Article

H₂SO₄ ile Aktive Edilen Fıstık Kabuğu Kullanılarak Sürekli Sistem Kolonda Sucul Çözeltilerden Asidik Boya Giderimiİlknur ŞENTÜRK^{1*} Mazen ALZEİN²¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas.² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.*Sorumlu yazar e-posta: ilknur.senturk@gmail.com ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-8217-2281
eng.mazentech@gmail.com ORCID ID: http://orcid.org/0000-0003-4844-9125

Geliş Tarihi: 21.05. 2019;

Kabul Tarihi: 05.12.2019

Öz**Anahtar kelimeler**Adsorpsiyon;
Aktivasyon;
Asit Viyolet 17;
Dinamik modeller;
Fıstık kabuğu;
Kırılma eğrileri

Bu çalışmanın amacı asidik bir boya olan Asit Viyolet 17 boyasının adsorpsiyon kolonunda arıtılabilirliğini araştırmaktır. Tarımsal bir atık materyal olan Antep fıstığı kabukları asitle aktive edildikten sonra kolon dolgu materyali olarak kullanılmıştır. Aktive edilen fıstık kabuklarının fizikokimyasal özellikleri FTIR ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin, BET yüzey alanıyla pozitif ilişkili olduğu görülmüştür. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri, asitle aktive edilmiş fıstık kabuğu ile doldurulan bir sabit kolonda gerçekleştirilmiştir. Seçilen çalışma parametrelerinin her biri için, çıkış suyu konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranına (C_t/C_i) karşılık belirli sürelerde okunan değerler grafiğe geçirilerek kırılma eğrileri çizilmiştir. Kırılma eğrisi verilerine göre seçilen en iyi koşullarda (2 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu) elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 13,66 mg/g'dır. Son olarak 0,2 M NaOH çözeltisi ile adsorban yatağının rejenerasyonu incelenmiştir. Çalışma sonuçları kullanılan adsorbanın rejenerasyon sonrası adsorplama kapasitesinin, düşük olduğunu göstermiştir. Kırılma eğrisinden elde edilen veriler Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyarlanmıştır. Sonuçlar Thomas modelin kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha uygun olduğunu göstermektedir.

Acidic Dye Removal from Aqueous Solution in Continuous System Column Using Pistachio Shells Activated with H₂SO₄**Abstract****Keywords**
Adsorption;
Activation;
Acid Violet 17;
Dynamic models;
Pistachio shell;
Breakthrough curves

The purpose of this work is to investigate the adsorption of the Acid Violet 17 which is an acidic dye from aqueous solution in the adsorption column. Pistachio shells, an agricultural waste material, were used as column filling material after being activated with acid. The physicochemical properties of activated pistachio shells were characterized by FTIR and BET analysis. The results showed that the adsorption capacity of the prepared adsorbent was positively correlated to the BET surface area. Continuous system adsorption experiments were performed in a fixed column filled with acid-activated pistachio shells. For each of the selected study parameters, the breakthrough curves were plotted as a ratio of the output concentration to the input concentration (C_t/C_i) at certain times. The optimum adsorption capacity (q_m) obtained in selecting the best conditions (2 cm bed height, 6 mL/min flow rate, and 40 mg/L initial concentration) according to the breakthrough curve data is 13.66 mg/g. Finally, regeneration of the adsorbent bed with 0.2 M NaOH solution was investigated. The results of the study showed that the adsorption capacity of the adsorbent used after regeneration was low. Data from the breakthrough curves were adapted to the Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models. The results showed that the Thomas model is more suitable for the description of breakthrough curves.

1. Giriş

Gıda, tekstil, eczacılık, plastik, deri, kozmetik vb. endüstrilerde ürünleri renklendirmek amacıyla çeşitli yapıdaki boyar maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyaların çoğu özellikle de asit boyalar (sülfonik asit grupların varlığından dolayı suda çözünürlüğü oldukça yüksek olduğundan) sıklıkla kullanılır. Ancak bu boyalar alıcı sulara karıştığında estetik açıdan kabul edilemeyecek renk oluşumuna sebep olurlar. Renk oluşumunun yanı sıra boyalardan kaynaklı asıl problem, çevrede birikim yapmaları ve yüksek toksisite göstermelerinden dolayı çevresel problemlere, sucul yaşam üzerinde kanserojenik ve mutajenik etkilere sebep olmalarıdır (Thinakaran *et al.* 2008; Vijayalakshmi *et al.* 2011). Sahip oldukları bu zararlı etkilerinden dolayı çevreyi ve sucul yaşamı korumak için boyalardan kaynaklı renkli atıksuların mutlaka arıtılarak deşarj edilmesi gerekir. Ancak geleneksel kimyasal ve biyolojik metotlar ile bu tarz atıksuları renksizleştirmek oldukça zordur (Saleem *et al.* 2007). Çünkü boyalar sahip oldukları kompleks aromatik moleküler yapı ve sentetik orjinlerinden dolayı ısı, ışık ve mikrobiyal saldırılara karşı oldukça dayanıklıdır (Kaur *et al.* 2008). Bu nedenle alternatif arıtım metotlarına yönelmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

Adsorpsiyon, tehlikeli yan ürün oluşumu olmaması, tasarım basitliği, kullanım kolaylığı, toksik maddelere hassas olmayışı, daha konsantre formda boyaları arıtabilme yeteneği, diğer yöntemlere kıyasla daha ucuz ve daha verimli olması ve çalışma koşullarındaki esneklikten dolayı boyalı atıksuların arıtımında çok yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir (Jain and Gogate 2017a). Etkisi ve çok yönlülüğünden dolayı adsorpsiyon prosesi için kullanılan en etkili ve en yaygın adsorbanlardan birisi, aktif karbondur. Fakat ticari olarak elde edilebilir aktif karbonlar oldukça pahalıdır. Tarımsal atık bazlı biyokütle, boyalı atıksuların adsorpsiyonla arıtımında ticari aktif karbona alternatif olarak kullanılabilir. Çünkü bu tarz tarımsal atık materyallerin ekonomik değeri ya yoktur ya da oldukça azdır. Birçok çalışmada kullanılan benzer adsorbanların, boyalardan kaynaklı renk gideriminde etkili sonuçlar verdiği görülmektedir (Vijayalakshmi *et al.* 2011; Sivaraj *et al.* 2001; Kannan & Murugavel 2008; Thinakaran *et al.* 2008; Jain and Gogate 2017b).

Antep fıstığı dünyadaki en popüler kuruyemişlerden biridir. Antep fıstıkları işlendikten sonra geriye kalan sert kabuklar ya kazan yakıtı olarak kullanılır ya da atık olarak çöp sahasına gönderilir. Bu nedenle bu çalışmada, düşük maliyetli, miktarca bol ve kolayca temin edilebilecek, Ülkemizde de önemli oranda ortaya çıkan bu atık materyalin adsorban madde olarak kullanılabilirliği araştırılmak istenmiştir. Çünkü fıstık kabuğu atıkları yaklaşık olarak %40-45 selüloz, %25-30 lignin, %20-30 hemiselüloz ve % 1-5 ekstraktif içerdiği için potansiyel bir lignoselülozik hammaddedir (Sajjadi *et al.* 2018). Lignoselülozik özellik ise adsorpsiyon için önemli bir avantajdır.

Diğer taraftan, bu alanda yapılan son çalışmalarda adsorbanı modifiye etmek ve adsorban verimliliğini artırmak için farklı kimyasallarla (H_3PO_4 , $CaCl_2$, $NaOH$, HCl , H_2SO_4 vb.) önışlem yapılması üzerinde durulmaktadır. Asidik kimyasallar ile aktivasyon, adsorbanın yüzeyi üzerindeki pozitif yüklerin artmasına sebep olacağından hidrojen iyonu (H^+) miktarını artıracaktır. Böylece negatif yüklü boya moleküllerinin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu artacaktır. Yapılan çalışmalar inorganik asitler (HCl , H_2SO_4 ve HNO_3) ile adsorban madde aktivasyonunun adsorbanın yüzey alanı ve porozitesini artırdığını bu durumun da adsorban veriminin artması yönünde etki ettiğini göstermektedir (Thenmozhi & Santhi, 2015).

Çalışma için seçilen fıstık kabukları tarımsal bazlı endüstriyel bir atıktır. Aktivasyonda kullanılan H_2SO_4 ise kimyasal işlemlerden atık sıvı olarak geri kazanılabilir. Aslında hem aktivasyon ajanı hem de adsorban materyal değerlendirilmediği takdirde atıktır. Ancak bu atıklar değerlendirildiğinde atıksu arıtımı için faydalı bir materyale dönüşebilir.

Literatür araştırmasında fıstık kabuğu ile yapılan adsorpsiyon araştırmaları incelenmiştir. Araştırma sonuçları Antep fıstığı kabuklarının ağır metaller (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn, Cr), tekstil boyaları ve fenollerin gideriminde başarıyla kullanıldığını göstermektedir (Banerjee *et al.* 2019; Hamidpour *et al.* 2018; Moussavi & Barikbin, 2010; Salmani *et al.* 2019; Turan & Mesci, 2011). Acid Red 42, Basic Red 18 (Savci *et al.* 2019), Remazol Red (Armagan & Toprak, 2013), Violet B (Hashemian, 2014), Methylene blue (Moussavi & Khosravi, 2011), Reactive Red 120 (Çelekli *et al.* 2010) boyalardan kaynaklı renk giderimi için fıstık kabuğu kullanılarak kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Fıstık kabuğunun 18 N H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbon ile, Asit Viyolet

17 boya giderimi kesikli sistem adsorpsiyon yöntemiyle çalışılmıştır (Vijayalakshmi *et al.* 2011).

Ayrıca yapılan literatür araştırmasında, Asit Viyolet 17 (AV 17) adsorpsiyonu için farklı adsorbanların kullanıldığı yada farklı yöntemlerle fıstık kabuğundan adsorban madde elde edilerek yapılan kesikli sistem çalışmalara rastlanmıştır. Ancak asitle aktive edilen fıstık kabuklarının AV 17 boya giderimi için sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sabit yataklı adsorpsiyon sistemi için adsorban veriminin değerlendirilmesi, endüstriyel açıdan kesikli sistem çalışmalara göre daha faydalıdır. Çünkü kesikli sistem çalışmalardan elde edilen veriler, kolon çalışmalarından elde edilen veriler ile tutarsızlıklar göstermektedir. Bu nedenle, sabit yataklı sistemler kullanılarak adsorpsiyon sisteminin araştırılması oldukça önemlidir (Banerjee *et al.* 2016). Yukarıda verilen tüm açıklamalar göz önünde tutularak bu çalışmada, sucul ortamdan AV 17 boya giderimi asitle aktive edilmiş fıstık kabukları kullanılarak sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorban yatak yüksekliği, akış hızı, giriş boya konsantrasyonu ve rejenerasyon verimliliği gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkisi araştırılarak asitle aktive edilen fıstık kabuğunun sürekli sistem adsorpsiyon kolonunda AV 17 arıtım verimi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorban

Çalışmada kullanılan Antep fıstığı kabukları (FK) ilk olarak musluk suyu ile yıkandıktan sonra üzerindeki kiri, tozu ve diğer safsızlıkları gidermek için distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda sabit ağırlığa gelinceye kadar 103-105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar daha sonra öğütülüp eleme işleminden geçirilmiştir (Şekil 1). -1,0+0,71 mm (USA standart) boyutundaki partiküller asitle aktivasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 1. Öğütülmüş fıstık kabukları.

2.1.1. H₂SO₄ ile aktivasyon

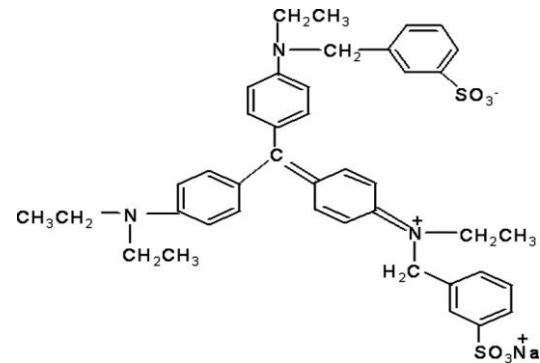
25 mL 10 N H₂SO₄ çözeltisi ile 4 g fıstık kabuğu 250 mL hacimli erlende karıştırılmıştır. Erlenin ağzı kapalı bir şekilde 24 saat 80°C'de bekletilmiştir. İşlem sonunda oda sıcaklığına soğutulan materyal, süzüntü pH'ı nötr olana kadar distile su ile birkaç kez yıkanmıştır (Garg *et al.* 2003). Elde edilen materyal 80°C'de etüvde kurutulmuştur ve daha sonraki çalışmalarda kullanmak için ağzı kapalı cam bir kap içinde saklanmıştır (Şekil 2). Elde edilen bu yeni adsorban asitle aktive edilmiş fıstık kabuğu (AAFK) olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2. H₂SO₄ ile aktivasyon sonrası fıstık kabukları.

2.2. Boya (Adsorbat)

C. I. Asit Viyolet 17 (MF, C₄₁H₄₄N₃NaO₆S₂, MA=761.93 g/mol, λ_{max}=542 nm) boyası bu çalışmada model boya olarak seçilen koyu mor/menekşe renkli anyonik bir azo boyadır. Stok boya çözeltisi 1 g/L derişimde olacak şekilde boyanın tartılıp distile su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Stok çözeltiden istenilen konsantrasyona seyreltmeler yapılarak çalışmalarda kullanılmıştır. AV 17 boyasının kimyasal yapısı Şekil 3'de verilmiştir.



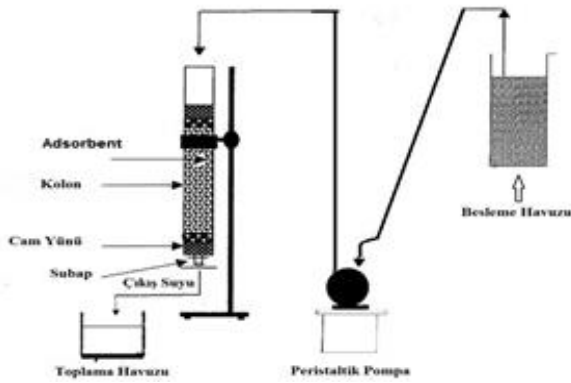
Şekil 3. Asit Viyolet 17 kimyasal yapısı (Vijayalakshmi *et al.* 2011).

2.3. Karakterizasyon yöntemleri

FTIR spektroskopisi (Bruker Tensor II) adsorban üzerindeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılmıştır. Örneklerin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon (AUTOSORB-1C) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi örnekler oda sıcaklığında 66,6 Pa basınca kadar degaz edilmiş, ardından 50°C'ye kadar ısıtılıp 1,3 Pa basınca ulaşana kadar tekrar degaz edilmiştir. Degaz işlemi 12 saat sürmüştür. Adsorbanların yüzey alanı, toplam gözenek ve mikro gözenek hacmi sırayla; çok noktalı BET, t-plot ve DR (Dubinin–Radushkevich) yöntemleri ile belirlenmiştir (Ates *et al.* 2011).

2.4. Sürekli sistem adsorpsiyon deneyleri

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları, iç çapı 1,4 cm olan 37 cm uzunluğunda şeffaf bir pleksiglas kolonda gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği sürekli debi akışı için peristaltik pompa (Shenchen Pump, YZ1515x) ile donatılmıştır. Kolon alt tabanı cam yünü ile desteklendikten sonra istenilen miktarda adsorban madde aralarında boşluk kalmayacak şekilde kolona yerleştirilmiş, adsorbanın üst kısmı tekrar cam yünü ile desteklenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Sürekli sistem çalışma düzeneği.

Adsorban yatağı bu şekilde hazırlandıktan sonra hava kabarcıklarından kurtulmak ve kolon içinde sıvının uygun dağılımını sağlamak için yatak distile su ile belirli bir süre yıkanmıştır. Belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanan AV 17 boya çözeltisi, belirlenen akış hızında adsorban yatağından aşağıya doğru pompalanmıştır. Belirli sürelerde kolon çıkışından alınan boya çözeltisinin çıkış konsantrasyonu spektrofotometrik olarak analiz

edilmiştir. Çıkış boya konsantrasyonu, giriş boya konsantrasyonu ile eşleşene kadar hazırlanan boya çözeltisi kolondan geçirilmiştir.

Sabit yataklı, sürekli sistem adsorpsiyon kolonlarında kolonun adsorpsiyon verimi kırılma (breakthrough) eğrileri vasıtasıyla hesaplanır. Hesaplama için gereken parametrelerin deneysel belirlenmesi akış hızı, yatak yüksekliği ve kolona beslenen kirletici konsantrasyonu gibi kolon çalışma koşullarına bağlıdır. C_t/C_i 'nin zamana karşı kırılma eğrileri (burada C_t , t (dk) süre sonunda kolon çıkışındaki boya konsantrasyonu ve C_i , giriş konsantrasyonudur) farklı kolon çalışma parametreleri için çizilmiş ve elde edilen veriler farklı sürekli sistem modelleri ile değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada kırılma noktası (t_b), çıkış boya konsantrasyonu besleme konsantrasyonunun %5-10'una ulaştığı anda geçen süredir (Bu çalışmada $C_t/C_i=0,1$ alındı). Tükenme noktası (t_e), çıkış boya konsantrasyonu giriş boya konsantrasyonunun $\geq 90\%$ 'ına ulaştığı anda geçen süredir (Attia *et al.* 2008).

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g), adsorbe edilmiş boya kütlesinin (q_a) kolon içindeki adsorban kütlesine oranı (m) olarak tanımlanır (1 nolu eşitlik) (Yusuf *et al.* 2017).

$$q_m = \frac{q_a}{m} \quad (1)$$

Kolon içindeki adsorbanın rejenerasyonunun mümkün olup olmadığını belirlemek için de desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

2.5. Sürekli sistemde kullanılan matematiksel modeller

Sabit yatak kolonunda kirleticilerin uzaklaştırılmasının dinamik davranışını tanımlamak için Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson gibi matematiksel modeller kullanılmıştır.

Adams-Bohart modeli, kırılma eğrisinin başlangıç kısmının açıklanması için kullanılır. Bu yaklaşım, bir yarı-kimyasal kinetik hız ifadesi kullanılarak doyma konsantrasyonu (N_0) ve kinetik sabiti (k_{AB}) gibi karakteristik parametrelerin tahminine odaklanmıştır. İfade aşağıdaki gibidir:

$$\ln \frac{C_t}{C_i} = k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 \frac{H}{F} \quad (2)$$

Buradaki k_{AB} (L/mg dk) kinetik sabittir. F (cm/dk), akış hızını kolon kesit alanına bölerek hesaplanan doğrusal hızdır. H (cm), kolonun yatak derinliğidir ve N_0 (mg/L) doygunluk konsantrasyonunu ifade eder.

Bu modelin geçerliliği, kullanılan koşullarla sınırlıdır. t değeri zamandır (dakika, $t = V_{eff}/v$). $\ln(C_i/C_0)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden k_{AB} , doğrunun eksen kesim noktasından N_0 okunur (Ansari *et al.* 2012).

Thomas modeli, sabit yatak içindeki dolgunun akış davranışını üstlenen ve denge için ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiği ve Langmuir izotermini kullanan kolon adsorpsiyon çalışmasında en popüler modellerden biridir (Zhang *et al.* 2012). Thomas modelinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_{Th} m}{Q} - k_{Th} C_i t \quad (3)$$

Burada; k_{Th} (mL/dk mg), Thomas hız sabitidir. q_{Th} (mg/g), Thomas modelinde teorik doymuş adsorpsiyon kapasitesidir. Kolon verileri, Thomas hız sabitini (k_{Th}) ve maksimum katı faz konsantrasyonunu (q_{Th}) belirlemek için Thomas modeline yerleştirilir.

Yoon–Nelson, tek bileşenli bir sistem için doğrusallaştırılmış bir model olarak ifade edilir:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0 - C_i}\right) = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (4)$$

k_{YN} (L/dk), vektörel hız sabitidir. τ (min), adsorban maddenin %50 oranında adsorplanması için geçen zamandır. $\ln[C_i/(C_0 - C_i)]$ 'ye karşı t grafiği çizilerek doğrunun eksen kesim noktasından τ , eğiminden k_{YN} okunur.

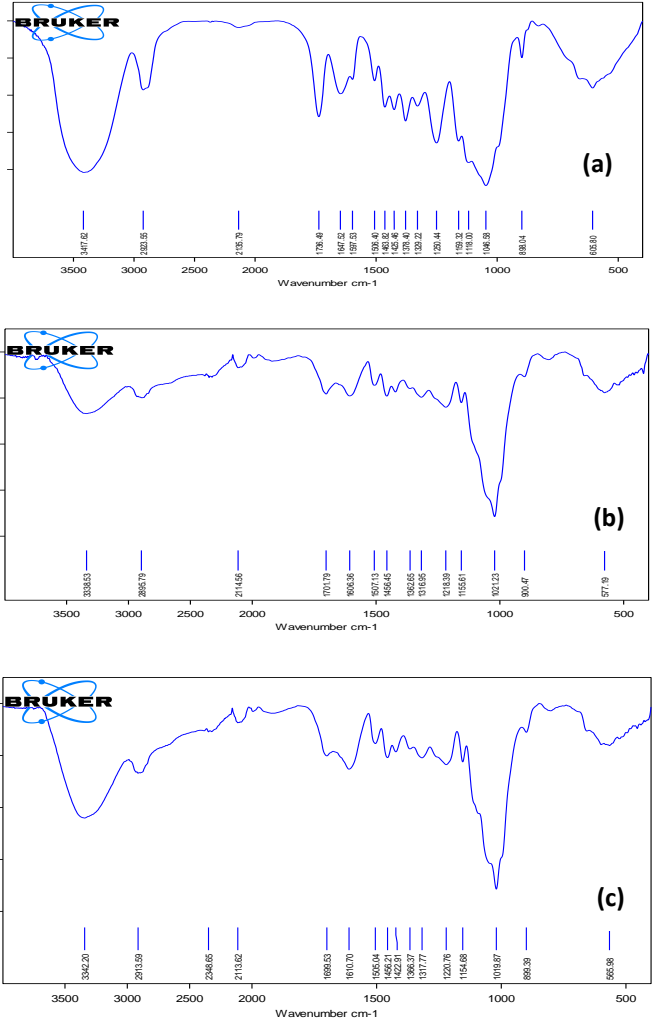
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Adsorban madde karakterizasyonu

FTIR sonuçları

Adsorban yüzeyi ve yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmek için 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrum taraması yapılmıştır. Ham (a), aktive edilmiş (b) ve aktivasyon sonrası adsorpsiyonda kullanılan adsorbanların (c) FTIR

spektrumları Şekil 5'de verilmiştir. Alkol, fenol ve karboksilik asitler gibi polimerik bileşiklerin hidrojen bağından dolayı OH^- gruplarının absorpsiyon gerilmesi 3200-3650 cm^{-1} aralığındadır. H elementi ve OH gruplar, lignoselülozik materyalin ana bileşenleridir. Bu aralıkta elde edilen pikler lignoselülozik yapıya sahip fıstık kabuklarını doğrulamaktadır (Yang & Lua, 2006).



Şekil 5. FTIR spektrumu of (a) ham FK (b) yüksüz AAFK, (c) AV 17 yüklü AAFK.

H_2SO_4 , karbonizasyon ve kısmi aromatisasyona sebep olarak hafif ve uçucu maddelerin pek çoğunun eliminasyonuna ve serbest kalmasına yol açar. Materyal içinde bulunan alifatik ve aromatik türlerin yapısındaki birçok bağı kırar (Gerçel *et al.* 2007).

2850-2950 cm^{-1} aralığındaki gerilme alifatik gruba ait C-H gerilme bandı ile ilişkilidir. FK için 2923,55 cm^{-1} 'de elde edilen pik AAFK için 2895,79 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. AAFK üzerine AV 17 adsorpsiyonu

sonrasında ise pik 2913,59 cm^{-1} 'e kaymıştır. FK ve AAFK için dalga boyundaki farklılık H_2SO_4 'ün etkisi ile açıklanabilir.

Şekil 5 (b)'de AAFK için 3338,53 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen absorpsiyon piki hidroksil grubundaki O-H gerilmesine, 2895,79 cm^{-1} deki pik C-H (alkan) gerilme bandına aittir. 2114,56 cm^{-1} deki bant alkin grubundaki $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesini gösterir. 1600-1800 (1701,79) cm^{-1} aralığında elde edilen bant karboksilik asit grubundan doğan C=O gerilmesine aittir. 1300-900 cm^{-1} arasında görülen absorpsiyon pikleri C-O gerilme bandına aittir. Bu bant $-\text{OCH}_3$ gruptan dolayı ortaya çıkmıştır ve adsorban yapısındaki ligninin varlığını doğrular (Evangelin *et al.* 2012). 1021,23 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise esterlerin C-N gerilmesine aittir. FTIR görüntüleri tümüyle değerlendirildiğinde elde edilen piklerin FK ve AAFK içinde bulunan esas oksijen gruplarını (karbonil gruplar, esterler, alkol ve fenol grupları) gösterdiği görülmektedir.

Şekil 5'de adsorpsiyon öncesi (b) ve sonrası (c) adsorbanın FTIR spektrumu incelendiğinde, pik kaymaları ve pik yoğunluklarında değişimler olduğu görülmektedir. Örneğin aromatik gruba ait C=O gerilmesinde adsorpsiyondan sonra küçük bir değişim olmuştur. Şekil 5 (c)'de 2348,65 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan yeni pik alkinlere ait $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 1422,91 cm^{-1} dalga boyundaki diğer pik ise AV 17'ye ait C-H gerilmesidir. Oluşan bu iki yeni pik de boyanın adsorban yüzeyine tutunduğunu göstermektedir.

Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

Ham fıstık kabuğu (FK) ve asitle aktive edilmiş fıstık kabuğu (AAFK) örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden hesaplanmış yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı sonuçları Çizelge 1'de gösterilmiştir. FK için yüzey alanı 15,3 m^2/g iken, AAFK için yüzey alanı 55,8 m^2/g 'a artmıştır.

^aÇok noktalı BET; ^b $p/p^\circ = 0,99$ 'da adsorplanmış hacim; ^cDR yöntemi ile hesaplanmış mikro gözenek hacmi; ^dDFT ile hesaplanan ortalama por çapı

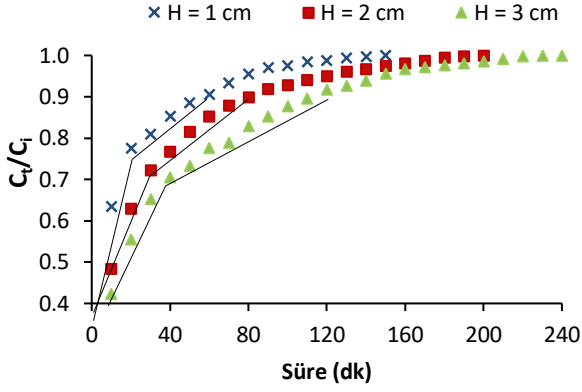
3.2. Adsorbanın yüksekliğinin etkisi (H)

Kolonda kullanılan adsorban miktarına bağlı olarak boya giderim verimi değişmektedir. Bu nedenle 1, 2 ve 3 cm^3 'lük yatak yüksekliğine karşılık gelecek şekilde sırasıyla 1,04, 2,08 ve 3,1 gr AAFK aralarında boşluk kalmayacak şekilde adsorban olarak kolona yerleştirilmiştir. Farklı yatak yüksekliklerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. Adsorbab yatak yüksekliği arttıkça yatak alıkonma süresi ve adsorbanın yüzey alanı artacağından boya moleküllerinin adsorban yüzeyi ile daha fazla temas etmesi sağlanır. Böylece adsorban yatağın boya giderim verimliliği artar. Artan yatak yüksekliği ile birlikte daha geniş bir kütle transfer bölgesi olduğundan boya giderimindeki artış, muhtemelen AV 17 boyasının sorpsiyonu için ilave bağlanma bölgelerinin elde edilebilirliğinden dolayıdır (Li *et al.* 2011). Li *et al.* 2011 tarafından yapılan kolon çalışmasında katyonik metilen mavisi ve anyonik reaktif kırmızı 24 adsorbe etmek için çamur bazlı aktif karbon kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

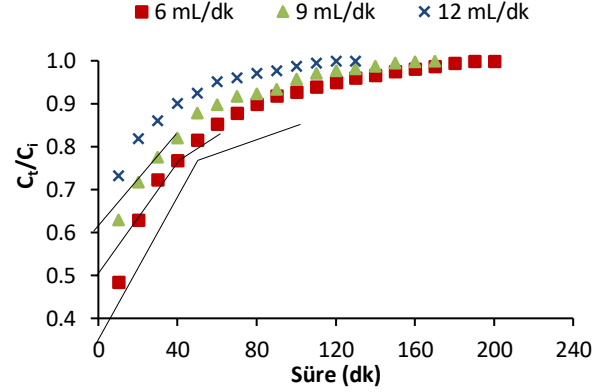
Bütün çalışma koşulları ve proses değişkenlerine bağlı olarak kolon çalışmasından elde edilen kırılma zamanı (t_b), tükenme zamanı (t_e) ve maksimum alım kapasitesi (q_m) değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Tüm bu sonuçlar kolon performansının değerlendirilmesinde kullanılır. Kolondaki adsorban yüksekliğindeki artış sonucu kırılma ve tükenme süresinin arttığı, kırılma eğrisine daha geç ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Kolondaki adsorban yüksekliği 1 cm 'den 3 cm 'ye çıkarıldığında kolonun AV 17 boyasını alım kapasitesi ise 12,21 mg/g 'dan 14,32 mg/g 'a yükselmiştir.

Çizelge 1. Yüzey alanı ve gözenek özelliklerinde değişim.

	FK	AAFK
S_{BET}^a (m^2/g)	15,3	55,8
V_{Toplam}^b (cm^3/g)	0,02	0,08
V_{mikro}^c (cm^3/g)	0,006	0,01
D_p^d (Å)	31	28



Şekil 6. Yatak yüksekliğinin kırılma eğrisi üzerine etkisi ($C_i = 40$ mg/L, $Q = 6$ mL/dk, $pH = 6,1$, $T = 30^\circ C$).



Şekil 7. Akış hızının etkisi ($C_i = 40$ mg/L, $H = 2$ cm, $pH = 6,1$, $T = 30^\circ C$).

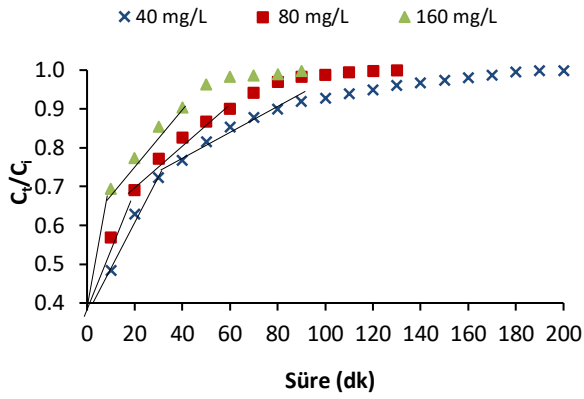
3.3. Akış hızının etkisi (Q)

AAFK ile AV 17 adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi 6, 9, 12 mL/dk olmak üzere üç farklı akış hızında çalışılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 7'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyonda rol oynayan yığın akış, difüzyon ve yüzeye tutunma gibi taşınım mekanizmaları dikkate alındığında; adsorban ile arıtımı istenen kirletici arasındaki temas süresinin uzamasının transferi hızlandırması beklenir. Bu nedenle, düşük akış hızında AV 17 giderim verimlerinin artması gerekmektedir. Şekil 7'de görüldüğü üzere akış hızı yükseldikçe kırılma noktasına daha kısa sürede ulaşılır ve yatak doygunluk süresi daha da kısalmıştır. Bu durum boya iyonlarının adsorban yüzeyindeki reaksiyon bölgelerine ulaşabilecek ve bu bölgelerden kolayca geçebilecek yeterli temas sürelerinin sağlanmamasından kaynaklanmaktadır (Orhan ve Erdem, 2017). Sonuç olarak daha denge kurulmadan boya molekülleri kolonu terk edeceğinden adsorpsiyon kapasitesinde düşüş görülür. Çizelge 2'den görüldüğü üzere akış hızı 6'dan 12 mL/dk'ya artırıldığında kolon adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 13,66 mg/g'dan 7,54 mg/g'a azalmış, kırılma zamanı (t_b) ise 3 dk'dan 1,5 dk'ya düşmüştür. Çizelgedeki değerler karşılaştırıldığında 6 ile 9 mL/dk akış hızları arasında q_m değerinde çok fazla fark olmadığı görülmüştür. Bu nedenle etkin ve hızlı temas için 9 mL/dk akış hızında çalışmanın avantajlı olacağı düşünüldüğünden çalışmaya bu akış hızında devam edilmiştir.

3.4. Boya konsantrasyonunun etkisi (C)

pH, yatak kalınlığı ve akış hızı gibi diğer çalışma parametreleri sabit tutularak 40, 80 ve 160 mg/L olmak üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekil 8'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi AV 17 boyar maddesinin düşük giriş konsantrasyonları için, kırılma eğrisi daha geç meydana gelmiştir ve adsorbanın yüzeyi daha geç doygunluğa ulaşmıştır. Difüzyon katsayısı veya kütle transfer katsayısındaki azalmadan dolayı, düşük konsantrasyon gradyenti daha yavaş bir taşınımına neden olduğu için kırılma eğrisine daha geç ulaşmıştır (Polat ve Orhan, 2019). Başlangıç konsantrasyonu arttıkça ise eğimi daha dik olan bir kırılma eğrisi elde edilmiştir. Ayrıca, kolon girişinde boya konsantrasyonu 40 mg/L'den 160 mg/L'ye arttığında AAFK'nın adsorpsiyon kapasitesi 13,66 mg/g'dan 29,42 mg/g'a artmıştır. Bu sonuç AV 17 boya giderim veriminin azaldığı anlamına da gelmektedir. Buradan adsorpsiyon prosesinin daha seyreltik AV 17 konsantrasyonlarının arıtımı için uygulanabilir olduğu sonucuna varılabilir. Benzer sonuçlar sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda adsorban olarak kullanılan işlem görmemiş pirinç kabuğu üzerine, Metilen Mavisi boyasının adsorpsiyonu için de elde edilmiştir (Franco *et al.* 2017). Aynı şekilde NaOH ile aktive edilen *Ficus racemosa* ile Asit Viyole 17 giderimi sürekli sistem kolonda çalışılmış ve 4 cm yatak yüksekliği, 50 mg/L AV 17 konsantrasyonu ve 8 mL/dk akış hızında q_m 34,03 mg/g olarak elde edilmiştir (Jain & Gogate, 2017a).



Şekil 8. Başlangıç konsantrasyonlarının etkisi (Q= 6 mL/dk, H= 2 cm, pH= 6,1, T= 30°C).

Çizelge 2. AV 17 için kolon kırılma eğrisi parametreleri.

H (cm)	Q (mL/dk)	C _i (mg/L)	t _b (dk)	t _e (dk)	q _m (mg/g)
1	6	40	2	60	12,21
2	6	40	3	85	13,66
3	6	40	3,5	115	14,32
2	9	40	1,8	65	12,96
2	12	40	1,5	40	7,54
2	6	80	2	60	21,64
2	6	160	1,2	40	29,42

3.5. Dinamik adsorpsiyon modelleri

Sabit yataklı kolonda, yatak performansını karakterize etmek ve kolonun dinamik davranışını tahmin etmek için kırılma eğrilerinden elde edilen veriler Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri ile yorumlanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 3’de verilmiştir.

Adams-Bohart model, kırılma eğrisinden elde edilen verilere kabul edilebilir oranda uygunluk

Çizelge 3. Dinamik model parametreleri.

Kolon Parametreleri	H (cm)	1	2	3	2	2	2	
	Q (mL/min)	6	6	6	9	12	6	6
	C _i (mg/L)	40	40	40	40	40	80	160
Adams-Bohart Parametreleri	k _{AB} ×10 ⁵ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,01	7,29	6,83	6,61	6,62	5,94	3,19
	N ₀ ×10 ⁻³ (mg/L)	36,54	15,24	9,66	17,11	17,81	19,21	27,22
	R ²	0,8922	0,7044	0,7539	0,8017	0,8291	0,8294	0,8612

göstermemiştir (ortalama R² değeri 0,8392). Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin verilere uygulanabileceği ve kolon sistemini yorumlamak için kullanılabilirliği (ortalama R² değeri 0,9898) anlaşılmıştır. Adams-Bohart modelden elde edilen k_{AB} ve N₀ parametreleri Çizelge 3’de verilmiştir. Görüldüğü üzere giriş boya konsantrasyonundaki artış N₀ değerinde artışa ve k_{AB} değerinde azalmaya yol açmıştır. Akış hızındaki artış da N₀ değerini artırmıştır.

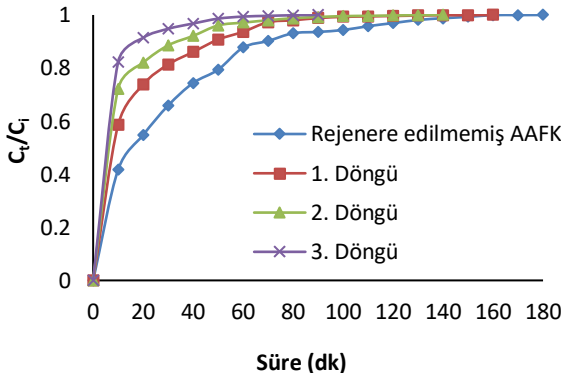
Thomas model, Langmuir izotermi ve ikinci dereceden reaksiyon kinetik modelinin bir arada kullanıldığı kolon adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan en popüler modellerden biridir. Thomas model için farklı çalışma koşullarında elde edilen R² değerleri incelendiğinde 2 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 40 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda elde edilen R² değerinin (0,9943) daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca Çizelge 3’den elde edilen veriye göre, giriş boya konsantrasyonu arttığı için, Thomas modele ait q_{Th} değeri artmış, fakat k_{Th} değeri azalmıştır. Aynı şekilde q_m (mg/g) değeri de artmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda q_{Th} değerindeki artış, kütle transferi için konsantrasyon sürücü kuvvetindeki artışla ilişkilidir. K_{Th}, hız sabiti yatak yüksekliğindeki artıştan da aynı şekilde etkilenmiştir. Yatak yüksekliğindeki artışla, boya ile adsorban arasındaki temas süresi arttığından k_{Th} değeri azalmıştır. Buradan düşük akış hızı, yüksek giriş konsantrasyonu ve daha fazla yatak yüksekliğinin kolonun maksimum alım kapasitesini (q_m) artırdığı anlaşılmaktadır. Çizelge 3’den de görüldüğü üzere 2 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 160 mg/L boya konsantrasyonunda en yüksek alım kapasitesine (q_m=29,42 mg/g) ulaşılmıştır.

Yoon-Nelson modelden elde edilen τ değerleri hepsi için olmasa da bazı çalışma parametrelerinden elde edilen t_{0,5} değerlerine yakınlık göstermiştir. Bu yüzden Çizelge 3’de verilen model sonuçları, Yoon-Nelson modelin kırılma eğrisi verileri ile uyumlu olmadığını göstermektedir.

	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	8,18	5,87	4,99	6,40	8,04	5,47	3,86
Thomas Parametreleri	q_{Th} (mg/g)	1,95	1,45	0,73	2,56	5,24	1,69	2,64
	q_m (mg/g)	12,21	13,66	14,32	12,96	7,54	21,64	29,42
	R^2	0,9931	0,9943	0,9922	0,9907	0,9921	0,9857	0,9802
	k_{YN} (min ⁻¹)	3,41	2,44	2,19	2,81	3,50	4,85	6,05
Yoon-Nelson Parametreleri	τ (min)	5,1	8,68	10,61	3,53	2,62	7,13	1,42
	$t_{0.5}$ (min)	7	11	13	7	7	9	3
	R^2	0,9931	0,9943	0,9922	0,9907	0,9921	0,9857	0,9802

3.6. Adsorban Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği

Kolonun rejenerasyonu, adsorpsiyon prosesinin maliyeti ve endüstriyel uygulama yönünden önemli bir faktördür. Bu nedenle adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak 40 mg/L konsantrasyonda AV 17 boya çözeltisi 6 mL/dk akış hızıyla 2 cm yatak yüksekliğinden kolon boyunca aşağı yönlü geçirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından 0,2 M NaOH çözeltisi 6 mL/dk sabit akış hızı ile kolondan geçirilerek kolonun rejenerasyonu sağlanmıştır. 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra elde edilen kırılma eğrisi grafiği Şekil 9'da verilmiştir.

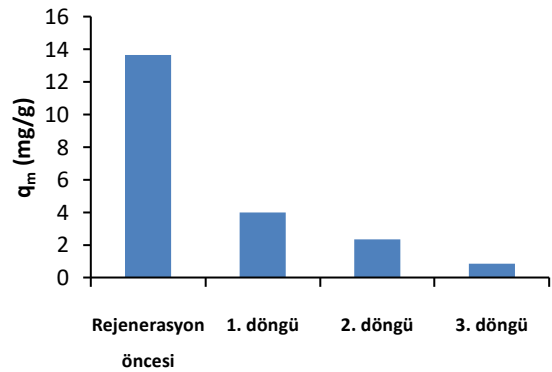


Şekil 9. Ham ve rejener edilmemiş AAFK ile sürekli sistem adsorpsiyonda AV 17 boyası için elde edilen kırılma eğrileri.

Kolon çıkışındaki süzöntü içinde AV 17 boyası kalmayana kadar desorpsiyon sıvısı ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Ardından, diğer adsorpsiyon işlemine geçmeden önce kolon yatağı distile su ile yıkanmıştır. Bu şekilde 3 döngü halinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılmıştır ve desorpsiyon döngüleri 90 ila 160 dakika arasında sürmüştür. Her 3 döngüde de rejener edilen adsorbanın yeniden adsorpsiyonda kullanımında

boya giderimi, adsorpsiyonun ilk 0-30 dakikalık zaman periyodunda gerçekleşmiş daha sonra adsorban yatağı doygunluğa ulaşmıştır. Maksimum AV 17 boya desorpsiyonu ise bütün rejenerasyon döngülerinde işlemin ilk 10 dakikası içinde olmuştur. Ham ve rejenerasyon işleminden geçen AAFK'nun adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 10'da verilmiştir. AV 17 boya için, ilk adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra q_m oldukça belirgin bir düşüş göstermiş bu düşüş eğilimi sonraki döngülerde de devam etmiştir.

Buradan rejenerasyon sonrası yatak performansının bozulduğu görülmektedir. Düşük maliyetli ve bol miktarda elde edilebilir olan fıstık kabuğunun aktivasyonu için de yine düşük maliyetli bir asit kullanılmıştır. Bu nedenle adsorbanın 1-2 kez kullanılabilir olması uygulanabilirliği için çok fazla sorun teşkil etmeyecektir. Ancak farklı rejenerasyon kimyasallarının etkisi de araştırılabilir.



Şekil 10. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra ham ve rejener edilmemiş AAFK üzerine AV 17 boyasının kolon adsorpsiyon kapasiteleri (q_m).

4. Sonuçlar

Fıstık kabuğuna yapılan kimyasal aktivasyon işleminin fıstık kabuğu yüzeyinde değişikliklere sebep olduğu BET ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir.

Çalışma süresince pH ve sıcaklık gibi parametrelerde değişiklik yapılmamış olup; kolon kırılma eğrisine kolon yüksekliğinin, akış hızının ve boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Kolon içerisinde asitle aktive edilen fıstık kabukları kullanılmıştır. Kolonda kullanılan adsorban yüksekliğinin 1 cm'den 3 cm'ye artmasıyla boya giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.

Kolon sistemleri tasarlanırken akış hızı mutlaka değerlendirilmelidir. Akış hızının artmasıyla kolonun AV 17 boyasını arıtma veriminin azaldığı, q_m değerinin düştüğü görülmüştür. Ayrıca akış hızının yükselmesi düşük kırılma kapasitesine, alıkonma süresinin azalmasına, dolayısıyla adsorban yatağı tarafından tutulan boya miktarının azalmasına yol açmıştır.

Bu çalışmada incelenen diğer bir parametre kolona girişteki boya konsantrasyonudur. 40, 80 ve 160 mg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyonda yapılan çalışmalarda konsantrasyon arttıkça kolonun boya giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle AAFK kullanılarak hazırlanan kolon sisteminin seyreltik boya konsantrasyonları için daha etkili olacağı görülmüştür. Thomas modele göre seçilen en iyi koşullarda (2 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 40 mg/L başlangıç

konsantrasyonu) elde edilen maksimum kolon kapasitesi (q_m) 13,66 mg/g, kırılma zamanı (t_b) 3 dk, tükenme zamanı (t_e) ise 85 dk'dır. Genel olarak sabit kolon sürekli sistem deneyleri sonucunda akış hızı ve/ya da başlangıç boya konsantrasyonu arttığı zaman kırılma ve tükenme süreleri azalmıştır.

Doygunluğa ulaşmış AAFK'nun rejenerasyonu sonrasında giderim verimindeki değişimler de araştırılmıştır. Hiç rejener edilmemiş ham AAFK ile çalışıldığında q_m , 13,66 mg/g iken 3. rejenerasyon sonrası adsorpsiyonda kullanılan AAFK için q_m , 0,86 mg/g değerine düşmüştür ve adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %94 azalma görülmüştür.

Adams-Bohart model, Thomas model ve Yoon-Nelson model sürekli sistemden elde edilen deneysel sonuçlara uyarlanmıştır. Sonuçlar Thomas modelin, kırılma eğrilerinin tanımlanması için daha uygun olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu çalışma ülkemizde önemli miktarda ortaya çıkan ve tarımsal atık materyal olan fıstık kabuğunun aktive edilerek, asidik boyaların gideriminde adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Fakat kullanmış olduğumuz bu adsorbanın rejenerasyonu sonrasında verimde azalma olacağı da görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmaya M-661 numaralı proje ile destek veren Sivas Cumhuriyet Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Ansari, R., Seyghali, B., Mohammad-khah, A., & Zanjanchi, M. A. (2012). Highly Efficient Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Cationic Surfactant of Cetyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Surfactants and Detergents*, **15(5)**, 557–565.
- Armagan, B., & Toprak, F. (2013). Optimum Isotherm Parameters for Reactive Azo Dye onto Pistachio Nut Shells: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Pol. J. Environ. Stud.*, **4(22)**, 1007–1011.
- Ates, A., Reitzmann, Andreas, Hardacre, Christopher, & Yalcin, Huseyin. (2011). Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, **407**, 67–75.
- Attia, A. A., Girgis, B. S., & Fathy, N. A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H_3PO_4 activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, **76(1)**, 282–289.
- Banerjee, M., Basu, R. kumar, & Das, S. K. (2019). Adsorptive removal of Cu(II) by pistachio shell: Isotherm study, kinetic modelling and scale-up designing — continuous mode. *Environmental Technology & Innovation*, **15**, 100419.
- Banerjee, S., Sharma, G. C., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Upadhyay, S. N., & Sharma, Y. C. (2016). Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, **213**, 162–172.

- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., & Bozkurt, H. (2010). Modeling the Removal of Reactive Red 120 on Pistachio Husk. *CLEAN - Soil, Air, Water*, **38(2)**, 173–180.
- Evangelin, C. D., Naren, S. V., & Dharmendirakumar, M. (2012). Comparison of the Surface Features of the Three Chemically Modified Silk Cotton Hull Activated Carbons. *Oriental Journal of Chemistry*, **28(4)**, 1761–1768.
- Franco, D. S. P., Tanabe, E. H., & Dotto, G. L. (2017). Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. *Chemical Engineering Communications*, **204(6)**, 625–634.
- Garg, V. K., Gupta, R., Bala Yadav, A., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, **89(2)**, 121–124.
- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S., & Gerçel, H. F. (2007). Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, **253(11)**, 4843–4852.
- Hamidpour, M., Hosseini, N., Mozafari, V., & Heshmati Rafsanjani, M. (2018). Removal of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions by Pistachio Hull Waste. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **34(2)**, 307–316.
- Hashemian, S. (2014). A Comparative Study of Cellulose Agricultural Wastes (Almond Shell, Pistachio Shell, Walnut Shell, Tea Waste and Orange Peel) for Adsorption of Violet B Dye from Aqueous Solutions. *Oriental Journal of Chemistry*, **30(4)**, 2091–2098.
- Jain, Suyog N., & Gogate, P. R. (2017a). Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H₂SO₄ activation of fallen leaves of *Ficus racemosa*. *Journal of Molecular Liquids*, **243**, 132–143.
- Jain, S. N., & Gogate, P. R. (2017b). NaOH-treated dead leaves of *Ficus racemosa* as an efficient biosorbent for Acid Blue 25 removal. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14(3)**, 531–542.
- Kaur, S., Walia, T. P. S., & Kaur, R. (2008). Removal of health hazards causing acidic dyes from aqueous solutions by the process of adsorption. *Online Journal of Health and Allied Sciences*, **6(3)**, 1-10.
- Li, W., Yue, Q., Tu, P., Ma, Z., Gao, B., Li, J., & Xu, X. (2011). Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, **178**, 197–203.
- Moussavi, G., & Barikbin, B. (2010). Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, **162(3)**, 893–900.
- Moussavi, G., & Khosravi, R. (2011). The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*, **89(10)**, 2182–2189.
- Kannan, N., & Murugavel, S. (2008). Comparative study on the removal of acid violet by adsorption on various low cost adsorbents. *Global NEST Journal*, **10(3)**, 395–403.
- Orhan, R. & Erdem, M. (2017). Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi. *Science and Eng. J of Fırat Univ.*, **29(1)**, 319-324.
- Polat, İ., & Orhan, R. (2019). Sabit Yataklı Kolonda Şeftali Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Basic Yellow 51'in Giderimi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **31(2)**, 415–422.
- Sajjadi, S. A., Mohammadzadeh, A., Tran, H. N., Anastopoulos, I., Dotto, G. L., Lopičić, Z. R., Hosseini-Bandegharaei, A. (2018). Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent. *Journal of Environmental Management*, **223**, 1001–1009.
- Saleem, M., Pirzada, T., & Qadeer, R. (2007). Sorption of acid violet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **292(2–3)**, 246–250.
- Salmani, M. H., Ghaneian, M. T., Ehrampoush, M. H., & Rezaeizadeh, M. H. (2019). Evaluation of adsorption efficiency of raw and modified pistachio hard skin in removal of Ni(II) from the contaminated solution. *Desalination and Water Treatment*, **153**, 157–164.
- Savci, S., Karaman, Z., Yalvac, M. (2019). Anionic and Cationic Textile Dyes Adsorption by Industrial Wastes: Pistachio Hull. *Fresenius Environmental Bulletin*, **28(10)**, 7340-7351.

- Sivaraj, R., Namasivayam, C., & Kadirvelu, K. (2001). Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, **21(1)**, 105–110.
- Thenmozhi, R., & Santhi, T. (2015). Characterization of activated Acacia nilotica seed pods for adsorption of Nickel from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12(5)**, 1677–1686.
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., & Sivanesan, S. (2008). Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, **151(2)**, 316–322.
- Turan, N. G., & Mesci, B. (2011). Use of Pistachio Shells as an Adsorbent for the Removal of Zinc(II) Ion. *CLEAN - Soil, Air, Water*, **39(5)**, 475–481.
- Vijayalakshmi, P., Bala, V. S. S., Thiruvengadaravi, K. V., Panneerselvam, P., Palanichamy, M., & Sivanesan, S. (2011). Removal of Acid Violet 17 from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Pistachio Nut Shell. *Separation Science and Technology*, **46(1)**, 155–163.
- Yang, T., & Lua, A. C. (2006). Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Materials Chemistry and Physics*, **100(2–3)**, 438–444.
- Yusuf, M., Khan, M. A., Otero, M., Abdullah, E. C., Hosomi, M., Terada, A., & Riya, S. (2017). Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **493**, 51–61.
- Zhang, W., Li, H., Kan, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., Cheng, R. (2012). Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource Technology*, **117**, 40–47.