



**KARNABAHAAR MANTARI (*SPARASSIS CRISPA*) KULLANILARAK  
ANYONİK VE KATYONİK AZO BOYALARIN BİYOSORPSİYON YOLUYLA  
GİDERİLMESİNİN KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK AÇIDAN  
İNCELENMESİ**

**Hazırlayan: Ahmet Sercan KULAKCI**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK**

**BİYOMÜHENDİSLİK ve BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İĞDIR/ 2025**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
IĞDIR ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARNABAHAAR MANTARI (*SPARASSİS CRİSPA*) KULLANILARAK  
ANYONİK VE KATYONİK AZO BOYALARIN BİYOSORPSİYON YOLUYLA  
GİDERİLMESİNİN KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK AÇIDAN  
İNCELENMESİ

Ahmet Sercan KULAKCI

BİYOMÜHENDİSLİK ve BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

IĞDIR/2025

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

**Ahmet Sercan KULAKCI**



Bu tez çalışması, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

**Proje No:** SHY0325Y11

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### KARNABAHAH MANTARI (*SPARASSIS CRISPA*) KULLANILARAK ANYONİK VE KATYONİK AZO BOYALARIN BİYOSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİNİN KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

KULAKCI, Ahmet Sercan

Yüksek Lisans Tezi

Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK

Ağustos 2025, 94 Sayfa

Bu çalışmada, çevre dostu, yenilenebilir ve düşük maliyetli bir biyosorbent olan *Sparassis crispa* (karnabahar mantarı) kullanılarak katyonik yapıdaki Basic Blue 41 (BB41) ve anyonik yapıdaki Trypan Blue (TB) azo boyar maddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecine etki eden pH, temas süresi, karıştırma hızı, adsorbent miktarı, partikül boyutu, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi temel parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiş ve adsorpsiyonun her iki boya için de Freundlich izoterm modeline daha yüksek uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiş; ayrıca partikül içi difüzyon mekanizmasının da sürece katkı sağladığı belirlenmiştir. Termodinamik analizler sonucunda, BB41 adsorpsiyonunun ekzotermik, TB adsorpsiyonunun ise endotermik karakterde olduğu, ayrıca Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması nedeniyle süreçlerin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre, BB41 için %93,39, TB için %96,45 giderim verimi elde edilmiştir. Bu bağlamda, *Sparassis crispa* mantarının çevre dostu, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir biyosorbent olarak hem anyonik hem de katyonik azo boyar maddelerin gideriminde etkili bir alternatif sunduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, Karnabahar Mantarı, Bazik Mavi 41, Tripan mavi

## ABSTRACT

### KINETIC, ISOTHERM AND THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF REMOVAL OF ANIONIC AND CATIONIC AZO DYES BY BIOSORPTION USING CAULIFLOWER MUSHROOM (*SPARASSIS CRISPA*)

KULAKCI, Ahmet Sercan

Master Thesis

Bioengineering and Sciences Main Discipline

Thesis Adviser: Asst. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

August 2025, 94 Pages

In this study, the removal of cationic Basic Blue 41 (BB41) and anionic Trypan Blue (TB) azo dyes from aqueous solutions via adsorption were investigated using *Sparassis crispa* (cauliflower mushroom), an environmentally friendly, renewable, and low-cost biosorbent. The effects of key operational parameters—such as pH, contact time, agitation speed, adsorbent dosage, particle size, initial dye concentration, and temperature—on the adsorption efficiency were systematically evaluated, and optimal conditions were identified. Experimental data were analyzed using the Freundlich, Langmuir, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherm models, with the adsorption of both dyes exhibiting the best fit to the Freundlich isotherm model, indicating a heterogeneous surface and multilayer adsorption. Kinetic evaluations revealed that the adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model, and intra-particle diffusion also contributed to the overall mechanism. Thermodynamic analyses indicated that the adsorption of BB41 was exothermic, while that of TB was endothermic in nature. Negative Gibbs free energy values confirmed the spontaneous nature of both adsorption processes. According to the experimental results, removal efficiencies of 93,39% for BB41 and 96,45% for TB were achieved. These findings suggest that *Sparassis crispa* represents an effective, eco-friendly, low-cost, and sustainable biosorbent alternative for the removal of both anionic and cationic azo dyes from aqueous environments.

**Keywords:** Adsorption, Cauliflower Mushroom, Basic Blue 41, Trypan Blue

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Öğrenim hayatımın bu önemli aşamasında, bana yol gösteren, ilham veren ve her aşamada desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK'e en içten teşekkürlerimi ve sonsuz minnetimi sunarım.

**Ahmet Sercan KULAKCI**

**IĞDIR/2025**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>4</b>
2.1. Su Kirliliği ve Endüstriyel Atıksular.....	4
2.2. Boya ve Boyar Maddeler.....	5
2.2.1. Çalışmada kullanılan BB41 Boyar Maddesi.....	7
2.2.2. Çalışmada kullanılan TB Boyar Maddesi.....	8
2.3. Adsorpsiyon Yöntemi.....	10
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
2.4.1. Langmuir İzotermi.....	12
2.4.2. Freundlich İzotermi.....	13
2.4.3. Temkin İzotermi.....	13
2.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi.....	14
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	15
2.5.1. Sözde Birinci Dereceden (Pseudo-First Order) Kinetik Modeli.....	15
2.5.2. Sözde İkinci Dereceden (Pseudo-Second Order) Kinetik Modeli.....	16
2.5.3. Partikül İçi (İntrapartiküler) Difüzyon Kinetik Modeli.....	17
2.6. Termodinamik Parametreler.....	18
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>21</b>
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan boyar madde.....	21
3.1.2. Kullanılan adsorbent madde.....	21
3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. Adsorbentin hazırlanması.....	21

3.2.2. BB41 boyar madde çözeltisinin hazırlanması .....	22
3.2.3. TB boyar madde çözeltisinin hazırlanması.....	23
3.2.4. Adsorbsiyon Çalışmaları .....	24
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>26</b>
4.1. Adsorbent Malzemeler ve Biyoadsorbentler .....	26
4.1.1. Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılan Mantarlar .....	27
4.1.2. Çalışmada kullanılan Karnabahar mantarı.....	28
4.2. Adsorbent karakterizasyonu .....	30
4.2.1. Adsorbent Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	30
4.2.2. FTIR analizi .....	32
4.2.3. Adsorbent sıfır yükünün belirlenmesi .....	33
4.3. Adsorpsiyona Etkili Parametreler .....	34
4.3.1. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Temas Süresi ve pH Etkisi .....	34
4.3.2. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Adsorbent Partikül Boyutunun Etkisi .	38
4.3.3. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Karıştırma Hızının Etkisi .....	40
4.3.4. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Adsorbent Miktarının Etkisi .....	42
4.3.5. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi .....	44
4.3.6. BB41 ve TB Boyar Maddeleri için Sıcaklığın Etkisi .....	46
4.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	48
4.4.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	49
4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli .....	51
4.4.3. Temkin İzoterm Modeli.....	53
4.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli.....	55
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....	56
4.5.1. Sözcük-Birinci Derece Kinetik Modeli .....	57
4.5.2. Sözcük-İkinci Derece Kinetik Modeli .....	59
4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli.....	62
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	64
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>68</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>95</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\Delta G^\circ$	Gibbs serbest enerji değişimi
$\Delta H^\circ$	Entalpi değişimi
$b$	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin izoterm parametresi
$B$	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti
$C$	Sınır tabaka kalınlığına ilişkin sabit
$C_0$	Adsorpsiyon öncesi boya konsantrasyonu
$C_e$	Denge anında çözeltideki kirletici konsantrasyonudur
$d$	Adsorbent partikül boyutu
$E$	Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi
$k_1$	Sözde-birinci mertebe kinetik hız sabiti
$k_2$	Sözde-ikinci mertebe kinetik hız sabiti
$K_f$	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
$k_i$	Parçacık içi difüzyon hız sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$K_t$	Temkin izoterm sabiti
$m$	Kullanılan adsorbent kütlesi
$n$	Freundlich heterojenlik katsayısı
$q_e$	Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar
$q_e(\text{deneysel})$	Deneysel olarak ölçülen denge kapasitesi
$q_e(\text{hesaplanan})$	Kinetik modellerden hesaplanan denge kapasitesi
$q_m$	Maksimum tek tabakalı (Langmuir) adsorpsiyon kapasitesi
$q_t$	t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar.
$R$	İdeal gaz sabiti
$R_L$	Boyutsuz ayırma sabiti
$T$	Sıcaklık
$t$	Zaman
$V$	Çözelti hacmi
$\beta$	Dubin-Raduskevich izoterm sabiti
$\Delta S^\circ$	Entropi değişimi
$\varepsilon$	Polanyi potansiyeli

## **Kısaltmalar**

<b>BB41</b> .....	Basic Blue 41
<b>BOİ</b> .....	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
<b>D–R</b> .....	Dubinin–Radushkevich adsorpsiyon izotermi
<b>FTIR</b> .....	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>KH</b> .....	Karıştırma hızı
<b>KM</b> .....	Karnabahar mantarı
<b>KOİ</b> .....	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>pH<sub>pzc</sub></b> .....	Sıfır yüzey yükü
<b>SEM</b> .....	Taramalı elektron mikroskobu
<b>TB</b> .....	Trypan Blue

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2. 1. BB41 Molekül Yapısı .....	8
Şekil 2. 2. TB Molekül Yapısı .....	10
Şekil 3. 1. KM'nin (a) doğal hali, (b) kurutma sonrası hali ve (c) öğütme işlemi sonrası görüntüleri .....	22
Şekil 3. 2. BB41 renk değişimi okumaları için dalga boyunun belirlenmesi .....	23
Şekil 3. 3. BB41 ait kalibrasyon eğrisi .....	23
Şekil 3. 4. TB renk değişimi okumaları için dalga boyunun belirlenmesi .....	24
Şekil 3. 5. TB ait kalibrasyon eğrisi .....	24
Şekil 3. 6. Deney Düzenegi .....	25
Şekil 4. 1. KM'nin (a) adsorpsiyon öncesi 1.20k büyütme SEM görüntüsü, (b) BB41 boyasının adsorpsiyon sonrası 1.20k büyütme SEM görüntüsü, (c) TB boyasının adsorpsiyon sonrası 1.20k büyütme SEM görüntüsü .....	31
Şekil 4. 2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası IR spektrumları .....	33
Şekil 4. 3. KM'nin sıfır yük noktası .....	34
Şekil 4. 4. Farklı pH değerlerinde BB41 giderim veriminin temas ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm) .....	35
Şekil 4. 5. Farklı pH değerlerinde TB giderim veriminin temas ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm) .....	37
Şekil 4. 6. BB41 giderim veriminin adsorbent partikül boyutu ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, pH: 10) .....	39
Şekil 4. 7. TB giderim veriminin adsorbent partikül boyutu ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, pH: 2) .....	40
Şekil 4. 8. BB41 giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, d: 500 µm, pH: 10) .....	41
Şekil 4. 9. TB giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, d: 75 µm, pH: 2) .....	41
Şekil 4. 10. BB41 giderim veriminin adsorbent miktarı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10) .....	43
Şekil 4. 11. TB giderim veriminin adsorbent miktarı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 100 rpm, d: 75 µm, pH: 2) .....	43
Şekil 4. 12. BB41 giderim veriminin başlangıç boya konsantrasyonu ile değişimi (m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10) .....	45
Şekil 4. 13. TB giderim veriminin başlangıç boya konsantrasyonu ile değişimi (m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , T: 25 °C, KH: 100 rpm, d: 75 µm, pH: 2) .....	45
Şekil 4. 14. BB41 giderim veriminin sıcak ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L <sup>-1</sup> , m: 0,1 g L <sup>-1</sup> , KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10) .....	47

<b>Şekil 4. 15.</b> TB giderim veriminin sıcak ile değişimi ( $C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$ , $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 100 rpm, $d: 75 \text{ }\mu\text{m}$ , pH: 2) .....	47
<b>Şekil 4. 16.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 150 rpm, pH: 10).....	50
<b>Şekil 4. 17.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 100 rpm, pH: 2).....	50
<b>Şekil 4. 18.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 150 rpm, pH: 10).....	52
<b>Şekil 4. 19.</b> TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 100 rpm, pH: 2).....	52
<b>Şekil 4. 20.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 150 rpm, pH: 10).....	54
<b>Şekil 4. 21.</b> TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 100 rpm, pH: 2) .....	54
<b>Şekil 4. 22.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 150 rpm, pH: 10).....	55
<b>Şekil 4. 23.</b> TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , $T:25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 100 rpm, pH: 2).....	56
<b>Şekil 4. 24.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	58
<b>Şekil 4. 25.</b> TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 100 rpm, pH: 2, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	58
<b>Şekil 4. 26.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda sözde- ikinci derece kinetik modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	60
<b>Şekil 4. 27.</b> TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-ikinci derece kinetik modeli ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 100 rpm, pH: 2, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	60
<b>Şekil 4. 28.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	62
<b>Şekil 4. 29.</b> TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 100 rpm, pH: 2, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	63
<b>Şekil 4. 30.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik eşitliği ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	64
<b>Şekil 4. 31.</b> BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	65
<b>Şekil 4. 32.</b> TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik eşitliği ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	65
<b>Şekil 4. 33.</b> TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ( $m: 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , KH: 150 rpm, pH: 10, $C_0: 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) .....	66

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

<b>Çizelge 4.1.</b> BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Langmiur izoterm sabitleri .....	51
<b>Çizelge 4.2.</b> BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	53
<b>Çizelge 4.3.</b> BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri	54
<b>Çizelge 4.4.</b> BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Dubinin-Radushkevich izoterm sabitleri.....	56
<b>Çizelge 4.5.</b> Boyar maddelerin KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik sabitleri.....	59
<b>Çizelge 4.6.</b> Boyar maddelerin KM üzerine adsorpsiyonunda sözde- ikinci derece kinetik sabitleri.....	61
<b>Çizelge 4.7.</b> BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri .....	66

## 1.GİRİŞ

Tatlı su kaynakları, dünya genelinde yaşanan nüfus artışı, hızlı kentleşme, sanayileşme ve küresel iklim değişikliği gibi nedenlerle giderek azalmaktadır. Aynı zamanda bu kaynaklar, endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirleticiler nedeniyle ciddi biçimde kirlenmektedir. Artan su ihtiyacına karşılık azalan temiz su kaynakları, mevcut suların artırılarak yeniden kullanımını zorunlu hale getirmiştir (Küçüksakarya ve Göçmen, 2019). Bu bağlamda, özellikle endüstriyel atıksuların içeriğinde yer alan boyar maddelerin etkili bir şekilde giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Boyar maddeler; tekstil, deri, kağıt, gıda ve kozmetik sanayileri gibi birçok sektörde geniş çapta kullanılan kimyasallardır. Bu sektörlerde uygulanan boyama işlemleri sonucunda atıksulara büyük miktarda renkli bileşik karışmaktadır. Bu maddeler sucul ortamlara doğrudan veya dolaylı yollardan ulaştığında, sadece estetik açıdan değil, aynı zamanda ekotoksikolojik etkileri bakımından da önemli sorunlara yol açmaktadır. Boyar maddelerin suda fotosentetik aktiviteyi azaltarak çözünmüş oksijen miktarını düşürdüğü, böylece su ekosistemlerinin doğal dengesini bozduğu bilinmektedir. Ayrıca bazı boyaların yapısında yer alan aromatik halkalar ve azo gruplar, insan sağlığı üzerinde kanserojen, mutajenik ve alerjik etkilere neden olabilmektedir (Saad Algarni and Al-Mohaimeed, 2022).

Bu zararlı etkilerden dolayı boyar maddelerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Koagülasyon, flokülasyon, ozonlama, membran filtrasyonu, kimyasal oksidasyon ve iyon değişimi gibi geleneksel yöntemler, boya gideriminde belirli bir başarı sağlasa da, yüksek maliyet, karmaşık işletme koşulları ve yan ürünler (ikincil atık) oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yöntemlerde, uygulama sırasında ortaya çıkan fazla atıkların bertarafı ek maliyet ve lojistik sorunlar doğururken, süreç optimizasyonu için sürekli kontrol ve müdahale gerekmektedir (Spah and Spah, 2025). Dolayısıyla, mevcut yöntemlerin bu sınırlılıkları, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir alternatif teknolojilere olan ihtiyacı ortaya koymaktadır (Tripathi vd, 2023). Bu bağlamda, düşük maliyetli, çevre dostu ve etkili bir arıtma yöntemi olarak adsorpsiyon ön plana çıkmaktadır. Adsorpsiyonun

uygulanabilirliği, prosesin sadeliği ve yüksek verim sağlaması nedeniyle boya gideriminde yaygın bir teknik olarak kullanılmaktadır (Yılmaz ve Alagöz, 2019).

Adsorpsiyon yönteminin başarısı, kullanılan adsorbent malzemenin özelliklerine doğrudan bağlıdır. Yüksek yüzey alanı, fonksiyonel grup zenginliği, gözenek yapısı ve kimyasal stabilite gibi parametreler, adsorbentlerin verimliliğini belirleyen temel unsurlardır. Bu çerçevede doğal, ekonomik ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyosorbentlerin kullanımına yönelik araştırmalar giderek artmaktadır (Gemici ve Özden, 2022).

Bu çalışmada, adsorbent olarak *Sparassis crispa* (karnabahar mantarı) atığı kullanılmıştır. Karnabahar mantarı (KM), tıbbi ve fonksiyonel özellikleriyle bilinen, dallanmış  $\beta$ -glukan yapıları ve fenolik bileşik içeriği açısından zengin bir mantar türüdür. Yapısında yer alan hidroksil, karboksil ve amin grupları sayesinde, boyar maddelerle çeşitli fizikokimyasal etkileşimler kurabilme potansiyeline sahiptir. Ancak mevcut literatürde, bu mantarın hem katyonik hem de anyonik azo boyaların gideriminde adsorbent olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu tez, KM'nın biyosorban olarak değerlendirilmesine yönelik ilk sistematik incelemeyi sunmayı amaçlamaktadır.

Çalışmada model kirletici olarak iki farklı yapıda boya kullanılmıştır. Katyonik azo boya olarak Basic Blue 41 (BB41) ve anyonik azo boya olarak Trypan Blue (TB) tercih edilmiştir. BB41, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, pozitif yüklü ve suda çözünürlüğü yüksek bir boyar maddedir. Adsorpsiyon mekanizması, çoğunlukla negatif yüklü yüzeylerle elektrostatik etkileşimlere dayanır ve bu nedenle adsorbentin yüzey yükü ve çözeltinin pH'ı gibi parametrelerden etkilenmektedir (Mirzai ve Asadabadi, 2021). TB ise biyolojik sistemlerde hücre canlılığı testlerinde yaygın olarak kullanılan anyonik bir azo boyadır. Adsorpsiyonu genellikle pozitif yüklü yüzeylerle etkileşimler üzerinden gerçekleşir ve süreç çoğunlukla endotermiktir (Ghosh vd., 2018; Bhavyasree vd., 2023).

Bu tez çalışması kapsamında;

- KM atığının, BB41 ve TB boyalarının giderimindeki etkinliği incelenmiş,
- Adsorpsiyon sürecine etki eden faktörler (pH, sıcaklık, karıştırma süresi, adsorbent miktarı vb.) optimize edilmiş,
- Sürecin doğası, adsorpsiyon kinetiği (pseudo-first, pseudo-second order, partikül içi difüzyon), izoterm davranışı (Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R) ve termodinamik özellikleri ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) modellenmiş,
- Böylece hem çevre dostu hem de ekonomik bir biyosorbent kaynağının atıksu arıtımında kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

Bu araştırma, hem literatürdeki önemli bir boşluğu doldurmayı hem de çevre dostu ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerine katkı sunmaktadır.

## **2.KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Su Kirliliği ve Endüstriyel Atıksular**

Su kirliliği ve endüstriyel atıksular, su kaynaklarının korunması bağlamında ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır. Su, yalnızca ekosistemlerin sürdürülebilirliği için değil, aynı zamanda tarımsal üretim, endüstriyel faaliyetler ve insan sağlığı açısından da yaşamsal öneme sahiptir (Okumuş vd., 2023). Ancak, evsel ve özellikle endüstriyel atıkların kontrolsüz şekilde su kaynaklarına deşarj edilmesi, bu kaynakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini bozarak doğal döngüleri geri dönüşü olmayan biçimde etkilemektedir (Karakaş vd., 2022). Bu durum, yalnızca çevresel sürdürülebilirlik açısından değil, aynı zamanda sosyo-ekonomik kalkınma için de büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Fırat vd., 2021).

Endüstriyel atık sular, bünyelerinde toksik metaller, organik bileşikler, fenoller ve boyar maddeler gibi kirleticileri bulundurarak doğaya önemli ölçüde zarar verebilir. Tekstil ve gıda endüstrileri başta olmak üzere birçok sektör, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) gibi parametreler açısından yüksek yüklü atık sular üretmektedir (Koparal, 2018). Bu kirleticiler, yalnızca fiziksel olarak değil, estetik ve toksik etkileriyle de su kalitesini düşürmekte ve canlı yaşamını tehdit etmektedir (Soylu ve Gökkuş, 2017). Nitekim, boyar maddeler gibi kalıcı kirleticiler, biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve toksik birikimlere neden olarak su ekosistemlerini tehdit etmektedir (Karakaş vd., 2022).

Atık suyun karakterizasyonu, uygun arıtma teknolojisinin seçimi açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle boyar madde içeren atık suların yüksek KOİ, renk ve toksisiteye sahip olması, arıtma süreçlerini daha karmaşık hâle getirmektedir (Okumuş vd., 2023; Derman vd., 2023). Bu noktada kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri çeşitli avantajlar sunmaktadır. Özellikle elektrokimyasal yöntemler, yüksek verimlilikleri ve geniş kirletici yelpazesıyla tercih edilen teknikler arasında yer almaktadır (Veli vd., 2018; Yurtsever vd., 2019).

Biyolojik arıtma sistemleri, ekosistem dengesinin korunmasına yönelik sürdürülebilir çözümler arasında öne çıkmaktadır. Bu sistemler, düşük enerji gereksinimi ve doğal süreçlerle uyumlu yapıları sayesinde çevre dostu bir alternatif sunmaktadır (Erşahin vd., 2016). Ayrıca, arıtma sistemlerinin enerji verimliliğini

artırmaya yönelik çalışmalar, günümüzde arıtma tesislerinin sürdürülebilirliğini güçlendiren önemli adımlar arasında yer almaktadır (Yapıcıoğlu ve Demir, 2017). Bu bağlamda, membran biyoreaktör sistemleri gibi ileri arıtma teknolojileri, düşük çamur üretimi ve yüksek arıtım kapasitesi ile dikkat çekmektedir (Koyuncu vd., 2023).

Atık suların kirlilik düzeylerinin belirlenmesi, çevresel risklerin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Mikrokirleticilerin tespiti, su kaynaklarında uzun süreli birikim potansiyelleri nedeniyle insan sağlığı açısından da kritik riskler doğurmaktadır (Karakaş vd., 2022). Bu nedenle, atık su arıtma teknolojilerinin optimize edilerek hem çevresel etkilerin azaltılması hem de toplum sağlığının korunması hedeflenmektedir (Dölgen ve Alpaslan, 2020; Özgün vd., 2018).

Sonuç olarak, su kaynaklarının korunması ve endüstriyel atık suların etkin şekilde yönetimi, hem ekolojik dengenin sürdürülebilirliği hem de toplum sağlığının güvence altına alınması açısından yaşamsal bir zorunluluktur. Bu kapsamda, gelişmiş arıtma teknolojilerinin entegrasyonu ve sistematik su yönetimi politikalarının uygulanması, gelecek nesillerin temiz suya erişimini güvence altına alacaktır (Fırat vd., 2021; Dereli vd., 2017; Erkan vd., 2019).

## **2.2. Boya ve Boyar Maddeler**

Boyar maddeler, endüstriyel üretimin birçok alanında vazgeçilmez bir bileşen olarak kullanılan, renk verici kimyasal bileşiklerdir. Bu maddeler tekstil, gıda, kozmetik, plastik, kağıt ve deri sanayileri gibi geniş bir yelpazede uygulanmakta olup, özellikle ürünlerin görsel kalitesini ve estetik değerini artırmak amacıyla tercih edilmektedir (Tosun vd., 2019; Güner ve Çağlar, 2020). Ancak boyar maddelerin bu yaygın kullanımı, atık sular aracılığıyla çevreye olan etkilerini de beraberinde getirmektedir. Bu durum özellikle, bu bileşiklerin su ekosistemlerinde toksisite oluşturması, kalıcılık göstermesi ve biyobirikime yol açması açısından önemli bir çevresel sorun teşkil etmektedir (İnal vd., 2017; Yılmaz ve Alagöz, 2019; Delikanlı vd. 2024).

Tekstil endüstrisi, boyar maddelerin en yoğun kullanıldığı alanlardan biridir. Pamuk, yün ve polyester gibi farklı lif türlerine uygun olarak formüle edilen çeşitli boyar maddeler, tekstil ürünlerine kalıcı renk kazandırmak için kullanılmaktadır (Kavcı, 2020). Bu süreçte özellikle azo boyar maddeleri öne çıkmakta, hem geniş bir renk

aralığı sunmaları hem de liflerle kuvvetli bağlar kurmaları nedeniyle tercih edilmektedir (Sunerli ve Aydın, 2019; Sarıkaya, 2019). Ancak boyama işlemleri sırasında oluşan atık sular, yüksek KOİ, BOİ ve renk yoğunluğu gibi çevresel parametreler açısından oldukça yüküldür (Deniz, 2020; Deveci, 2017).

Benzer şekilde, kozmetik endüstrisinde de boyar maddeler önemli bir yer tutar. Sabun, ruj, allık, far gibi ürünlerde renk verici olarak hem sentetik hem de doğal kökenli boyar maddelerden yararlanılmaktadır. Günümüzde özellikle tüketici tercihlerinin doğal içeriklere yönelmesiyle birlikte, bitkisel kökenli boyar maddelere olan talep artmıştır (Koçak vd., 2024; Uysal ve Çelik, 2023). Gıda sanayisinde ise boyar maddeler, ürünlerin iştah açıcı ve homojen görünmesini sağlamak amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak burada da kullanılan bazı sentetik boyar maddelerin toksik etkileri, kanserojen potansiyelleri ve alerjen yapıları nedeniyle gıda güvenliği açısından dikkatli değerlendirilmesi gerekmektedir (Kul ve Benek, 2023; Kemer ve Şanlı, 2023; Akmeşe ve Satır, 2025).

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldığında, en yaygın gruplardan biri katyonik boyalar ve diğeri anyonik boyalardır. Katyonik boyalar pozitif yüke sahip olup, genellikle akrilik, naylon ve polyester gibi negatif yüklü yüzeylerle yüksek afinite gösterirler. Suya yüksek çözünürlükleri sayesinde tekstil boyamacılığında sıkça kullanılmakta, ancak çevresel olarak kalıcı yapıları ve toksik etkileri nedeniyle ciddi riskler taşımaktadırlar (İnal vd., 2017; Kavcı, 2020). Öte yandan, anyonik boyalar negatif yüklü olup selülozik ve protein esaslı liflerde kullanılmakta, su bazlı sistemlerde iyi çözünürlük göstermeleriyle bilinmektedir. Her iki boya grubu da atık sulara karıştığında çevresel arıtma açısından farklı işlem adımları gerektirmektedir (Deveci, 2017; Koçak vd., 2024).

Azo boyar maddeleri, kimyasal olarak  $-N=N-$  (azo) grubu içeren organik bileşiklerdir ve sentetik boyar maddeler arasında en geniş grubu oluşturmaktadır. Bu maddeler, moleküler yapılarındaki azo bağları sayesinde hem yüksek stabilite hem de geniş renk skalası sunar (Gadaleta vd., 2017). Tekstil, plastik, gıda ve kozmetik gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılan azo boyaların bazı türleri, çevrede zor parçalanmaları ve toksik etkileri nedeniyle önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Mehzabin ve Ahsan, 2024; Ramos-Souza vd., 2022). Sudan I–IV gibi azo boyalarının, gıda ve

yemlerde kullanımı yasak olmasına rağmen bazı ürünlerde hâlâ tespit edilmesi, bu sorunun ciddiyetini artırmaktadır (Pietruk vd., 2019).

Bu çalışmada incelenen boyar maddelerden biri olan BB41, katyonik yapıda bir azo boyadır. BB41, genellikle polyester ve naylon gibi sentetik liflerin boyanmasında kullanılırken, bazı mikrobiyolojik analizlerde de belirteç olarak kullanılmaktadır (Garza-Montelongo vd., 2021; Kooli vd., 2019). Suda yüksek çözünürlüğe ve kalıcılığa sahip olması nedeniyle, atık sulardan uzaklaştırılması zordur ve çevresel olarak toksik birikimlere yol açabilir (Al-Madanat vd., 2024).

Çalışmadaki diğer boya olan TB ise, katyonik karakterde olup özellikle biyolojik araştırmalarda ölü ve canlı hücrelerin ayırt edilmesinde kullanılan bir boyar maddedir. Hücre zar bütünlüğü bozulmuş hücrelerin içine girerek boyanmasını sağlayan bu madde, aynı zamanda bazı göz cerrahisi uygulamalarında da kullanılır (Crowley vd., 2016; Ferreira vd., 2024). Ancak, bu boyar maddenin de atık sulara karışması durumunda toksik etkiler gösterebileceği ve biyobirikime neden olabileceği bilinmektedir (Santana vd., 2023).

Sonuç olarak, boya ve boyar maddeler, çok çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılan önemli kimyasallar olmakla birlikte, çevresel etkileri ve toksikolojik riskleri nedeniyle dikkatli bir şekilde ele alınmalıdır. Katyonik, anyonik ve özellikle azo yapıya sahip boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması, sürdürülebilir çevre yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, çevre dostu, düşük maliyetli ve etkin yöntemlerin geliştirilmesi, bu maddelerin çevresel etkilerini azaltmak adına zorunlu hale gelmiştir.

### **2.2.1. Çalışmada kullanılan BB41 Boyar Maddesi**

Basic Blue 41 (BB41), katyonik karakterde bir azo boyar maddedir. Kimyasal formülü  $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ , moleküler ağırlığı ise  $482.57 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Pozitif yüklü yapısı sayesinde sulu çözeltilerde özellikle negatif yüklü yüzeylerle güçlü etkileşim kurarak yüksek adsorpsiyon potansiyeli göstermektedir. BB41, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olup, özellikle pamuk, viskon gibi selüloz bazlı lifler ile akrilik ve polyester gibi sentetik liflerin boyanmasında etkin bir şekilde tercih edilmektedir (Elkady vd., 2015; Brahimi vd., 2021). Canlı rengi nedeniyle tercih edilmekle birlikte,

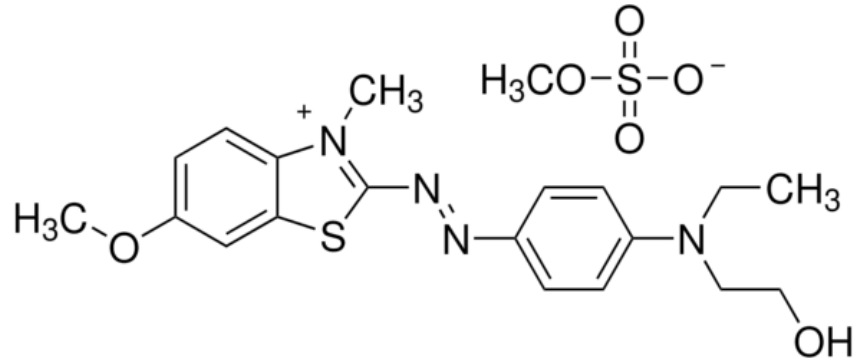
karmaşık kimyasal yapısı nedeniyle atıksularda biyolojik olarak zor parçalanabilen bir yapıya sahiptir (Kafian ve Sadeghzadeh-Attar, 2022; Garza-Montelongo vd., 2021).

Ayrıca BB41, bazı biyolojik boyama tekniklerinde de kullanılmakta olup, pozitif yükü sayesinde negatif yüklü yüzeylerle kolaylıkla etkileşime girerek yüksek adsorpsiyon potansiyeli göstermektedir (Kooli vd., 2015). Bununla birlikte, toksik ve potansiyel olarak kanserojen yapısı nedeniyle çevresel ve insan sağlığı açısından risk oluşturduğu bildirilmiştir (Li vd., 2014; Bekhit vd., 2022).

BB41 ile temas, hassas bireylerde alerjik reaksiyonlar ve cilt tahrişlerine yol açabileceğinden, insan sağlığı açısından sınırlandırılması ve kontrolü önemlidir (Nishioka vd., 2024; Davari ve Maibach, 2011).

Tüm bu özellikleriyle BB41, tekstil ve biyolojik uygulamalarda önemli bir yere sahip olsa da, çevresel sürdürülebilirlik ve sağlık riskleri göz önünde bulundurularak güvenli kullanımı ve giderimi üzerine yapılan çalışmaların artırılması gereklidir.

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan BB41'in açık kimyasal yapısı, Şekil 2.1'te sunulmuştur.



Şekil 2. 1. BB41 Molekül Yapısı

### 2.2.2. Çalışmada kullanılan TB Boyar Maddesi

Trypan Blue, anyonik özellik taşıyan sentetik bir azo boyar maddedir. Kimyasal formülü C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S<sub>4</sub>, moleküler ağırlığı ise 960.81 g mol<sup>-1</sup> olarak bilinmektedir. Negatif yüklü yapısı nedeniyle katyonik yüzeylerle etkileşime girerek adsorpsiyon potansiyeli gösterir. Hücre canlılığını değerlendirmede yaygın olarak

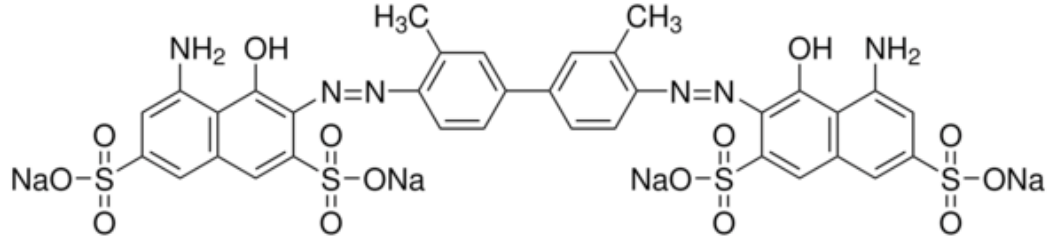
kullanılan bu boyar madde, sağlam hücre zarından geçemediği için yalnızca ölü hücrelere nüfuz edebilme özelliğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde biyolojik araştırmalarda canlı/ölü hücre ayrımı yapılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Chan vd., 2020).

Ayrıca, oftalmolojik cerrahilerde, özellikle katarakt ameliyatlarında, lens kapsülünü daha iyi görselleştirmek amacıyla kullanılmakta olup düşük konsantrasyonlarda insan hücrelerine karşı düşük toksisite göstermektedir (Kodjikian vd., 2005; Nanavaty vd., 2006). Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda sitotoksik etkilere sahip olabileceği ve uzun süreli maruziyetlerde toksisite riski taşıdığı bilinmektedir.

Endüstriyel olarak *TB*; mikroorganizma kültürlerinde canlı/ölü hücre ayrımında, bitki dokularının boyanmasında ve çevresel çalışmalarda sucul organizmaların canlılık değerlendirmelerinde kullanılmaktadır (Kumar vd., 2008; Marshall vd., 2021). Bunlara ek olarak, tekstil endüstrisinde de pamuk, yün gibi doğal liflerin boyanmasında tercih edilmektedir. Canlı rengi, tekstil yüzeyleriyle uyumluluğu ve düşük maliyeti nedeniyle boyama süreçlerinde pratik bir seçenek oluşturmaktadır (Showman vd., 2024).

Ancak, bir azo boya olması nedeniyle çevresel açıdan potansiyel kirletici özelliğe sahiptir. Özellikle tekstil proseslerinden kaynaklı atık sularla doğrudan su ortamlarına karışması halinde renklenmeye ve toksik etkilere yol açabilmektedir. Araştırmalar, *TB*'un suda yaşayan canlılar üzerinde sitotoksik ve mutajenik etkiler gösterebildiğini bildirmiştir (Brockmann vd., 2018; Lade vd., 2015). Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı'na göre, *TB*, insan yaşamı için potansiyel tehditlere neden olabilecek bir bileşik sınıfı olan 2B sınıfı kanserojen olarak listelenmiştir.

Sonuç olarak, *TB* biyolojik, tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda önemli avantajlar sunmakla birlikte, çevresel etkileri ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri nedeniyle dikkatli kullanım ve uygun bertaraf yöntemleri gerektiren bir boyar maddedir. Genellikle biyolojik boyama işlemlerinde kullanılsa da, çevresel toksisitesi nedeniyle arıtma sistemlerinde uzaklaştırılması önem arz etmektedir. *TB*'nin açık kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2. 2. TB Molekül Yapısı

### 2.3. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon, bir maddenin (gaz, sıvı veya çözülmüş katı) atom, iyon veya moleküllerinin başka bir maddenin (genellikle katı) yüzeyine fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutunması sürecidir. Bu süreç, çevre mühendisliğinde özellikle su ve hava kirliliğinin giderilmesi, tehlikeli atıkların uzaklaştırılması ve değerli materyallerin geri kazanımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Mwaniki, 2022; Morin-Crini vd., 2022; Nageeb, 2013).

Adsorpsiyon sürecini anlamada kullanılan temel modellerden biri Langmuir izoterm modelidir. Bu model, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde tek katmanlı olarak gerçekleştiğini ve bir adsorpsiyon yerinin dolduğunda başka bir molekülün aynı yere tutunamayacağını varsayar. Model ayrıca, komşu adsorplanmış türler arasında etkileşim olmadığını kabul eder (Ding vd., 2024; Abdulsalam vd., 2018). Langmuir modeli, özellikle azo boyar maddeler, ağır metaller ve organik farmasötikler gibi kirleticilerin giderilmesinde başarıyla uygulanmaktadır (Mwaniki, 2022; Morin-Crini vd., 2022; Zhao vd., 2018).

Adsorpsiyon iki ana mekanizmayla gerçekleşir: fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyon, genellikle zayıf van der Waals kuvvetleri içerir ve genellikle geri dönüşümlüdür; kemisorpsiyon ise daha güçlü kovalent veya iyonik bağlar gerektirir ve genellikle adsorbatın daha kalıcı bir şekilde bağlanmasıyla sonuçlanır (Brunchi vd., 2012; Zhang vd., 2006). Çevresel iyileştirme için adsorbent tasarlarken bu ayrım hayati önem taşır, çünkü farklı kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmeleri için belirli adsorpsiyon prosesleri gerektirebilir. Örneğin, aktif karbon yüksek yüzey alanı sayesinde güçlü fiziksel adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Bharathi ve Ramesh, 2013; Zhao vd., 2018).

Son yıllarda geliştirilen yeni nesil adsorbentlar arasında biyokömür, metal-organik kafes yapılar (MOF'lar) ve nanoyapılar yer almaktadır. Bu malzemeler, yüksek gözeneklilik ve yüzey işlevselliği gibi özellikleri sayesinde kirleticilerin yakalanmasında yüksek performans sunar (Morin-Crini vd., 2022; Vasić vd., 2023). Bir adsorbentın adaptasyon kabiliyeti, çeşitli kirleticilerle etkileşimlerini önemli ölçüde etkileyebilir. Örneğin, biyokömür veya modifiye kilin yapısal morfolojilerindeki farklılıklar, belirli organik kirleticiler için adsorpsiyon verimliliğini artırabilir ve gerçek dünya uygulamalarında daha iyi arıtma sonuçlarına yol açabilir (Kopaç, 2021; Wang vd., 2023b).

Adsorpsiyonun verimliliğini belirleyen en önemli faktörlerden biri de kinetik davranışlardır. Pseudo-birinci dereceden ve pseudo-ikinci dereceden kinetik modeller gibi teorik yapılar, adsorpsiyon hızını ve adsorbent-adsorbat etkileşimini açıklamak için kullanılır (Bakr vd., 2020). Bu kinetiği anlamak, mühendislerin büyük ölçekli atık su arıtma operasyonları için çok önemli olan maksimum adsorpsiyon verimliliği için koşulları optimize etmelerini sağlar. Ayrıca, adsorpsiyonun termodinamik analizi, sürecin gerçekleşme eğilimini ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisini ortaya koyar. Örneğin, fizisorpsiyonun artan sıcaklıkta verimi düşerken, kemisorpsiyon bazı durumlarda sıcaklıkla birlikte etkinliğini artırabilir (Chen vd., 2017; Khit vd., 2023).

Pratikte, adsorpsiyon teknolojileri hem gelişmekte olan hem de gelişmiş ülkelerde farmasötikler, pestisitler, mikroplastikler ve çeşitli boya maddeleri gibi yeni ortaya çıkan kirleticilerin gideriminde etkin şekilde kullanılmaktadır (Sun vd., 2022; Thybring vd., 2019). Çevre mühendisliğinde adsorpsiyon uygulamalarına yönelik devam eden araştırmalar, küresel kirlilik sorunlarının ele alınmasındaki öneminin giderek daha fazla kabul gördüğünü göstermektedir.

Adsorpsiyon teknolojilerinin ekonomik yönü, çevre mühendisliğindeki uygulamalarında da önemli bir rol oynar. Tarımsal atıklardan elde edilen düşük maliyetli alternatifler ekonomik yükleri en aza indirirken büyük ölçekli uygulama potansiyeli gösterirler (Bharathi ve Ramesh, 2013; Geobaldo vd., 2004). Bu tür sürdürülebilir uygulamalar, atık su arıtımını kolaylaştırırken, atık malzemeleri geri dönüştürerek ve değerlendirerek döngüsel ekonomi ilkelerine katkıda bulunur.

Sonuç olarak, adsorpsiyonun çok yönlü uygulamaları, çevre mühendisliğindeki hayati rolünü vurgulayarak, sürekli araştırma ve geliştirmeye olan ihtiyacı vurgular. Gelişmiş malzemelerin geleneksel adsorpsiyon teknikleriyle entegrasyonu, kirlilik kontrolü ve kaynak geri kazanım stratejileri için daha verimli, uygun maliyetli ve çevre dostu çözümlere yol açabilir (Radeva vd., 2010; Zhou vd., 2012). Gelecekteki çalışmaların, uygulama alanlarının sosyo-ekonomik bağlamlarını da göz önünde bulundurarak, arıtma teknolojilerinde iyileştirme ve yenilik yapmak amacıyla adsorpsiyon süreçlerinin karmaşıklıklarını anlamaya odaklanması zorunludur.

## 2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbata belirli bir sıcaklıkta adsorbent yüzeyindeki dağılımını tanımlamak amacıyla kullanılan matematiksel modellerdir. Bu izoterm, adsorpsiyon süreçlerinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlar ve çevre mühendisliği, malzeme bilimi ve kimya gibi çeşitli disiplinlerde geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu çalışmada, dört farklı adsorpsiyon izoterm modeli hesaplanmıştır: Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi. Her bir model, farklı teorik yaklaşımlara ve uygulama alanlarına sahiptir.

### 2.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde, belirli sayıda eş enerjili adsorpsiyon noktasında gerçekleştiğini ve bu noktalarda yalnızca bir molekülün tutunabileceğini öngörür. Model, tek tabaka (monolayer) adsorpsiyon varsayımına dayanır ve adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder. Langmuir izotermi, aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad (2.2)$$

Burada;  $q_e$ = Denge birim adsorbent başına adsorplanan kirletici madde miktarıdır. (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  = Denge anında çözeltideki kirletici konsantrasyonudur. (mg L<sup>-1</sup>),  $K_L$  = Langmuir İzoterm sabitidir. (L mg<sup>-1</sup>),  $q_m$  = Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesidir (mg g<sup>-1</sup>).

Langmuir izoterm modelinde,  $1/q_e$  değerlerinin  $1/C_e$  değerlerine karşı grafiği çizilerek doğrusal bir ilişki elde edilir; bu doğrunun eğim ve kesişim noktalarından sırasıyla  $K_L$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanır. Langmuir izotermi, yüzey doygunluğuna ulaşılan ve yüksek verimlilik sunan sistemler için sıklıkla tercih edilen bir modeldir (Jia vd., 2011; Monazam ve Siriwardane, 2018; Parimal vd., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

Langmuir ayırma faktörü  $R_L$ , adsorpsiyon işleminin uygunluğunu değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir.  $R_L$ 'nin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu, 1'e yaklaşması sınır durumda doğrusal davranışı, 0'a yaklaşması ise tersinme eğilimini işaret eder.

#### 2.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı (multilayer) adsorpsiyonu açıklamak amacıyla geliştirilmiştir. Bu model, adsorpsiyon enerjisinin yüzey boyunca değiştiğini kabul eder. Denklem aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Burada  $K_f$  biyolojik veya kimyasal etkileşimlerin gücünü gösteren bir sabit,  $(n)$  ise heterojen yüzeylerin yoğunluk hakkında bilgi veren heterojenlik faktörü olarak kabul edilir.  $(n)$  değeri 1'den büyükse, adsorpsiyonun kolay olduğu, 1'den küçükse zor olduğu anlamına gelir (Yesuf vd., 2007; Wu vd., 2012).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda  $\log q_e$   $\log C_e$  grafiği çizilerek  $K_f$  ve  $n$  Freundlich sabitleri hesaplanmış olur (Bairy vd., 2023).

Freundlich izoterm, çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerinin yanı sıra, farklı yüzey özellikleri ile ilişkili karmaşık etkileşimleri tanımlamak için kullanılır. Bu model, özellikle doğal veya değişken faktörler nedeniyle yüzeyde heterojenite bulunan durumlar için uygundur (Son vd., 2018; Vasudevan vd., 2008).

#### 2.4.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisinin yüzey kaplanmasıyla birlikte doğrusal olarak azaldığını varsayar. Bu model, adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimleri dikkate alır. Temkin izoterm denklemi:

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \ln C_e \quad (2.6)$$

$$\beta = \frac{RT}{b_T} \quad (2.7)$$

Burada  $B$  Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabitidir. ( $J \text{ mol}^{-1}$ );  $K_t$  Temkin izoterm sabiti ( $L \text{ g}^{-1}$ );  $T$  ortamın sıcaklığı (K);  $R$  İdeal gaz sabiti ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$ );  $q_e$  dengede birim adsorbent başına adsorblanan kirletici madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  denge anında çözeltideki kirletici konsantrasyonudur ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Deney amaçlı yapılan çalışmalarda  $q_e - \ln C_e$  grafiği çizilerek  $K_t$  ve  $b$  Temkin sabit hesaplaması yapılmaktadır (Kayman, 2009).

Temkin modeli hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak için kullanılabilir (Salahudeen and Alhassan, 2022).

#### 2.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izoterm modeli, adsorpsiyon sürecinde moleküllerin yüzeye tutunma enerjisini tanımlamak için kullanılan bir modeldir. Genellikle fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamada kullanılır. Bu model, adsorpsiyon enerjisi üzerinden adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir. D-R izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

Burada,  $\beta$ : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili D-R sabiti ( $\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$ ),  $\varepsilon$ : Polanyi potential ( $\text{J mol}^{-1}$ ) olup Eşitlik 2.8 ile hesap edilir (Ou vd., 2012).

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.9)$$

D-R İzotermi kapsamında  $q_{max}$  ve  $\beta$  sabitleri,  $\ln q_e$ 'nin  $\varepsilon^2$ 'ye karşı çizilen grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi ve kesişim noktası aracılığıyla belirlenebilir. Bu izotermde  $E$ , çözeltideki bir mol iyonun adsorbent yüzeyine taşınması sırasında ortaya çıkan serbest enerji değişimini ifade eden ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi olarak tanımlanır. Bu parametre, Eşitlik 2.8 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.10)$$

D-R izotermi kapsamında elde edilen  $E$  değerinin yorumu, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Eğer  $E$  değeri  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den düşükse, bu durum adsorpsiyonun fiziksel (fizisorpsiyon) nitelikte olduğunu gösterir.  $E$  değerinin  $8$  ile  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında bulunması, iyon değişimi ile gerçekleşen bir adsorpsiyon sürecine işaret ederken;  $20\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$  aralığındaki  $E$  değerleri, kimyasal

adsorpsiyon (kemisorpsiyon) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir (Kristianto vd., 2019).

Sonuç olarak, adsorpsiyon izotermeleri; adsorpsiyon kapasitesi, yüzey özellikleri ve etkileşim mekanizmalarını anlamada kritik bir rol oynamaktadır. Langmuir ve Freundlich modelleri en yaygın kullanılanlar olmakla birlikte, Temkin ve D-R izotermeleri de sistemin özelliklerine göre önemli bilgiler sunar. Bu modellerin karşılaştırmalı analizi, adsorpsiyon süreçlerinin doğasının doğru anlaşılmasını ve optimum arıtma koşullarının belirlenmesini sağlar. Bu modeller, çeşitli çevresel mühendislik uygulamalarında kirleticilerin giderilmesi gibi konularda kullanılmaktadır ve faaliyet gösterdikleri yüzeye bağlı olarak değişen sonuçlar sunabilmektedir (Debord vd., 2024; Sun vd., 2013; Sees vd., 2023).

## 2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, kimya ve çevre mühendisliği alanlarında önemli bir yer tutan bir süreçtir. Bu sürecin dinamiklerini anlayabilmek için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller, adsorpsiyon süresince moleküllerin adsorbent yüzeye taşınma hızlarını ve yüzeye olan etkileşimlerini açıklamada kritik rol oynar. Özellikle pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri, bu süreçlerin incelenmesinde sıklıkla başvurulan teorik araçlardır.

### 2.5.1. Sözde Birinci Dereceden (Pseudo-First Order) Kinetik Modeli

Lagergren tarafından geliştirilen pseudo birinci derece modeli, adsorpsiyon hızını, çözeltideki adsorbat moleküllerinin yüzeye ulaşma hızına bağlar. Bu modelin temel varsayımı, adsorpsiyon hızının boş aktif yüzey alanıyla doğru orantılı olduğudur. Bu kapsamda yapılan çalışmalardan biri, Dada vd., Cu(II) iyonlarının sıfır-valent demir nanoparçacıklarıyla adsorpsiyonunu incelemesidir; araştırmacılar, modelin deneysel verilerle yüksek uyum gösterdiğini bildirmiştir (Dada vd., 2021). Ancak bazı araştırmalar, modelin yalnızca hızlı adsorpsiyon süreçlerinde geçerli olabileceğini öne sürmektedir (Xu vd., 2013).

Lagergren'in Sözde birinci dereceden kinetik modeli, doğrusal olmayan formuyla Denklem 2.11'de ifade edilmektedir.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.11)$$

Burada;  $q_e$ : Denge anında, birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$ : herhangi bir  $t$  anında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )  $k_1$ : Lagergren sözde birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir ( $\text{dak}^{-1}$ ).

Sözde birinci dereceden denklemin doğrusal formu, Eşitlik 2.12 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.12)$$

Bu eşitliğin her iki tarafı  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  koşullarında integre edildiğinde denklem 2.13 elde edilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.13)$$

$\ln(q_e - q_t)$  değerleri ile  $t$  değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından  $q_e$  ve  $k_1$  değerleri hesaplanır.

### 2.5.2. Sözde İkinci Dereceden (Pseudo-Second Order) Kinetik Modeli

Bu model, adsorpsiyon hızını, adsorbatın yüzeyde kimyasal bağlar oluşturarak yerleşmesiyle ilişkilendirir. Genellikle düşük konsantrasyonlarda ve güçlü yüzey etkileşimlerinin olduğu durumlarda geçerli sayılır. Kumar vd., tarafından yapılan çalışmada, kimyasal olarak modifiye edilmiş tarımsal atıkların Pb(II) iyonlarının gideriminde oldukça etkili olduğu ve verilerin pseudo ikinci derece modelle en iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir (Kumar vd., 2013).

Sözde ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal olmayan formu, Denklem 2.14 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

Burada;  $q_e$ : Denge anında, birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$ : herhangi bir  $t$  anında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )  $k_2$ : Sözde ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir ( $\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ).

Bu eşitliğin her iki tarafı  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  sınır koşullarında integrali alınırsa Denklem 2.15 elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.15)$$

$t/q_t$ 'ye karşı  $t$  değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından  $q_e$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanır.

### 2.5.3. Partikül İçi (İntrapartiküler) Difüzyon Kinetik Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen bu model, adsorbatın sadece yüzeyde değil, aynı zamanda adsorbentın gözenekli yapısı içerisinde de difüzyona uğradığını varsayar. Bu modele göre adsorpsiyon, film difüzyonu, partikül içi difüzyon ve denge aşamalarından oluşan çok basamaklı bir süreçtir. Rubín vd'nin çalışmaları, bu sürecin kompleksliğini vurgulamaktadır (Rubín vd., 2010). Benzer şekilde, Wang ve arkadaşları, Ca-Bentonit kullanarak yürüttükleri çalışmalarda partikül içi difüzyon, difüzyon modelinin geçerliliğini doğrulamıştır (Wang vd., 2017). Zhao vdise, özellikle biyopolimer temelli adsorbentlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde bu modelin oldukça etkili olduğunu belirtmiştir (Zhao vd., 2023).

Ayrıca Xu ve Wu'nun farklı adsorbentlarla yürüttükleri çalışmalarda, partikül içi difüzyon sürecinin dış kütle transfer dirençlerinden etkilenebildiği gözlemlenmiştir (Wu vd., 2021). Zou ve arkadaşları, yoğun konsantrasyonlu sistemlerde en yüksek uyumun bu modelle sağlandığını vurgulamıştır (Zou vd., 2014). Bu veriler, modelin özellikle çok aşamalı ve gözenekli yüzeylerde yürüyen adsorpsiyon sistemlerinde oldukça işlevsel olduğunu ortaya koymaktadır (Rahman ve Haseen, 2014; Nica vd., 2021).

Partikül içi difüzyon hızı sabiti ( $k_i$ ) Eşitlik 2.16 ile verilen denklemden hesaplanmaktadır.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.16)$$

Burada:  $q_t$ : herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_i$ : Partikül içi difüzyon hız sabiti ( $\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ), C: Partikül içi difüzyon modeli sabitidir.

Partikül içi (intrapartiküler) difüzyon modeli kapsamında,  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasındaki ilişki grafiğe döküldüğünde, grafiğin eğimi ve y-eksenini kestiği nokta sırasıyla intrapartiküler difüzyon katsayısı  $k_i$  ve sınır tabaka kalınlığına ilişkin sabit C değerlerini verir. Modelde C parametresi, sınır tabakasının kalınlığı ile doğru orantılıdır; bu nedenle, C değerindeki artış, sistemdeki sınır tabakası etkisinin belirginleştiğini gösterir (Csavdari, 2023).

Eğer elde edilen doğrusal grafik orijinden geçiyorsa, bu durum adsorpsiyon hızını kontrol eden temel mekanizmanın parçacık içi difüzyon olduğunu gösterir. Ancak grafik doğrusal değilse ya da orijinden geçmiyorsa, bu durumda intrapartiküler difüzyon

tek başına hız sınırlayıcı adım değildir; adsorpsiyon sürecine film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu gibi başka mekanizmaların da katkıda bulunduğu düşünülür (Tadepalli vd., 2022).

Sonuç olarak, adsorpsiyon kinetiği üzerine geliştirilen bu modellerin her biri, farklı sistem dinamiklerini açıklamada etkili araçlardır. Pseudo birinci ve ikinci derece modeller, genellikle makroskobik düzeyde adsorpsiyon hızlarını açıklarken; partikül içi difüzyon modeli, özellikle gözenekli yapılar ve daha kompleks süreçler için derinlemesine bilgi sunmaktadır. Bu nedenle, çalışılan sistemin özelliklerine uygun kinetik modelin seçilmesi, hem bilimsel doğruluk hem de uygulama başarısı açısından büyük önem arz etmektedir. İlgili modellerin kullanımı, adsorpsiyon sistemlerinin daha etkin tasarımını ve optimizasyonunu mümkün kılmaktadır.

## 2.6. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılmasında termodinamik parametreler temel bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi parametreler, adsorpsiyonun ısıl doğasını ve spontane olup olmadığını ortaya koymak açısından oldukça değerlidir.

$\Delta G^\circ$ , bir adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirleyen temel bir termodinamik göstergedir.  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması, sürecin spontan olduğunu ifade eder. Örneğin, Liu vd. (2015), Cu (II) iyonlarının selüloz asetat membranları üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, negatif  $\Delta G^\circ$  değerleri elde etmişler ve bu durumun sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini doğruladığını rapor etmişlerdir. Benzer şekilde, Çetin vd. (2021), Cs iyonlarının nanokompozit yüzeyler üzerindeki adsorpsiyonuna dair çalışmalarında da  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durum Denklem 2.17 ve Denklem 2.19'te verildiği gibi hesaplanmaktadır. Tepkime burada ekzotermiktir bunun tersi bir durumda ise tepkime endotermik olur (El Jery vd., 2024)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.17)$$

Burada,  $\Delta G^\circ$ : Gibbs serbest enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), T: Mutlak sıcaklık ifade etmektedir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.18)$$

Burada,  $K_c$ : Adsorpsiyon denge sabiti,  $C_a$ : Adsorbentın birim kütlesinde tutulan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonudur ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Bir adsorpsiyon sürecinin standart serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$  denklem (2.19)'daki gibi hesaplanır.  $\Delta G^\circ$ 'nın negatif oluşu sürecin incelenen sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.19)$$

Sıcaklığa bağlı denge sabitlerinden elde edilen van't Hoff eşitliği denklem (2.20) kullanılarak ( $\ln K$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği) bu denklemin eğimden  $\Delta H^\circ$ , kesişimden  $\Delta S^\circ$  değerlerinin tahmin edilmesine olanak tanır.

$$\ln K_c = \left[ \frac{(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ)}{R} \right] \frac{1}{T} \quad (2.20)$$

$\Delta H^\circ$  parametresi, adsorpsiyonun endotermik (ısı emici) veya ekzotermik (ısı açığa çıkarıcı) olup olmadığını belirler. Pozitif  $\Delta H^\circ$  değeri, sürecin endotermik karakterde olduğunu gösterirken, negatif  $\Delta H^\circ$  değeri ekzotermik doğayı işaret eder. Sadasivam vd. (2011), methyl parathion'un biyopolimer yüzeyler üzerindeki adsorpsiyonunu değerlendirdikleri araştırmalarında negatif  $\Delta H^\circ$  değeri elde ederek sürecin ekzotermik olduğunu ortaya koymuşlardır.

$\Delta S^\circ$ , sistemin düzensizlik derecesini gösterir ve adsorpsiyon sırasında moleküllerin düzeninde meydana gelen değişiklikleri ifade eder. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri, adsorpsiyonla birlikte sistemdeki düzensizliğin arttığını ve adsorbat moleküllerinin yüzeyde daha serbest bir şekilde hareket ettiğini gösterir. Bu durum, genellikle fiziksel adsorpsiyonun hakim olduğu sistemlerde gözlemlenir. Bununla birlikte, entalpi ve entropi değişimleri birlikte değerlendirildiğinde, adsorpsiyon mekanizmasının karakteri hakkında daha kapsamlı çıkarımlar yapılabilir.

Adsorpsiyonun ısıl doğası, sürecin gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak da değişkenlik gösterebilir. Genellikle endotermik süreçlerde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artarken, ekzotermik süreçlerde bu durum ters yönde gerçekleşir. Elghamry vd. (2023) yürüttükleri çalışmada,  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olduğunu ve bu durumun endotermik adsorpsiyon karakterini desteklediğini ifade etmişlerdir. Öte yandan,

Elhussein vd. (2018), ağır metal giderimi üzerine yaptıkları araştırmada, ekzotermik adsorpsiyon süreçlerinin daha baskın olduğunu rapor etmişlerdir.

Ayrıca, adsorpsiyon sıcaklığı  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi parametrelerin değerlerini doğrudan etkilemektedir. Termodinamik analizlerde sıcaklık değişiminin bu parametreler üzerindeki etkisi dikkate alınarak yapılan modellemeler, adsorpsiyon sistemlerinin optimize edilmesinde oldukça etkilidir. Lakouraj vd. (2015), bu tür analizlerle süreçlerin kinetiğini ve ısıl davranışını daha iyi anlamayı hedeflemişlerdir.

Sonuç olarak,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi, adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılması ve optimize edilmesi açısından hayati öneme sahiptir. Bu parametrelerin yorumlanması, bir adsorbentın belirli bir kirleniciye karşı etkinliğinin ve uygun çalışma koşullarının saptanmasını sağlar. Özellikle endüstriyel uygulamalarda, bu termodinamik bilgiler sayesinde daha enerji verimli ve sürdürülebilir arıtma sistemleri tasarlanabilir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kullanılan boyar madde**

Bu çalışmada adsorpsiyon süreçlerinin incelenmesi amacıyla anyonik yapıya sahip olan TB ( $C_{34}H_{24}N_6O_{14}S_4Na_4$ , M.A.: 960.81 g mol<sup>-1</sup>) ve katyonik yapıya sahip olan Basic Blue 41 ( $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ , M.A.: 482.58 g mol<sup>-1</sup>) boyar maddeleri kullanılmıştır.

##### **3.1.2. Kullanılan adsorbent madde**

Bu çalışmada adsorbent olarak KM kullanılmıştır. Mantar örnekleri kurutulup öğütüldükten sonra homojen hale getirilerek adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

##### **3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler**

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları için 0.01 N HCl ve 0.01 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca, boyar madde çözeltilerinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. Adsorbentin hazırlanması**

Deneyel çalışmada adsorbent madde olarak kullanılan KM örnekleri, doğal ortamından toplanmıştır. Toplanan mantar örnekleri önce yüzey kirlerinden arındırılmak amacıyla temiz su ile iyice yıkanmış, ardından saf sudan geçirilerek laboratuvar koşullarında temizlenmiştir. Temizlenen örnekler, 105 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Kurutma işleminin ardından mantar örnekleri öğütülerek homojen hale getirilmiş ve partikül boyutlarına göre 75–125 µm, 125–180 µm, 180–500 µm ve ≥500 µm çaplarındaki eleklerden geçirilmiştir. Bu sayede farklı boyutlardaki adsorbentler elde edilmiştir. Hazırlanan adsorbent numuneleri, hava geçirmez kapaklı numune kaplarında, tanecik boyutlarına göre ayrılarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Şekil 3.1, KM'nin doğal hali (Anonim, 2025), öğütme işlemi öncesi ve sonrasındaki morfolojisini göstermektedir.



(a)



(b)

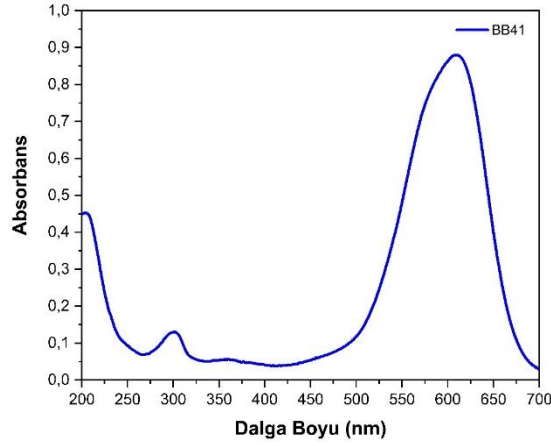


(c)

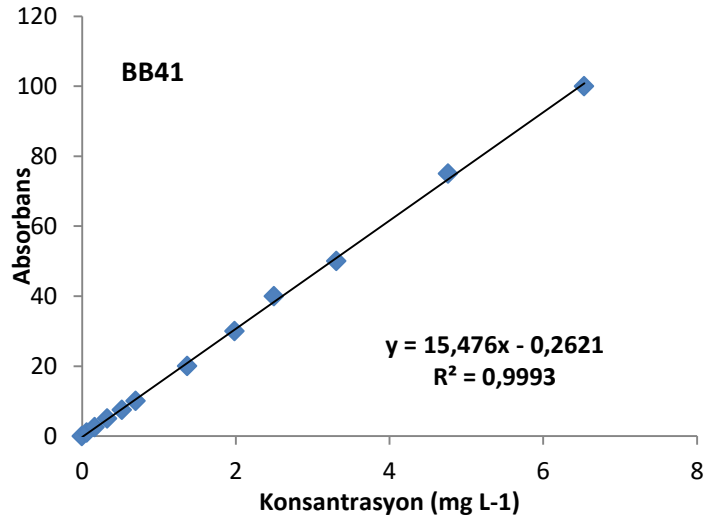
**Şekil 3. 1.** KM'nin (a) doğal hali, (b) kurutma sonrası hali ve (c) öğütme işlemi sonrası görüntüleri

### 3.2.2. BB41 boyar madde çözeltisinin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda 1 g BB41 (Sigma Aldrich) saf suda çözülüp 1000 ml'ye tamamlanarak  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  stok çözelti hazırlanmıştır. Denemelerde istenen derişimlerdeki BB41 çözeltileri bu stok çözeltden seyreltilerek hazırlanmıştır. 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 7.5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm'lik standart çözeltiler de stok çözelti seyreltilerek elde edilmiş ve renk değişimleri absorbanslara karşılık gelen maksimum dalga boyunda ölçülerek BB41 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. BB41 için maksimum dalga boyu 608 nm olarak belirlenmiş ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiği de Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



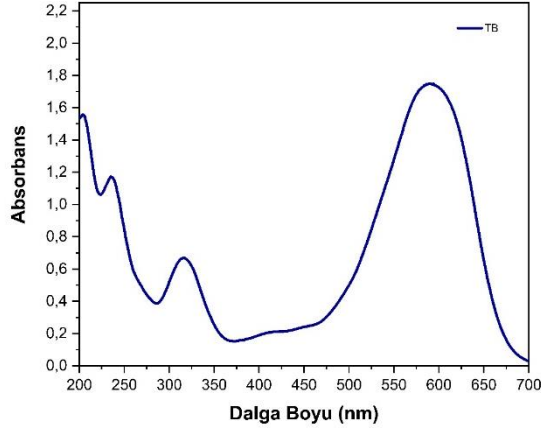
Şekil 3. 2. BB41 renk değişimi okumaları için dalga boyunun belirlenmesi



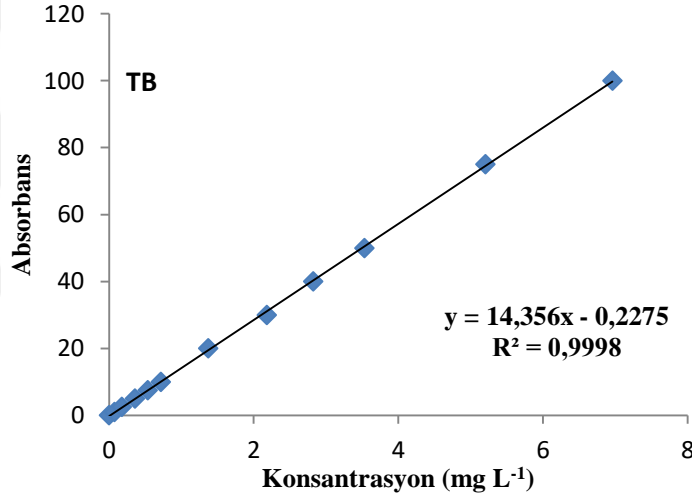
Şekil 3. 3. BB41 ait kalibrasyon eğrisi

### 3.2.3. TB boyar madde çözeltisinin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda 1 g TB (isolab marka) saf suda çözülüp 1000 mL'ye tamamlanarak 1000 mg L<sup>-1</sup> stok çözelti hazırlanmıştır. Denemelerde istenen derişimlerdeki TB çözeltileri bu stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 7.5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm'lik standart çözeltiler de stok çözelti seyreltilerek elde edilmiş ve renk değişimleri absorbanslara karşılık gelen maksimum dalga boyunda ölçülerek TB boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. TB için maksimum dalga boyu 586 nm olarak belirlenmiş ve Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiği de Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. TB renk değişimi okumaları için dalga boyunun belirlenmesi



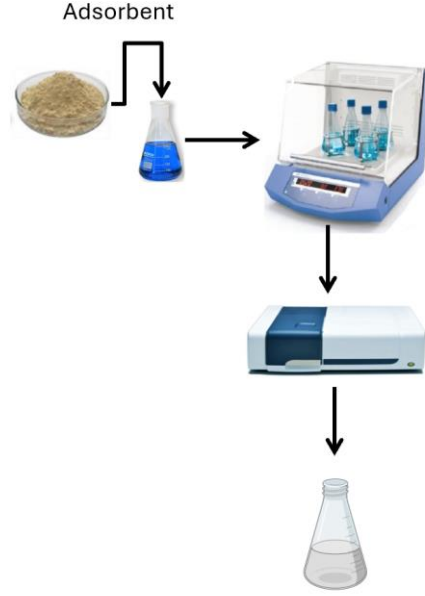
Şekil 3. 5. TB ait kalibrasyon eğrisi

### 3.2.4. Adsorbsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon denemeleri 250 mL'lik erlenlerde 100 mL boya çözeltileri ile yürütülmüştür. Doğal adsorbentler kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile boya madde giderimi amacıyla uygulanacak sistemin deney düzeneği Şekil 3.6'da verilmiştir.

Numunelerin pH ölçümleri WTW Multi 3620 IDS SET C marka pH metre ile elektrometrik olarak TS EN ISO 10523 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Denemeler sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızı özelliği olan çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtre kâğıdından süzölmüş ve numunede adsorplanmadan kalan boya miktarları Optizen-POP marka spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Çalışmada stok çözeltisi kullanılarak hazırlanan çözeltiler çalkalayıcıya alınarak her bir adsorbent için optimum adsorbent miktarı, adsorbent boyutu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu ve temas süresi parametreleri incelenecek ve bu parametrelerin giderim verimlerine etkileri incelenmiştir.



**Şekil 3. 6.** Deney Düzenegi

KM tarafından adsorplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve boya giderim yüzdeleri (%) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

Adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ );

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (3.1)$$

Boya giderimi yüzdesi (%);

$$(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

Burada,  $q_e$ ; Denge anında birim adsorbent üzerine tutunan adsorbent miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$ : Adsorpsiyon öncesi boya konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ : Adsorpsiyon sonrası boya konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $m$ : Adsorbent miktarı (g);  $V$ : Çözelti hacmi (L).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Adsorbent Malzemeler ve Biyoadsorbentler

Adsorpsiyon prosesinin etkinliği büyük ölçüde kullanılan adsorbent malzemenin türüne, yapısal özelliklerine ve yüzey kimyasına bağlıdır. Geleneksel olarak kullanılan aktif karbon gibi ticari adsorbentlerin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıları sayesinde birçok kirleticiyi etkili şekilde uzaklaştırabildiği bilinmektedir. Ancak bu tür malzemelerin üretim maliyetleri yüksek olup, çevresel sürdürülebilirlik açısından bazı kısıtlar barındırmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda düşük maliyetli, çevre dostu ve biyolojik olarak türetilmiş alternatif adsorbentler üzerine yoğun bir araştırma ilgisi oluşmuştur.

Biyoadsorbentler; tarımsal atıklar (örneğin pirinç kabuğu, zeytin çekirdeği, mısır koçanı), mantar biyokütlesi, deniz yosunları, odun artıkları ve diğer doğal biyopolimer kaynaklı materyallerden elde edilen, biyolojik kökenli adsorbentlerdir. Bu materyaller, yüzeylerinde bulunan hidroksil, karboksil, amin ve fenolik gruplar gibi fonksiyonel gruplar sayesinde metal iyonları, boyar maddeler ve organik kirleticilerle etkileşime girerek yüksek adsorpsiyon verimliliği sağlayabilmektedir (Morin-Crini vd., 2022; Gao vd., 2024).

Özellikle mantar bazlı biyokütlelerin adsorbent olarak kullanımı, hem yüksek yüzey alanı hem de yüzey fonksiyonelliği açısından dikkat çekmektedir. Karnabahar mantarı gibi türlerin, hem anyonik hem katyonik boyaların gideriminde başarılı sonuçlar verdiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Ayrıca, bu tür biyomalzemeler hem yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri hem de düşük maliyetle temin edilebilmeleri sayesinde sürdürülebilir çevre teknolojileri açısından önemli bir avantaj sunar (Bartholdy vd., 2013; Gor ve Kolesnikov, 2024).

Biyoadsorbentler, ön işleme ve yüzey modifikasyonu yöntemleriyle daha da etkin hâle getirilebilir. Asidik veya alkalın aktivasyon, karbonizasyon, yüzey fonksiyonel gruplarının artırılması gibi modifikasyon işlemleri; adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini artırarak uygulama alanlarını genişletmektedir (Kızıldaş, 2021). Örneğin, modifiye edilmiş tarımsal atıklar, endüstriyel atıksularda bulunan kompleks boyar maddelerin gideriminde geleneksel adsorbentlerle kıyaslanabilir veya daha üstün performanslar sergileyabilmektedir.

Sonuç olarak, adsorbent seçimi, hedef kirleticinin özelliklerine, uygulama ölçeğine ve ekonomik/sürdürülebilirlik kriterlerine göre dikkatle yapılmalıdır. Biyolojik kökenli adsorbentler, çevre dostu özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ön plana çıkmakta; sürdürülebilir atıksu arıtımı ve renk giderimi stratejilerinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, adsorbentlerin geliştirilmesi ve optimizasyonu üzerine yapılan araştırmalar, çevre mühendisliği literatüründe artan bir öneme sahiptir.

#### 4.1.1. Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılan Mantarlar

Mantarlar, biyolojik kökenli adsorbentler arasında özel bir yere sahip olup, hem canlı hem de ölü biyokütle halleriyle çeşitli kirleticilerin gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Hücre duvarlarında bulunan polisakaritler (örneğin kitin,  $\beta$ -glukanlar), proteinler ve lipitler gibi bileşenler sayesinde mantarlar, yüzeylerinde çok sayıda fonksiyonel grup barındırır. Bu gruplar; karboksil, hidroksil, amin ve fosfat gibi iyon değişimi ve kompleksleşme reaksiyonlarına girebilen aktif alanlar sağlayarak, ağır metaller, sentetik boyar maddeler ve diğer organik kirleticilerin tutulmasına olanak tanır (Das vd., 2008; Vieira vd., 2020).

Biyosorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan mantar türleri arasında *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus*, *Penicillium chrysogenum*, *Pleurotus ostreatus* ve *Ganoderma lucidum* yer almaktadır. Bu türler hem laboratuvar koşullarında kolayca üretilmekte hem de endüstriyel fermentasyon süreçlerinden arta kalan biyokütleleriyle maliyet etkin bir çözüm sunmaktadır. Örneğin, *Aspergillus niger* ile yapılan çalışmalarda Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir (Say vd., 2003).

Mantar biyokütlesiyle yapılan adsorpsiyon uygulamaları, genellikle dört ana mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir: iyon değişimi, kompleksleşme, mikro-çökme ve fiziksel adsorpsiyon. Özellikle ağır metallerin gideriminde iyon değişimi ve kompleksleşme ön planda olurken, boyar madde gibi organik kirleticilerde hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel kuvvetler de önemli rol oynamaktadır. Bu etkileşimler, mantar hücre duvarının çok yönlü kimyasal yapısı sayesinde mümkün olmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

Bunun yanı sıra, mantarların biyosorpsiyon kapasiteleri; pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve biyokütle miktarı gibi işlem parametrelerine bağlı

olarak değişmektedir. Literatürde, özellikle asidik pH koşullarının, mantar hücreesindeki fonksiyonel grupların protonlanması yoluyla pozitif yüklü ağır metal iyonlarıyla etkileşimini artırdığı ve adsorpsiyon kapasitesini yükselttiği gösterilmiştir (Ahalya vd., 2003; Bayramoğlu vd., 2006).

Mantar türlerinin adsorpsiyon performansları yalnızca tür düzeyinde değil, aynı zamanda mantar biyokütlesinin işlenme yöntemlerine göre de değişiklik göstermektedir. Kurutma, kimyasal modifikasyon (örneğin NaOH, HCl ile ön işlem) veya immobilizasyon teknikleri kullanılarak mantar biyokütlesinin yüzey özellikleri değiştirilebilir. Bu tür modifikasyonlar, adsorpsiyon verimliliğini artırmak ve yeniden kullanım olasılığını değerlendirmek açısından önemlidir (Vieira vd., 2020; Bahadır vd., 2007).

Ayrıca, mantarların adsorpsiyon süreçlerinde kullanılabilirliğini artırmak amacıyla kompozit sistemler de geliştirilmiştir. Örneğin, mantar biyokütlesi ile manyetik nanoparçacıkların veya biyopolimerlerin birleştirilmesiyle hem adsorpsiyon kapasitesi artırılmakta hem de sistemin geri kazanılabilirliği kolaylaştırılmaktadır (Liu vd., 2018). Bu tür kompozit biyosorbentler, pratik uygulamalarda özellikle atıksu arıtma tesisleri için potansiyel sunmaktadır.

Sonuç olarak, mantar biyokütleleri, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de düşük maliyet açısından önemli avantajlar sunan etkili biyoadsorbentlerdir. Geniş tür çeşitliliği, yüzey fonksiyonelliği ve modifiye edilebilir yapıları sayesinde, mantarların endüstriyel kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılabilereği anlaşılmaktadır. Bu bağlamda, yeni mantar türlerinin keşfi ve bu türlerin adsorpsiyon potansiyellerinin sistematik olarak değerlendirilmesi, gelecekteki çalışmalar için önemli bir araştırma yönü oluşturmaktadır.

#### **4.1.2.Çalışmada kullanılan Karnabahar mantarı**

Günümüzde çevresel kirliliğin artması, sürdürülebilir ve çevre dostu biyosorbanların kullanımını kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu kapsamda, doğal kaynaklı biyolojik materyaller, özellikle tarımsal ve mikrobiyal kökenli biyosorbanlar, ağır metal iyonları, boya maddeleri ve diğer toksik kirleticilerin uzaklaştırılmasında dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Daha önce adsorbent olarak kullanılmayan KM, biyosorpsiyon uygulamaları için umut verici bir adaydır.

*Sparassis crispa*, halk arasında "Karnabahar Mantarı" ya da Japonya'da "Hanabiratake" olarak bilinen, özellikle Asya'da yaygın olan tıbbi mantar türlerinden biridir. Bu mantar, benzersiz morfolojisi ve biyolojik içerikleriyle dikkat çekmektedir. En belirgin yapısal özelliği lifli ve gözenekli yapısıdır. Bu yapı, yüzey alanının artmasına ve fonksiyonel grupların erişilebilirliğinin yükselmesine olanak tanıyarak onu potansiyel bir biyosorban adayı haline getirmektedir (Ngoc vd., 2018; Nowacka-Jechalke vd., 2021).

KM'nin kimyasal bileşimi özellikle  $\beta$ -glukanlar, triterpenoidler ve diğer biyolojik olarak aktif bileşikler açısından zengindir (Kim vd., 2013; Liu vd., 2021). Bu polisakkaritlerin içerik oranı %30–43 arasında değişmekte olup, immünolojik ve antioksidan aktiviteler açısından güçlü etkiler sergilemektedir (Nowacka-Jechalke vd., 2021). Aynı zamanda, mantarın bu biyolojik bileşenlerinin sulu ortamdaki kirleticilerle etkileşime geçebilecek çeşitli fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksil vb.) barındırdığı da bilinmektedir (Erofeeva ve Быхарова, 2019).

Bu mantarın su ve yağ bağlama kapasitesi, yapısal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Özellikle gıda ve sağlık endüstrisinde kullanımı yaygınlaşan KM'nin, lifli yapısı sayesinde prebiyotik etkiler gösterebildiği ve gastrointestinal sistem üzerinde olumlu etkiler sağladığı bildirilmiştir (Chandrasekaran vd., 2011; Takeyama vd., 2018; Jeong vd., 2017).

Ancak, KM'nin adsorpsiyon tabanlı çevresel uygulamalarda kullanımı oldukça sınırlıdır. Literatürde, bu mantarın ağır metal, boyar madde veya organik kirleticiler gibi hedef bileşenleri adsorbe etme potansiyeline dair kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır. Bu bağlamda, KM biyosorban olarak çalışılmamış ya da yeterince değerlendirilmemiş bir türdür. Bu durum, bu mantarın adsorpsiyon temelli arıtım teknolojilerinde değerlendirilmesi açısından önemli bir araştırma boşluğu ortaya koymaktadır (Yoshitomi vd., 2010; Grotto vd., 2019).

KM'nin  $\beta$ -glukan içeriğinin yanı sıra, sahip olduğu mikro-gözenekli yapı ve geniş yüzey alanı, özellikle çevresel kirleticilerle yüksek düzeyde etkileşim kurma potansiyeli taşımaktadır. Bu da onu, biyosorpsiyon uygulamaları açısından yenilikçi bir materyal adayı hâline getirmektedir. Nitekim, bazı çalışmalar, bu mantarın çeşitli

toksinler ve bakteriyel patojenler üzerindeki biyolojik etkilerini göstermiştir (Uchida vd., 2019; Ullah vd., 2017).

Sonuç olarak, KM, zengin biyokimyasal içeriği, lifli yapısı ve fonksiyonel gruplarının çeşitliliği sayesinde sadece sağlık alanında değil, aynı zamanda çevresel mühendislik uygulamalarında da potansiyel bir biyosorban materyal olarak değerlendirilebilir. Ancak bu potansiyelin değerlendirilmesi için kapsamlı adsorpsiyon çalışmaları yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda, türün adsorpsiyon kinetiği, izoterm davranışı ve termodinamik karakteristiklerinin belirlenmesi, sürdürülebilir çevre teknolojileri geliştirmek adına büyük önem taşımaktadır.

## **4.2. Adsorbent karakterizasyonu**

### **4.2.1. Adsorbent Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri**

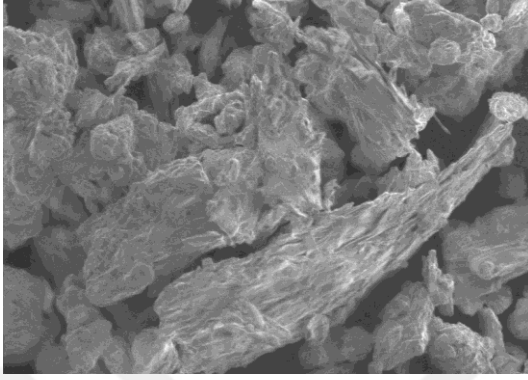
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi, KM'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri, adsorbent yüzey yapısındaki değişimleri değerlendirerek adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için önemli bir araçtır (Siddique, 2024; Henning vd., 2022).

Şekil 4a'da sunulan adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü, KM yüzeyinin oldukça pürüzlü, düzensiz ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Adsorbent yüzeyinde gözlenen mikro gözenekler ve boşluklar, boyar madde moleküllerinin adsorpsiyon süreci boyunca adsorbent ile etkileşime girmesine olanak tanıyan aktif bölgeler olarak değerlendirilmektedir (Zienkiewicz-Strzałka vd., 2024).

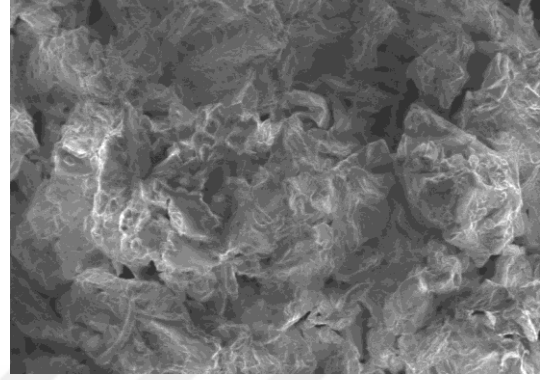
Gözenekler, adsorbent yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve bu sayede adsorpsiyon kapasitesinin önemli düzeyde olduğunu göstermektedir. Bu gözenek yapısı, özellikle boyar madde moleküllerinin yüzeye kolayca difüze olmasını sağlayarak adsorpsiyon etkinliğini artırmaktadır (Sun vd., 2024).

Şekil 4.1. b ve Şekil 4.1. c'de sunulan her iki boya için adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü, boyar madde adsorpsiyonundan sonra adsorbent yüzeyinde belirgin değişiklikler meydana geldiğini göstermektedir. Gözeneklerin büyük ölçüde dolduğu, yüzeyin daha pürüzsüz hale geldiği ve bazı bölgelerde çökmeler ve aglomerasyonlar olduğu gözlemlenmiştir. Bu değişimler, boyar madde moleküllerinin adsorbent

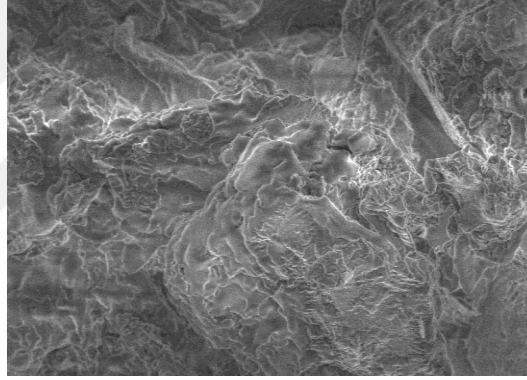
yüzeyine bağlanarak gözenekleri kapattığını ve yüzey topografyasını değiştirdiğini göstermektedir (Wołowicz vd., 2024).



KM-Ham-2.0 kV 5.3 mm M-x1.20k  
SE(L) 50.0µm (a)



KM-BB41-2.0 kV 5.2 mm M-x1.20k  
SE(L) 50.0µm (b)



KM-TB-2.0 kV 5.5 mm M-x1.20k SE(L) 50.0µm (c)

**Şekil 4. 1.** KM'nin (a) adsorpsiyon öncesi 1.20k büyütme SEM görüntüsü, (b) BB41 boyasının adsorpsiyon sonrası 1.20k büyütme SEM görüntüsü, (c) TB boyasının adsorpsiyon sonrası 1.20k büyütme SEM görüntüsü

Deneysel çalışmada BB41 ve TB adsorpsiyonları sonrası, adsorbent yüzeyinin daha homojen hale geldiği gözlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve kompleks oluşumu yoluyla gerçekleştiğini desteklemektedir (Vara vd., 2024). Adsorpsiyon sonrası gözeneklerin kısmen kapanması ve yüzeyin daha kompakt hale gelmesi, boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyi ile fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucunda bağlandığını ortaya koymaktadır (Bujdák vd., 2023).

### Yüzey Morfolojisindeki Değişimlerin Adsorpsiyon Etkinliği ile İlişkisi

- Gözenek yapısının azalması, boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.
- Yüzeyin daha kompakt hale gelmesi, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ve moleküllerin adsorbent yüzeyi ile güçlü etkileşimler oluşturduğunu göstermektedir.
- Bazı gözeneklerin tamamen kapanması, adsorpsiyon sürecinde yüzeyde biriken boyar madde moleküllerinin yoğunluğunu artırarak yüzey topografyasını değiştirdiğini göstermektedir (Senapati vd., 2023).

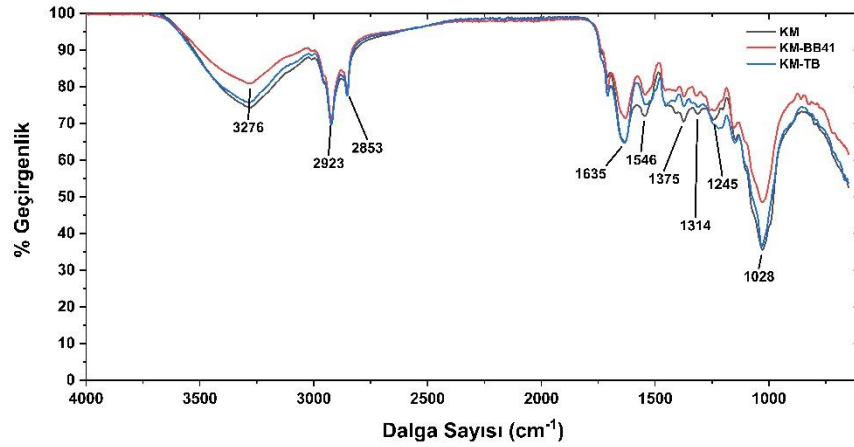
Bu bulgular, KM'nın yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde hem anyonik hem de katyonik boyar maddeleri etkili bir şekilde adsorbe edebildiğini ortaya koymaktadır. SEM analizleri, adsorbentın yüzey özelliklerinin adsorpsiyon süreci üzerindeki kritik etkisini vurgulamakta olup, adsorbentın endüstriyel atıksu arıtımında potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilebileceğini desteklemektedir (Senapati vd., 2023).

#### 4.2.2. FTIR analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, KM'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). FTIR analizi, adsorbent yüzeyindeki kimyasal grupların adsorpsiyon sürecine katılımını belirlemek ve boyar maddelerle olan etkileşim mekanizmasını anlamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Siddique, 2024; Henning vd., 2022). Ham KM spektrumu ile boyar madde adsorpsiyonu gerçekleşikten sonra elde edilen spektrumlar karşılaştırıldığında, belirli dalga boylarında önemli değişimler meydana geldiği tespit edilmiştir (Henning vd., 2022).

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi,  $3276\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde geniş bir bant gözlemlenmiştir. Bu bant, hidroksil (-OH) ve amin (-NH) gruplarına karşılık gelmekte olup, adsorpsiyon sonrası belirgin değişimler göstermiştir. Özellikle boyar madde adsorpsiyonu sonrası bant genişlemesi ve dalga boyu kaymaları meydana gelmiş olup, bu değişimler boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyine hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler yoluyla bağlandığını göstermektedir (Siddique, 2024).

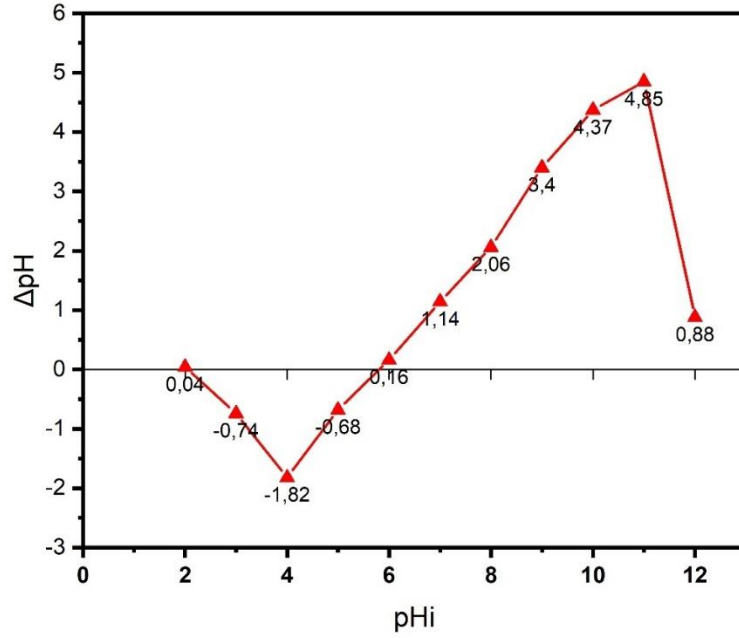
1375  $\text{cm}^{-1}$  ve 1245  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenen değişimler, C–O (ester, fenolik gruplar) ve C–N (amin grupları) titreşimlerine işaret etmektedir (Verma ve Samanta, 2018; Rotich vd., 2022). Adsorpsiyon sonrası bu bantlarda meydana gelen değişimler, KM yüzeyindeki ester ve amin gruplarının boyar madde molekülleri ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Özellikle BB41 ve TB adsorpsiyonları sonrası belirgin farklılıklar gözlenmiş olup, bu değişimler, boyar maddelerin adsorbent ile güçlü kimyasal bağlar oluşturduğunu düşündürmektedir (Janesch vd., 2020; Bujdák vd., 2023).



Şekil 4. 2. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası IR spektrumları

#### 4.2.3. Adsorbentin sıfır yükünün belirlenmesi

Sıfır yük ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), katı-sıvı arayüzünde meydana gelen adsorpsiyon, çözünme, çökme ve koloidal yapı oluşumu gibi birçok yüzey etkileşimi açısından kritik bir parametredir. Bir adsorbentin  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değeri, yüzeyinde eşit miktarda pozitif ve negatif yük bulunduğu pH seviyesini tanımlar.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 'nin üzerinde, adsorbentin yüzeyi negatif yük taşırken, bu değer altında pozitif yüklü hale gelir.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dışında kalan pH aralıklarında yüzeyin toplam yük miktarı, yüzeydeki reaksiyonların kimyasal doğasına bağlı olarak farklılık gösterse de,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  noktasının belirlenmesi, yüzeyin elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimi yansıtır. Şekil 4.3'de KM'nin sıfır yük grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 3. KM'nın sıfır yük noktası

Şekil 5'te gösterilen  $\Delta\text{pH}-\text{pH}_i$  grafiğine göre, adsorbentin sıfır yüzey yükü pH değeri ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) yaklaşık 5,81 olarak belirlenmiştir. Bu değer altında kalan pH aralıklarında ( $\text{pH} < 5,81$ ) adsorbentin yüzeyinin pozitif yüklü olduğu, buna karşılık  $\text{pH} > 5,81$  koşullarında ise negatif yüzey yükü taşıdığı anlaşılmaktadır.

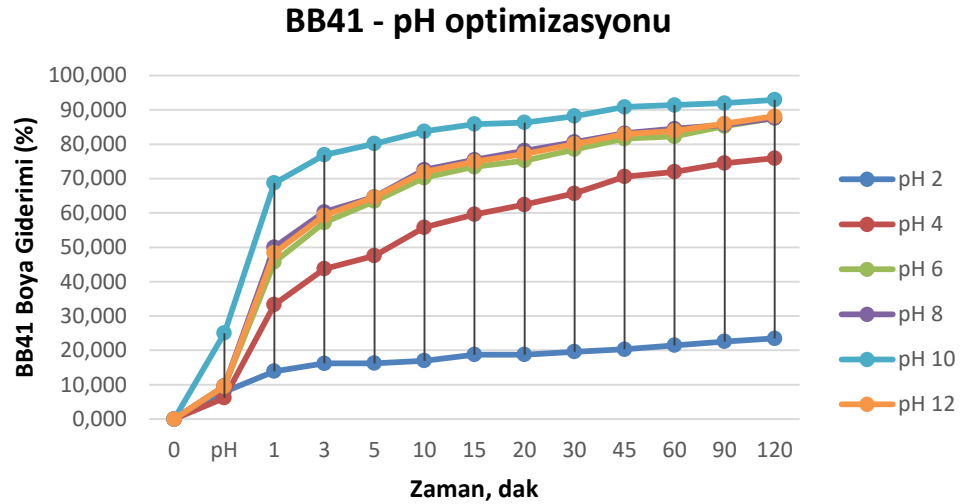
### 4.3. Adsorpsiyona Etkili Parametreler

#### 4.3.1. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Temas Süresi ve pH Etkisi

Adsorpsiyon, atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntem olup, bu sürecin verimliliği adsorbent ile kirletici madde (adsorbat) arasındaki etkileşim süresine doğrudan bağlıdır. Temas süresi, hem adsorpsiyon hızını hem de sistemin dengeye ulaştığı zamanı belirleyen kritik bir parametredir. Genellikle, adsorpsiyon süreci iki aşamalı bir kinetik davranış sergiler: İlk aşamada hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşirken, bunu takip eden ikinci aşamada süreç yavaşlar ve denge durumuna ulaşılır. Bu durum, adsorbent yüzeyinde başlangıçta daha fazla sayıda aktif bölgenin mevcut olmasına bağlanmaktadır (Charmas vd., 2023; Abbas, 2020).

Öte yandan, çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen bir diğer önemli parametredir. pH, hem adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonlaşma durumunu hem de boya moleküllerinin iyonik yapısını etkileyerek sistemdeki elektrostatik etkileşimleri şekillendirir. Adsorbentın yüzey yükü, pH değişimine bağlı olarak pozitif ya da negatif hale gelebilir ve bu durum, adsorbatla olan etkileşim kapasitesini doğrudan etkiler. Literatürde, özellikle katyonik veya anyonik karakterdeki boyar maddelerin adsorpsiyonunun, pH koşullarına son derece duyarlı olduğu ve adsorbent yüzey özellikleriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir (Aladeokin ve Fletcher, 2024).

Bu çalışmada, temas süresinin BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti ile giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel koşullar, başlangıç boya konsantrasyonu  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorbent miktarı  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , sıcaklık  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , karıştırma hızı  $150 \text{ rpm}$  ve partikül boyutu  $180\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreci  $120$  dakika boyunca izlenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sunulmuştur.



**Şekil 4. 4.** Farklı pH değerlerinde BB41 giderim veriminin temas ile değişimi ( $C_0$ :  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m$ :  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T$ :  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $KH$ :  $150 \text{ rpm}$ ,  $d$ :  $500 \text{ }\mu\text{m}$ )

Şekil 5.3'te gösterildiği üzere, BB41 boyar maddesinin KM ile adsorpsiyonu pH'ya bağlı olarak belirgin değişiklik göstermiştir. En yüksek giderim %91,2 ile pH 10'da elde edilirken; pH 12 ve pH 8'de ise sırasıyla %88,9 ve %86,5 oranlarında yüksek giderim gözlenmiştir. Buna karşın, pH 2'de giderim oranı yalnızca %17 düzeyindedir.

Bu farklılık, KM'nin  $pH_{pzc}$  değeri olan 5,81 ile açıklanabilir.  $pH$  5,81'in üzerinde KM yüzeyi negatif yük kazanmakta ve pozitif yüklü BB41 molekülleriyle güçlü elektrostatik çekim etkileşimleri kurmaktadır. Bu durum,  $pH$  6–12 aralığında yüksek adsorpsiyon veriminin gözlenmesinin temel nedenidir.

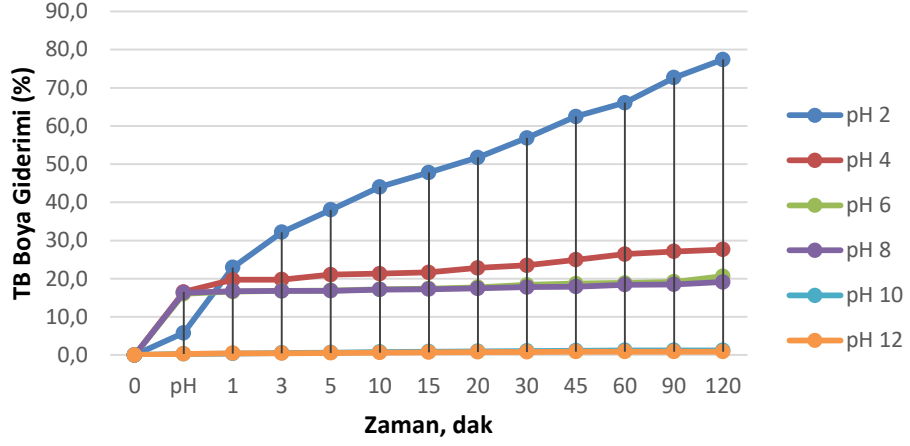
Öte yandan,  $pH$  5,81'in altında KM yüzeyi pozitif yüklü hale gelir ve çözeltideki  $H^+$  iyonlarının varlığı, BB41'in adsorpsiyonunu sınırlandıran elektrostatik itmeler ve yüzey alanı için rekabete neden olur. Bu mekanizma, literatürde de (Pushpa vd., 2019; Demirtaş vd., 2022; Yamini vd., 2018; Ashrafi vd., 2016)  $pH_{pzc}$  ile boyanın iyonik yapısı arasındaki etkileşim temelinde açıklanmıştır.

$pH_{pzc}$  değerinin altındaki  $pH$  koşullarında adsorbent yüzeyi pozitif yük taşır ve bu durum, pozitif yüklü katyonik BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonunu elektrostatik itmeler nedeniyle sınırlar. Buna karşılık,  $pH_{pzc}$ 'nin üzerindeki  $pH$  değerlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve pozitif boya iyonlarıyla elektrostatik çekim kuvvetleri devreye girerek adsorpsiyon kapasitesini artırır (İleri, 2019). Ayrıca düşük  $pH$ 'ta bulunan  $H^+$  iyonları, adsorbent yüzeyindeki uygun bağlanma bölgelerine erişimi engellerken;  $pH$  yükseldikçe bu iyonların azalması, boya katyonlarının yüzeye daha kolay bağlanmasını sağlar ve adsorpsiyon kapasitesi artar.

Dolayısıyla,  $pH$ 'ın doğru şekilde ayarlanması, adsorpsiyon verimliliğinin optimize edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Zamanla değişim incelendiğinde, özellikle ilk 5 dakikada hızlı bir artış gözlemlenmiş ve 30. dakikadan sonra artış daha yavaşlayarak 90–120. dakikalarda dengeye ulaşılmıştır. Bu, adsorpsiyon sürecinin başlangıçta dış yüzeyde gerçekleştiğini, zamanla iç gözeneklere difüzyonla ilerlediğini göstermektedir.

### TB - pH optimizasyonu



**Şekil 4. 5.** Farklı pH değerlerinde TB giderim veriminin temas ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg  $L^{-1}$ ,  $m$ : 0,1 g  $L^{-1}$ ,  $T$ : 25 °C,  $KH$ : 150 rpm,  $d$ : 500  $\mu m$ )

Şekil 5.4'e göre, TB boyar maddesinin KM ile adsorpsiyonu pH 2'de %78,5 ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Ancak pH 4 ve üzerindeki ortamlarda giderim oranı %20'nin altına düşmüş; pH 12'de ise adsorpsiyon neredeyse tamamen inhibe olmuştur. Bu sonuç, TB'nin anyonik yapısı ile KM'nin  $pH_{pzc}$  (5,81) değeri arasındaki elektrostatik etkileşimlerle açıklanabilir.  $pH_{pzc}$ 'nin altında kalan pH değerlerinde, KM yüzeyi pozitif yük taşımakta ve bu durum, negatif yüklü TB molekülleri ile güçlü elektrostatik çekim kuvvetlerinin oluşmasına neden olarak adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Buna karşılık,  $pH_{pzc}$ 'nin üzerindeki pH koşullarında KM yüzeyi negatif yüke sahip hale gelir ve bu durumda TB boyası ile arasında elektrostatik itmeler ortaya çıkar. Bu itici kuvvetler, adsorpsiyon veriminde belirgin bir azalmaya yol açmaktadır. Ayrıca yüksek pH koşullarında ortamda artan  $OH^-$  iyonları, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelere erişimde TB ile rekabete girerek adsorpsiyon kapasitesinin daha da düşmesine neden olmaktadır.

Sonuç olarak, KM ile TB boyasının etkin adsorpsiyonu, pH'ın doğru ayarlanmasına doğrudan bağlı olup, asidik koşullar bu süreçte avantaj sağlamaktadır.

Zamanın etkisi açısından, TB için adsorpsiyon süreci daha yavaş seyretmiş ve maksimum verime ancak 120. dakikada ulaşılmıştır. Özellikle pH 2'de difüzyon

kontrollü bir süreç izlenmiş, başlangıçtaki hızlı artış yerine kademeli bir artış gözlemlenmiştir.

#### **4.3.2. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Adsorbent Partikül Boyutunun Etkisi**

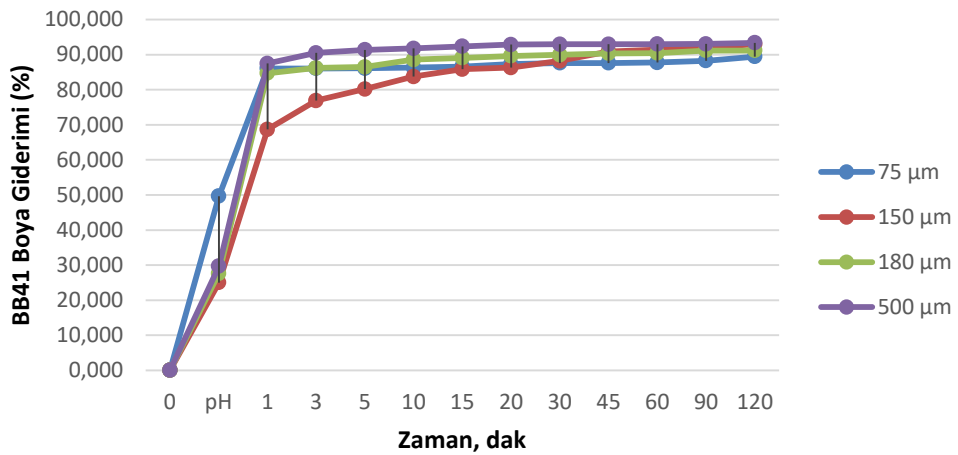
Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentin yüzey özelliklerine dayalı bir süreç olup, partikül boyutunun küçülmesiyle özgül yüzey alanının artması, daha çok aktif bölge elde edilmesini ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesini sağlamaktadır. Chen vd., (2024) çalışmasında, partikül boyutunun küçülmesinin malzemenin adsorpsiyon performansını artırdığı gösterilmiştir. Benzer biçimde, Nandiyanto vd., (2021) ve Matsui vd., (2014) çalışmalarında, küçük partiküllerin artan fonksiyonel grup sayısı ve geniş dış yüzey alanıyla daha etkili adsorpsiyon sağladığı vurgulanmıştır. Ayrıca, Nasrullah vd., (2016) daha büyük partikül boyutunun, adsorbentin toplam yüzey alanını düşürerek adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya yol açtığını belirtmektedir. Bu çalışmada KM adsorbentinin farklı partikül boyutlarının BB41 ve TB boyar maddelerinin giderimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Deneysel parametreler sabit tutulmuş ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>,  $m$ : 0,1 g L<sup>-1</sup>,  $T$ : 25 °C,  $KH$ : 150 rpm), BB41 için pH 10, TB için pH 2 olacak şekilde belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreci 120 dakika boyunca izlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sunulmuştur.

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, pH 10 koşullarında BB41’in KM üzerine adsorpsiyonu tüm fraksiyonlarda yüksek kalmış; en yüksek giderim %93,39 ile 500 µm fraksiyonunda elde edilmiştir. BB41’in katyonik yapısı ve KM yüzeyinin  $pH_{pzc} \approx 5,81$ ’in üzerindeki pH’larda negatif yük taşıması, elektrostatik çekimlerin baskın olmasına ve fraksiyonlar arasında yalnızca sınırlı farklar oluşmasına yol açmıştır. Kinetik değerlendirme, sürecin sözde-ikinci derece kinetik modele uyduğunu ve ilk evrede dış-film difüzyonunun belirleyici olduğunu göstermektedir; bu nedenle daha küçük partiküllerin artan özgül yüzey alanı, verimi anlamlı biçimde yükseltmemiştir. Ayrıca, ince fraksiyonlarda ortaya çıkabilen aglomerasyonun ve hidrodinamik/film-difüzyon dirençlerindeki artışın etkin yüzey alanını azaltarak olası kazancı sınırladığı değerlendirilmektedir. Parçacık boyutu, özgül yüzey alanı ile dış-film ve intrapartiküler difüzyon dirençleri arasındaki dengeyi belirlediğinden birçok sistemde optimum bir boyut rapor edilmiştir (Carta ve Ubiera, 2003). Boyut küçüldükçe özgül yüzey alanı artsa da, ince fraksiyonların aglomere olma eğilimi ve artan hidrodinamik/film-difüzyon dirençleri etkin yüzey alanını azaltabilir; bu taşıma sınırlamaları literatürde de

gösterilmiştir (Carta ve Ubiera, 2003). Öte yandan, pek çok çalışmada partikül boyutunun küçülmesi adsorpsiyonu hızlandırıp artırabilmektedir (Gupta vd., 2016; Musthofa vd., 2023; Silva vd., 2023; Wong vd., 2007). Bu çerçevede, 500 µm fraksiyonunda gözlenen en yüksek giderimin, yüzey alanı–kütle transferi dengesinin bir yansıması olduğu değerlendirilmektedir (Carta ve Ubiera, 2003).

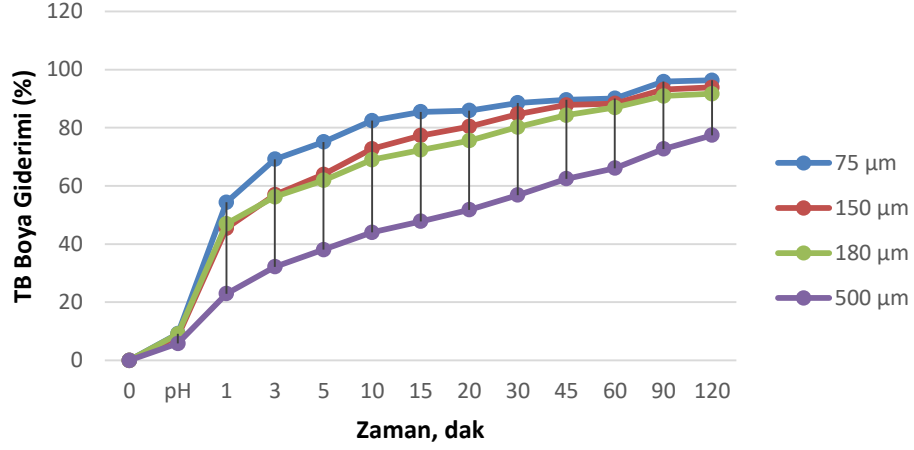
Şekil 4.7’de göre, TB boyasının adsorpsiyonunda ise partikül boyutunun etkisi çok daha belirgindir. En yüksek giderim verimi %96,31 ile 75 µm partikül boyutunda gerçekleşmiştir. Bu değeri %93,87 ile 150 µm, %91,69 ile 180 µm ve %77,42 ile 500 µm boyutundaki adsorbentler takip etmiştir. TB boyası düşük pH’da KM yüzeyinin pozitif yük taşıması sayesinde elektrostatik olarak adsorplanabilirken, partikül boyutu büyüdükçe aktif yüzey alanı azaldığı için verimlilik düşmüştür. Özellikle 500 µm partikül boyutunda verimliliğin belirgin şekilde azalması, büyük partiküllerdeki iç difüzyon sınırlamalarının TB moleküllerinin yüzeye etkileşimini zorlaştırdığını göstermektedir.

#### BB41 - Adsorbent partikül boyutu optimizasyonu



Şekil 4. 6. BB41 giderim veriminin adsorbent partikül boyutu ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg  $L^{-1}$ ,  $m$ : 0,1 g  $L^{-1}$ ,  $T$ : 25 °C,  $KH$ : 150 rpm,  $pH$ : 10)

### TB - Adsorbent partikül boyutu optimizasyonu



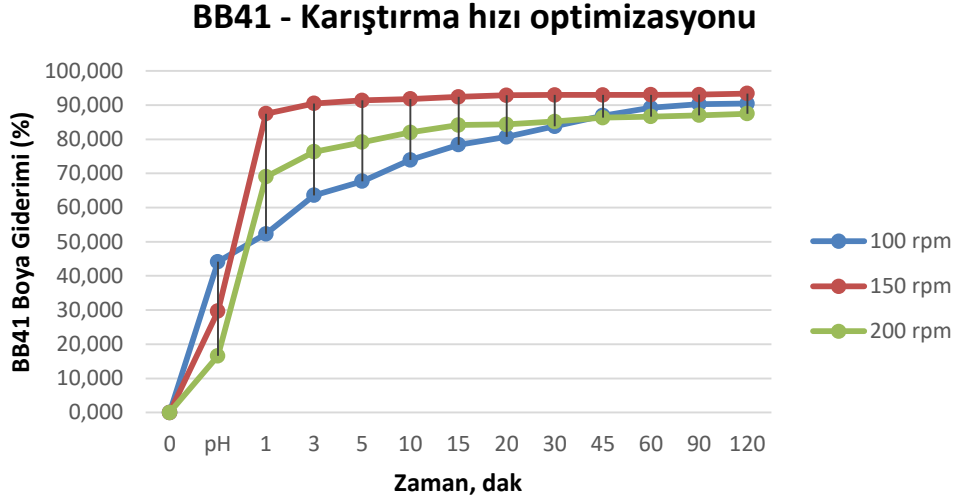
Şekil 4. 7. TB giderim veriminin adsorbent partikül boyutu ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, KH: 150 rpm, pH: 2)

#### 4.3.3. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Karıştırma Hızının Etkisi

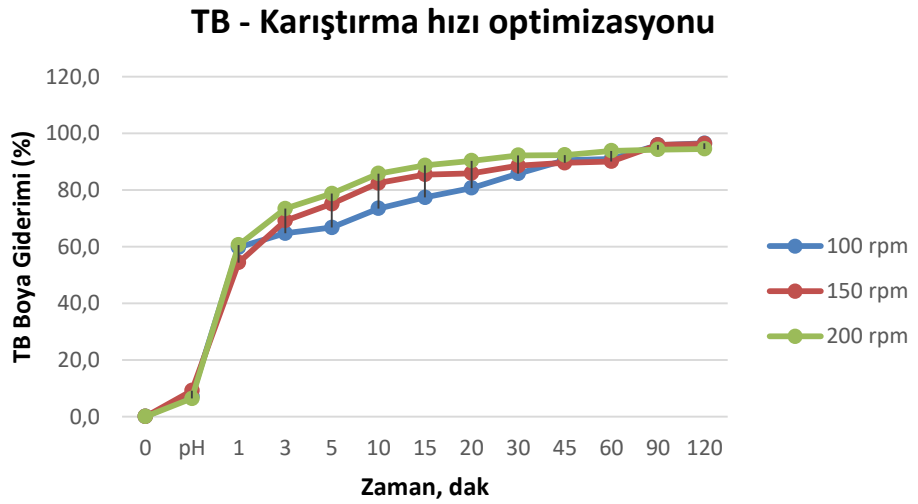
Karıştırma hızı, adsorpsiyon sürecinde hem adsorbent-adsorbat etkileşiminin verimliliğini hem de kütle transfer mekanizmasını doğrudan belirleyen kritik bir parametredir (Al-Ghouti vd., 2009). Düşük karıştırma hızları, partiküllerin çökmesine yol açarak sistemde temas süresini azaltır ve bu durum adsorpsiyon etkinliğinde düşüşe neden olur (Maurya vd., 2014). Yeterli düzeyde karıştırma, partiküllerin askıda kalmasını sağlayarak sorbent yüzeyine ulaşan adsorbat miktarını artırır; böylece, partikülleri çevreleyen sıvı film tabakasının kalınlığının azalması ve dış film transfer katsayısının artması gözlemlenir (Al-Ghouti vd., 2009). Bununla birlikte, çok yüksek karıştırma hızları çözeltide aşırı türbülansa yol açabilir; bu durum, sistem homojenliğini bozarak adsorbent yüzeyine yönelen boyar madde miktarında azalma şeklinde kendini gösterir (Shahawy vd., 2021). Bu açıdan, optimal karıştırma hızının belirlenmesi, hem kütle transferi hem de adsorpsiyon verimliliği açısından önem taşımaktadır (Maurya vd., 2014).

Bu çalışmada, karıştırma hızının BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti ile giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel koşullar; başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg L<sup>-1</sup>, adsorbent dozu 0,1 g L<sup>-1</sup>, sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiş; BB41 için partikül boyutu 500 µm ve pH 10, TB için ise partikül boyutu 75 µm ve pH 2 olacak şekilde sabitlenmiştir. Karıştırma hızı parametresi üç farklı düzeyde

(100, 150 ve 200 rpm) test edilmiş ve adsorpsiyon süreci 120 dakikaya kadar takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da sunulmuştur.



Şekil 4. 8. BB41 giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, d: 500 µm, pH: 10)



Şekil 4. 9. TB giderim veriminin karıştırma hızı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, d: 75 µm, pH: 2)

BB41 boyar maddesi için karıştırma hızının 150 rpm’de en yüksek giderim verimine (%93,39) ulaştığı gözlemlenmiştir. 100 rpm’de giderim verimi %90,44 iken, 200 rpm’de bu oran %87,47’ye düşmüştür. Bu durum, yüksek karıştırma hızlarında sistemde oluşan türbülansın homojenliği bozarak adsorpsiyon bölgelerine ulaşımı

kısıtladığını göstermektedir. Benzer şekilde, TB boyar maddesi için en yüksek giderim verimi %96,45 ile 100 rpm'de elde edilmiştir. 150 rpm ve 200 rpm'de ise giderim verimi sırasıyla %96,31 ve %94,51 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, her iki boyar madde açısından da optimum karıştırma hızının adsorpsiyon etkinliği üzerinde belirleyici olduğunu ve aşırı karıştırmanın negatif etkiler yaratabileceğini ortaya koymaktadır. Literatürde benzer biçimde, optimum karıştırma hızının aşılması durumunda ek faydanın sınırlı kaldığı ve giderim veriminde düşüşlerin görülebildiği bildirilmiştir (Priddy ve Hanley, 2003; Allen vd., 2005; Lambrecht vd., 2015).

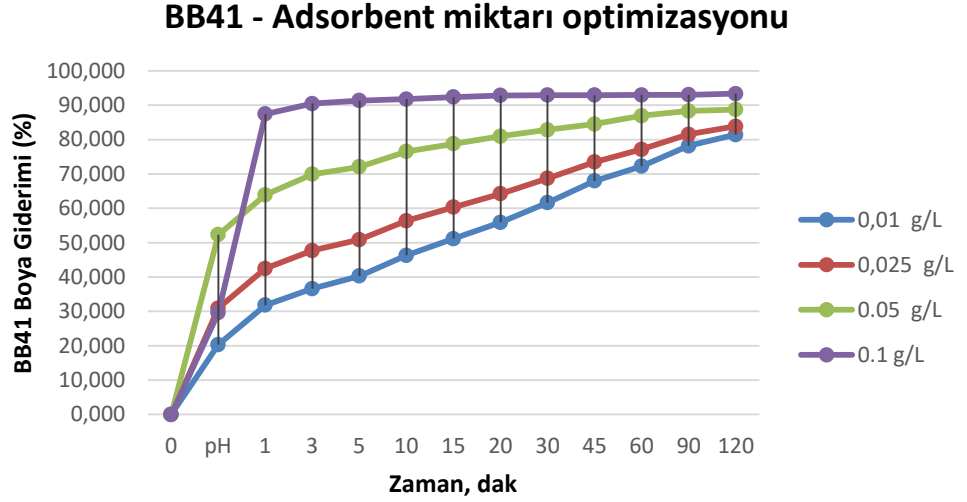
Sonuç olarak, KM adsorbentinin BB41 ve TB boyar maddeleriyle gerçekleştirdiği adsorpsiyon prosesinde, karıştırma hızının optimizasyonu süreç verimliliği açısından kritik bir faktördür. Her iki boyar madde için de deneysel veriler, orta düzeyde karıştırmanın (100–150 rpm aralığında) daha yüksek giderim verimi sağladığını ortaya koymuştur.

#### **4.3.4. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Adsorbent Miktarının Etkisi**

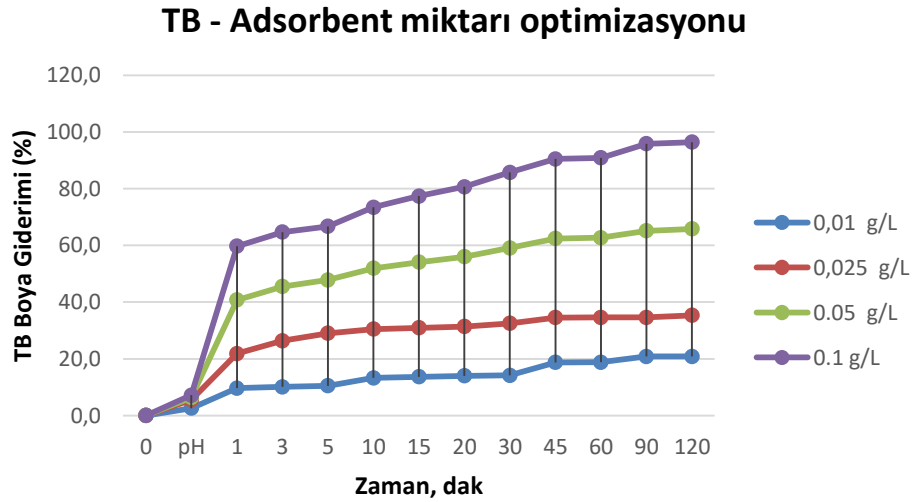
Adsorbent miktarı, sabit bir kirletici konsantrasyonu altında sistemin toplam adsorpsiyon kapasitesini belirleyen temel parametrelerden biridir (Hu vd., 2014, Wang vd., 2009). Bu parametre, adsorbent yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sayısını artırarak sorbent-sorbat oranını ve dolayısıyla sistemin verimliliğini optimize eder (Moşoarcă vd., 2021). Yapılan çalışmalar, başlangıçta artan adsorbent miktarının daha fazla aktif bölge sağlayıp boyar madde giderimini yükselttiğini göstermiştir (Hu vd., 2014, Wang vd., 2009). Ancak, adsorbent miktarındaki sürekli artış, aktif bölge örtüşmesine ve/veya agregasyona neden olarak, birim gram adsorbent başına düşen adsorbat miktarında azalmaya yol açabilir (Moşoarcă vd., 2020). Bu durum, optimal adsorbent dozunun belirlenmesinde dikkate alınması gereken kritik bir unsurdur.

Bu çalışmada, adsorbent miktarının BB41 ve TB boyar maddelerinin KM ile giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel koşullar; başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg L<sup>-1</sup>, sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı BB41 için 150 rpm ve TB için 100 rpm, partikül boyutu BB41 için 500 µm ve TB için 75 µm, çözeltinin pH değeri BB41 için 10 ve TB için 2 olacak şekilde sabitlenmiştir. Adsorbent miktarları 0,01 g L<sup>-1</sup>, 0,025 g L<sup>-1</sup>, 0,05 g L<sup>-1</sup> ve 0,1 g L<sup>-1</sup> olacak şekilde seçilmiş ve adsorpsiyon süreci

120 dakika boyunca izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4. 10. BB41 giderim veriminin adsorbent miktarı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10)



Şekil 4. 11. TB giderim veriminin adsorbent miktarı ile değişimi ( $C_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, KH: 100 rpm, d: 75 µm, pH: 2)

Şekiller incelendiğinde, adsorbent miktarının artırılmasıyla her iki boyar madde için de giderim veriminin anlamlı şekilde yükseldiği görülmektedir. BB41 boyası için giderim verimi, adsorbent miktarının 0,01 g L<sup>-1</sup>'den 0,1 g L<sup>-1</sup>'ye çıkarılmasıyla %81,42'den %93,39'a ulaşmıştır. TB boyasında ise benzer bir eğilim

gözlenmiş ve giderim verimi %20,84'ten %96,45'e kadar artmıştır. Bu durum, artan adsorbent miktarı ile sistemde daha fazla aktif adsorpsiyon bölgesi sunulması ve boya moleküllerinin bu bölgelerle daha etkin etkileşime girmesiyle açıklanabilir (Jawad ve Abdulhameed, 2020).

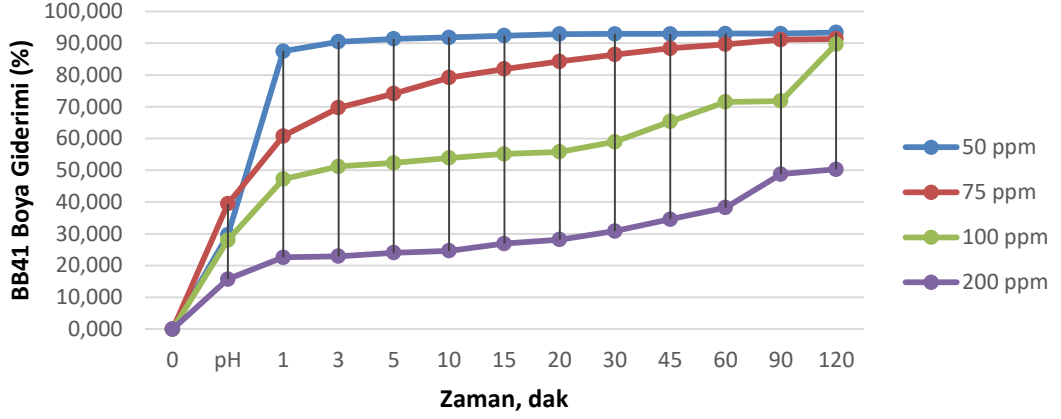
Ancak, literatürde de belirtildiği gibi (Moşoarcă vd., 2020), adsorbent miktarının aşırı artırılması durumunda, partiküller arasında meydana gelen aglomerasyonun toplam yüzey alanını azaltarak veya difüzyon yollarını uzatarak adsorpsiyon verimini sınırlayabileceği unutulmamalıdır. Bu bağlamda, 0,1 g L<sup>-1</sup> adsorbent dozunun her iki boyar madde için de optimum değer olarak değerlendirilebileceği söylenebilir. Böylece sistem hem yüksek giderim verimi hem de makul adsorbent kullanımıyla dengelenmiş olmaktadır.

#### **4.3.5. BB41 ve TB Boyar Maddeleri İçin Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi**

Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorpsiyon prosesi sırasında çözelti ile adsorbent arasındaki kütle transferini belirleyen kritik bir parametredir. Yüksek başlangıç konsantrasyonu, çözelti içerisinde adsorbat moleküllerinin yoğunluğunu artırarak, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelere ulaşan molekül sayısında artışa neden olur. Bu durum, sistemdeki merkezkaç etkisini güçlendirip, adsorbent-adsorbat etkileşiminin verimli gerçekleşmesine ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmasına katkıda bulunur. Tejada-Tovar vd., (2023) çalışmasında artan boya konsantrasyonunun, adsorpsiyon verimliliğini ve kinetik hızını pozitif yönde etkilediği raporlanırken, Hassan vd., (2021) benzer şekilde yüksek başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğini artırdığını göstermiştir. Bu nedenle, optimal adsorpsiyon performansı için başlangıç boya konsantrasyonunun dikkatlice ayarlanması gerekmektedir.

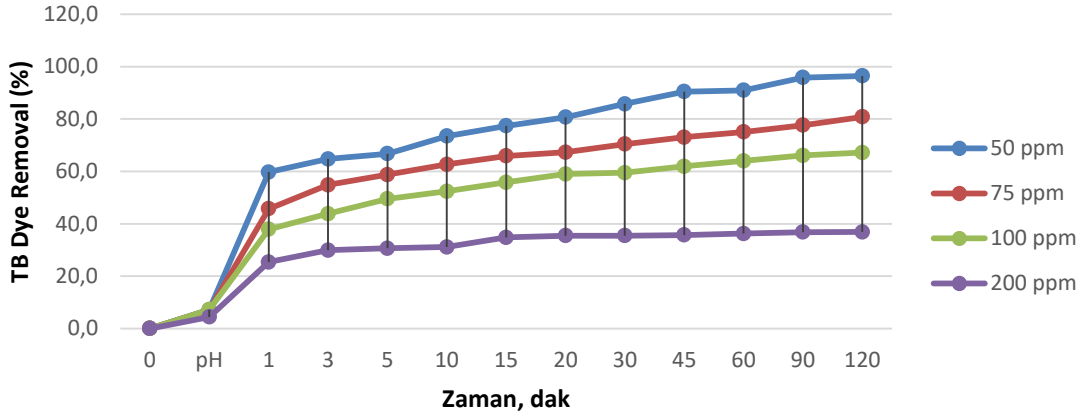
Bu çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonunun BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti ile giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar; 0,1 g L<sup>-1</sup> adsorbent miktarında, 25 °C sıcaklıkta, BB41 için 150 rpm ve TB için 100 rpm karıştırma hızında, sırasıyla 500 µm ve 75 µm partikül boyutlarında ve BB41 için pH 10, TB için pH 2 şartlarında yürütülmüştür. Adsorpsiyon süreci 120 dakika boyunca izlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.12 ve 4.13'de sunulmuştur.

### Başlangıç BB41 boya konsantrasyonu optimizasyonu



Şekil 4. 12. BB41 giderim veriminin başlangıç boya konsantrasyonu ile değişimi (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10)

### Başlangıç TB boya konsantrasyonu optimizasyonu



Şekil 4. 13. TB giderim veriminin başlangıç boya konsantrasyonu ile değişimi (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T: 25 °C, KH: 100 rpm, d: 75 µm, pH: 2)

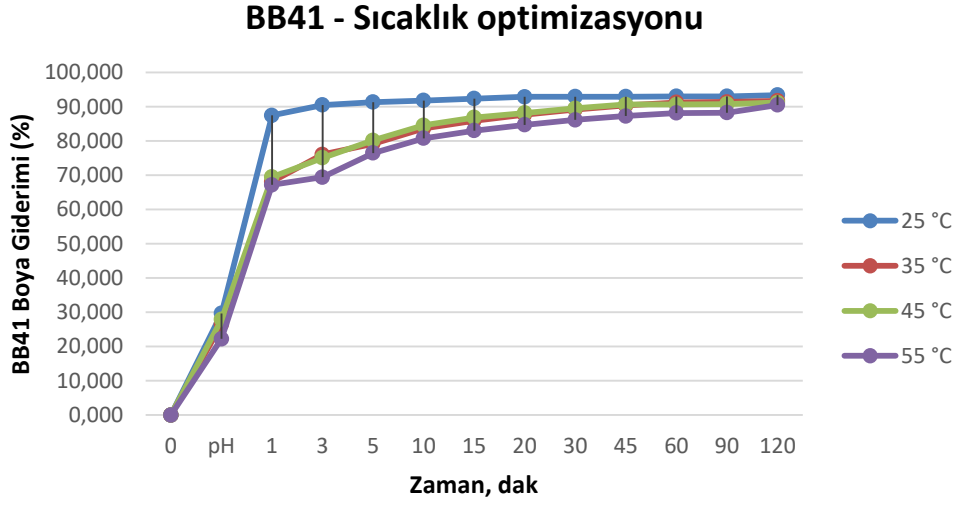
DeneySEL bulgular, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla giderim veriminin azaldığını ortaya koymuştur. BB41 için giderim verimi %93,39'dan (50 ppm) %50,30'a (200 ppm), TB için ise %96,45'ten (50 ppm) %36,86'ya (200 ppm) düşmüştür. Bu durum, adsorbent yüzeyindeki sınırlı sayıda aktif bölgenin daha yüksek boya konsantrasyonlarında hızla doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır (Katırcı vd., 2024). Düşük konsantrasyonlarda, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler boya iyonlarına göre fazlasıyla yeterli olduğundan adsorpsiyon hızı yüksektir ve verimlilik

artmaktadır. Fakat başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, adsorbent üzerindeki sınırlı bağlanma bölgeleri için daha fazla sayıda boya molekülü rekabet etmekte, bu da verim kaybına neden olmaktadır. Sonuç olarak, başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisi çift yönlü olup, optimum bir aralıkta maksimum verim sağlanabilirken, çok yüksek konsantrasyonlar sistemin kapasitesini aşarak giderim etkinliğini düşürebilmektedir.

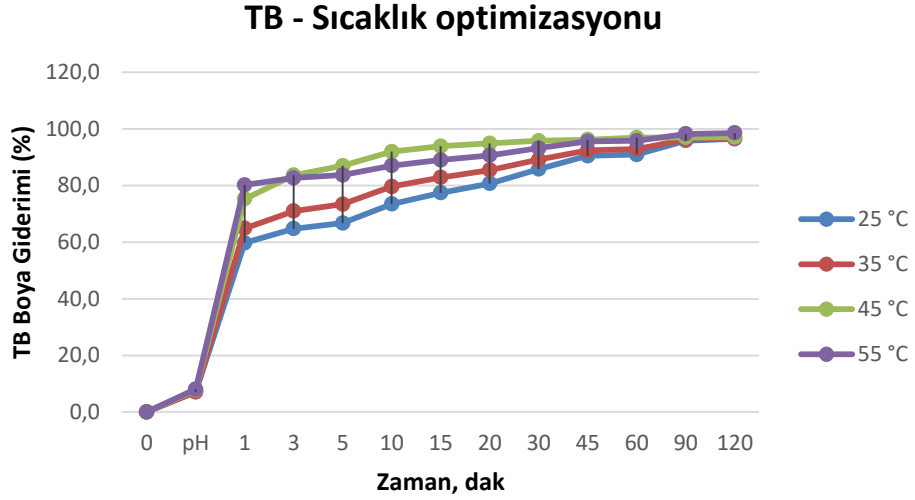
#### **4.3.6. BB41 ve TB Boyar Maddeleri için Sıcaklığın Etkisi**

Sıcaklık, adsorpsiyon süreçlerinin hem denge hem de hız davranışını belirleyen temel bir işletme değişkenidir. Çözeltinin viskozitesi ve difüzyon katsayılarını etkileyerek film ve gözenek içi kütle aktarım dirençlerini değiştirmesi, adsorbentin çözünürlüğünü ve hidrasyon durumunu modüle etmesiyle adsorbentin yüzey enerjisi ve aktif bölgelere erişilebilirliği üzerinde önemli etkiler yapar (Kumar ve Tamilarasan, 2013). Sıcaklık artışı, endotermik ya da ekzotermik nitelikteki adsorpsiyon mekanizmasına bağlı olarak denge kapasitesinde artışa veya azalışa yol açabilir. Ayrıca, Arrhenius davranışı kapsamında hız sabitlerini de değiştirebilir (Tran vd., 2022). Deneysel sıcaklık taramaları, van't Hoff yaklaşımıyla termodinamik parametreler ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) ile etkin difüzyon ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasına imkan tanıdığı için mekanizma hakkında detaylı ipuçları sunar (Mohammadkhani ve Aghaie, 2019; Tran vd., 2022). Bu nedenle, sıcaklık etkisinin sistematik olarak incelenmesi, adsorpsiyon veriminin optimizasyonu ve süreç tasarımı açısından kritik öneme sahiptir (Kumar ve Tamilarasan, 2013).

Bu çalışmada, sıcaklığın BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti ile giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş olup, başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg L<sup>-1</sup>, adsorbent miktarı 0,1 g L<sup>-1</sup>, karıştırma hızı BB41 için 150 rpm ve TB için 100 rpm, partikül boyutu BB41 için 500 µm ve TB için 75 µm, pH ise BB41 için 10 ve TB için 2 olarak sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon süreci 120 dakikalık zaman aralığında izlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de sunulmuştur.



Şekil 4. 14. BB41 giderim veriminin sıcak ile değişimi ( $C_0$ :50 mg L<sup>-1</sup>, m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, d: 500 µm, pH: 10)



Şekil 4. 15. TB giderim veriminin sıcak ile değişimi ( $C_0$ :50 mg L<sup>-1</sup>, m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 100 rpm, d: 75 µm, pH: 2)

DeneySEL bulgulara göre, TB boyar maddesi için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi belirgin şekilde yükselmiştir. 25 °C'de %96,45 olan giderim verimi, 55 °C'de %98,54'e ulaşmıştır. Bu artış, TB adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu düşündürmektedir. Yüksek sıcaklıklarda moleküler kinetik enerjinin artması, TB moleküllerinin adsorbent yüzeyine daha etkin taşınmasını ve bağlanmasını

kolaylaştırmış olabilir. Ayrıca, KM adsorbentinin aktif yüzey bölgeleriyle olan etkileşimin sıcaklıkla olumlu yönde desteklendiği de değerlendirilebilir.

Öte yandan, BB41 boyar maddesi için sıcaklığın artırılmasıyla adsorpsiyon veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Başlangıçta 25 °C’de %93,39 olarak ölçülen giderim verimi, 55 °C’de %90,51’e gerilemiştir. Bu durum, BB41 adsorpsiyonunun ekzotermik karakterde olduğunu ve sıcaklık artışının adsorbent–adsorbat etkileşimini olumsuz etkilediğini göstermektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte BB41 moleküllerinin adsorbent yüzeyine olan bağının zayıfladığı ve çözüldüğü adsorbent yüzeyine geçiş yerine geri difüzyonun arttığı düşünülmektedir.

Literatürde benzer eğilimler gözlemlenmiştir. Deng vd., (2016), bazı adsorbentlerin sıcaklık arttıkça daha az etkinlik gösterdiğini ve bu durumun ekzotermik adsorpsiyon süreçleriyle uyumlu olduğunu belirtmiştir. Gao vd., (2020) ise yüksek sıcaklıkların, doygun adsorpsiyon kapasitesini azalttığını, bu durumun gaz moleküllerinin aktivitesini etkilediğini ve kömürün gözenek yapısını değiştirdiğini ifade etmiştir. Ayrıca, Deniz (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Prunus amygdalus L. kaynaklı adsorbent üzerinde yapılan boya adsorpsiyonunda, sıcaklığın artmasıyla adsorbent üzerindeki aktif alanlarla boya molekülleri arasındaki bağların zayıfladığını ve adsorpsiyon veriminin azaldığını rapor etmiştir. Bu bulgular, sıcaklık parametresinin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki çift yönlü etkisini ortaya koymakta ve optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma KM adsorbentinin TB boyar maddesi için sıcaklık artışıyla daha verimli çalıştığını, BB41 için ise optimum adsorpsiyon sıcaklığının daha düşük sıcaklık aralığında olduğunu göstermiştir. Bu fark, boyar maddelerin moleküler yapılarından kaynaklı adsorpsiyon mekanizmalarının farklılık göstermesinden ileri gelmektedir.

#### **4.4. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon izoterm modelleri, kirletici maddelerin adsorbent yüzeyleriyle olan etkileşimlerinin anlaşılmasında temel bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu modeller, belirli bir sıcaklıkta denge koşullarında gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerini tanımlayarak, birim adsorbent başına tutulan kirletici miktarını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmeye olanak sağlar. Özellikle Langmuir ve

Freundlich izotermi, bu amaçla en sık başvuru alan modeller arasında yer almaktadır. Langmuir izotermi, homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyonu esas alırken; Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerini dikkate alır (Woo vd., 2021; Wang vd., 2023a,b; Ge vd., 2019).

Uygun izoterm modelinin seçimi, adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasında oldukça önemlidir. Özellikle çözeltinin pH değeri gibi kimyasal özellikleri, adsorbent yüzey fonksiyonel grupları ile etkileşimini doğrudan etkileyerek adsorpsiyon performansını önemli ölçüde değiştirebilir (Lin vd., 2021; Yu vd., 2022). Bunun yanı sıra sıcaklık da adsorpsiyon sürecinde belirleyici bir değişken olarak öne çıkmaktadır. Artan sıcaklık, çözelti içindeki moleküllerin kinetik enerjisini artırarak viskoziteyi azaltmakta ve böylece hem adsorpsiyon hızında artışa hem de adsorbent yüzey özelliklerinde değişime yol açmaktadır (Arif vd., 2023). Wang vd. (2023b) göre, izoterm modelleri adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimleri analiz etmekte önemli bir temel sunmaktadır. Ayrıca, düşük pH değerlerinde bazı adsorbentlerin bağlanma kapasitesinde artış gözlenmekte olup, bu durum genellikle yüzeyde meydana gelen protonasyon reaksiyonlarıyla açıklanmaktadır (Lin vd., 2021; Yu vd., 2022).

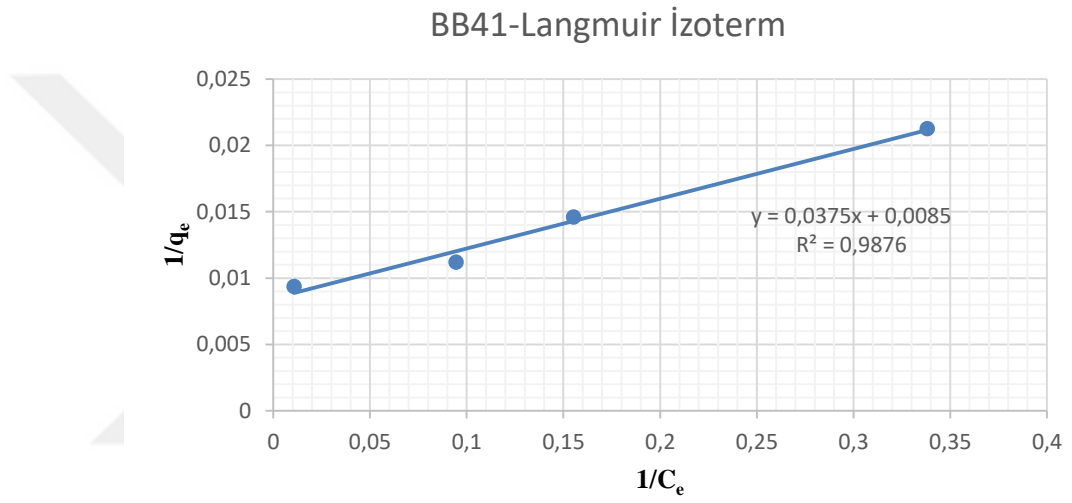
Özetle, adsorpsiyon izoterm modelleri, kirletici ve adsorbent arasındaki etkileşimi anlamak ve çevresel uygulamalara yönelik etkin sistemler tasarlamak açısından vazgeçilmezdir. Model seçiminde kirletici türü, çözeltinin fizikokimyasal özellikleri ve adsorbent yüzey karakteristikleri dikkate alınmalıdır. Bu bağlamda yapılan çalışmalar, çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması için optimize edilmiş ve etkili adsorpsiyon sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır (Woo vd., 2021; Wang vd., 2023b; Arif vd., 2023; Ge vd., 2019).

Bu çalışmada, elde edilen deneysel veriler üzerine en uygun izoterm modelini belirlemek amacıyla yaygın şekilde kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R modelleri değerlendirilmiştir. Her model için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak modelin uygunluğu ve güvenilirliği analiz edilmiştir.

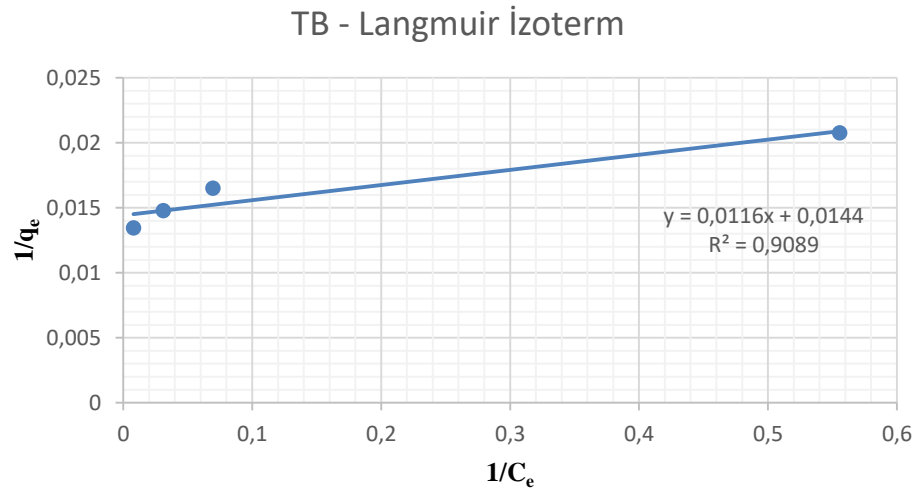
#### **4.4.1. Langmuir İzoterm Modeli**

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin adsorbent yüzeyinde enerjisel olarak homojen aktif bölgelerde gerçekleştiğini ve bu bölgelerde

monolayer) bir adsorpsiyon olduğunu varsaymaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Bu model çerçevesinde, BB41 ve TB boyar maddelerinin KM üzerindeki adsorpsiyon davranışı,  $1/C_e$ 'ye karşılık  $1/q_e$  değerlerinin grafiksel olarak çizilmesiyle analiz edilmiştir. Elde edilen doğrusal ilişki, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de sunulmuş olup, eğim ve kesim noktalarından Langmuir izoterm sabitleri olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) ve denge sabiti ( $K_L$ ) hesaplanmıştır. İlgili izoterm parametreleri Çizelge 4.1'te özetlenmiştir.



**Şekil 4. 16.** BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli (m: 0,1 g  $L^{-1}$ , T:25 °C, KH: 150 rpm, pH: 10)



**Şekil 4. 17.** BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli (m: 0,1 g  $L^{-1}$ , T:25 °C, KH: 100 rpm, pH: 2)

**Çizelge 4. 1.** BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

Parametreler	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$ (C <sub>0</sub> =10 mg L <sup>-1</sup> )	$R^2$
BB41	117,647	0,227	0,081	0,988
TB	69,444	1,241	0,016	0,909

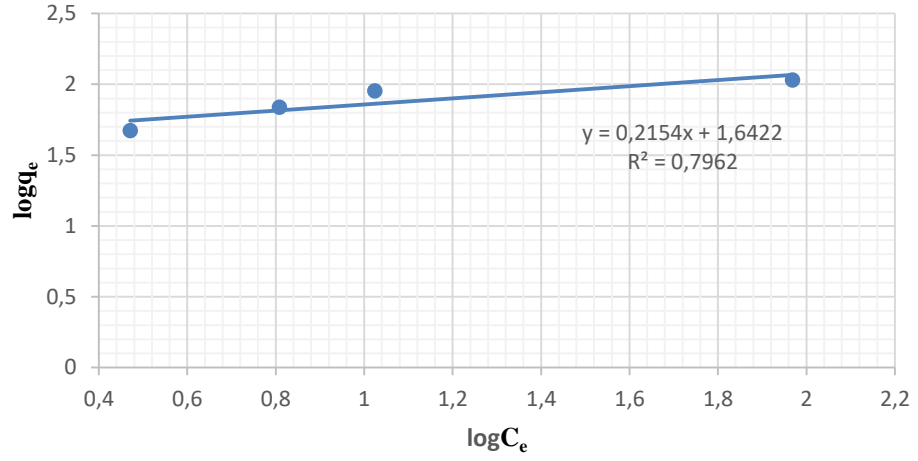
BB41 boyar maddesi için KM adsorbentine ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) 117,647 mg g<sup>-1</sup>, ( $K_L$ ) değeri 0,227 L·mg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Elde edilen  $R^2$  değeri 0,988 olup, modelin deneysel verilerle yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır. TB boyar maddesi için ise  $q_m$  69,444 mg g<sup>-1</sup>, ( $K_L$ ) 1,241 L·mg<sup>-1</sup> ve  $R^2$  0,909 olarak bulunmuştur. Her iki boya için de Langmuir modelinin boyutsuz sabiti olan  $R_L$  değeri sırasıyla BB41 için 0,081 ve TB için 0,016 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin  $0 < R_L < 1$  aralığında bulunması, adsorpsiyon sürecinin her iki sistemde de uygun (favorable) karakterde olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ve  $R_L$  değerleri, BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti üzerinde Langmuir izoterm modeline uygun olarak, yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon mekanizmasıyla tutulduğunu göstermektedir.

#### 4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

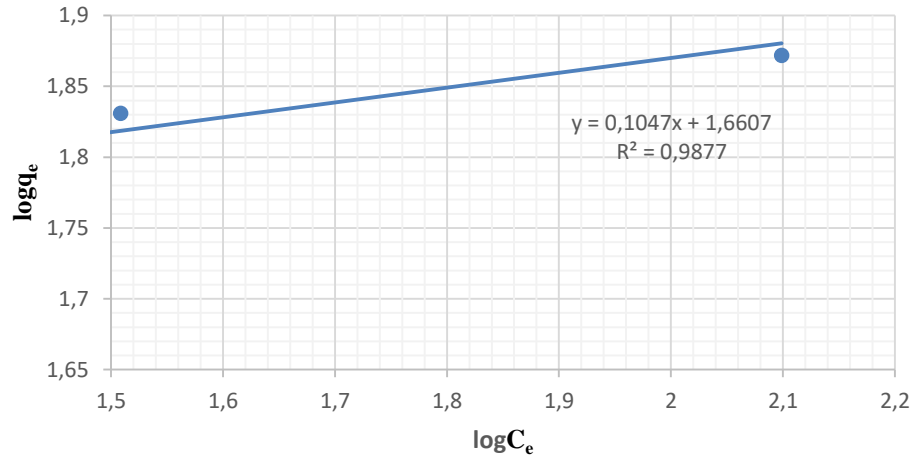
Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzey yapısına sahip adsorbentlerde gerçekleşen çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlamak amacıyla geliştirilmiş ampirik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyonun tersinir olduğunu, adsorpsiyon enerjilerinin adsorbent yüzeyi boyunca üstel dağıldığını ve yüzeydeki aktif bölgelerin farklı bağlanma kuvvetlerine sahip olabileceğini varsayar (Cao vd., 2021). Bu çalışmada BB41 ve TB boyar maddelerinin KM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich modeline uygunluğunu değerlendirmek üzere  $\log C_e$ 'ye karşılık  $\log q_e$  grafikleri çizilmiş ve elde edilen doğrusal ilişkiler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de sunulmuştur. Ayrıca grafiklerin eğim ve kesim noktalarından elde edilen Freundlich izoterm sabitleri olan  $K_F$  ve  $n$  değerleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

BB41-Freundlich İzoterm



Şekil 4. 18. BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T:25 °C, KH: 150 rpm, pH: 10)

TB - Freundlich İzoterm



Şekil 4. 19. TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T:25 °C, KH: 100 rpm, pH: 2)

**Çizelge 4. 2.** BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

Parametreler	$n$	$K_F$	$R^2$
<b>BB41</b>	0,609	1,642	<b>0,80</b>
<b>TB</b>	0,602	1,273	<b>0,99</b>

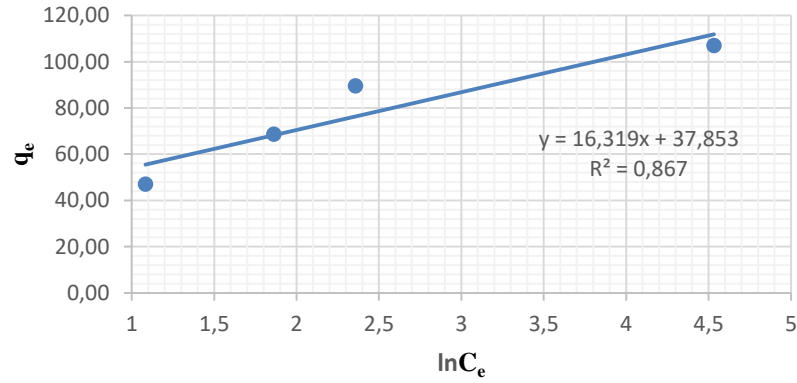
TB boyar maddesi için  $n$  değeri 0,602 ve  $K_F$  değeri 1,273 olarak belirlenmiş;  $R^2$  değeri ise 0,990 gibi oldukça yüksek bir uyum oranı göstermiştir. BB41 için ise  $n$  değeri 0,609,  $K_F$  değeri 1,642 ve  $R^2$  değeri 0,800 olarak bulunmuştur. Her iki boya için de  $0 < 1/n < 1$  aralığında elde edilen değerler, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygun olduğunu ve adsorbent yüzeyinin heterojen karakter taşıdığını göstermektedir.

Bununla birlikte,  $n$  değerlerinin 1'den küçük olması, adsorpsiyon sürecinin kimyasal adsorpsiyon karakteri taşıdığını düşündürmektedir (Mehralian, 2019). Özellikle TB için elde edilen yüksek  $R^2$  değeri, bu modelin TB adsorpsiyonuna oldukça iyi uyduğunu göstermektedir. Bu bulgular, KM adsorbentinin farklı yüzey bölgelerinde farklı bağlanma enerjilerine sahip çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasıyla boyar maddeleri uzaklaştırabildiğini ortaya koymaktadır.

#### 4.4.3. Temkin İzoterm Modeli

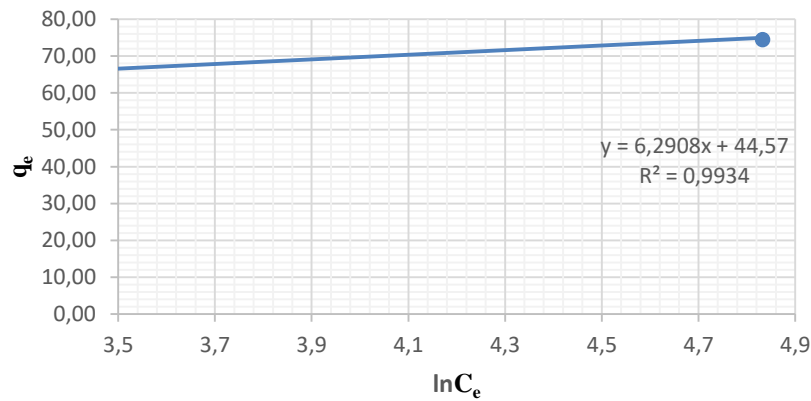
Temkin izoterm modeli, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini dikkate alarak geliştirilmiştir. Bu model, özellikle düşük yüzey örtülülüğü durumlarında, adsorpsiyon ısısının tüm yüzey boyunca sabit olmadığını; bunun yerine adsorpsiyon enerjisinin lineer olarak azaldığını varsayar (Chun vd., 2005). Bu bağlamda, BB41 ve TB boyar maddelerinin KM üzerindeki adsorpsiyon sürecine Temkin izoterm modeli uygulanmış,  $\ln C_e$ 'ye karşı  $q_e$  değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrusal ilişki Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Ayrıca grafikteki doğrunun eğim ve y-eksenini kesim noktası kullanılarak Temkin izoterm sabitleri olan  $K_T$  ( $L g^{-1}$ ) ve  $b$  ( $J mol^{-1}$ ) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

BB41 - Temkin İzoterm



Şekil 4. 20. BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T:25 °C, KH: 150 rpm, pH: 10)

TB - Temkin İzoterm



Şekil 4. 21. TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T:25 °C, KH: 100 rpm, pH: 2)

Çizelge 4. 3. BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

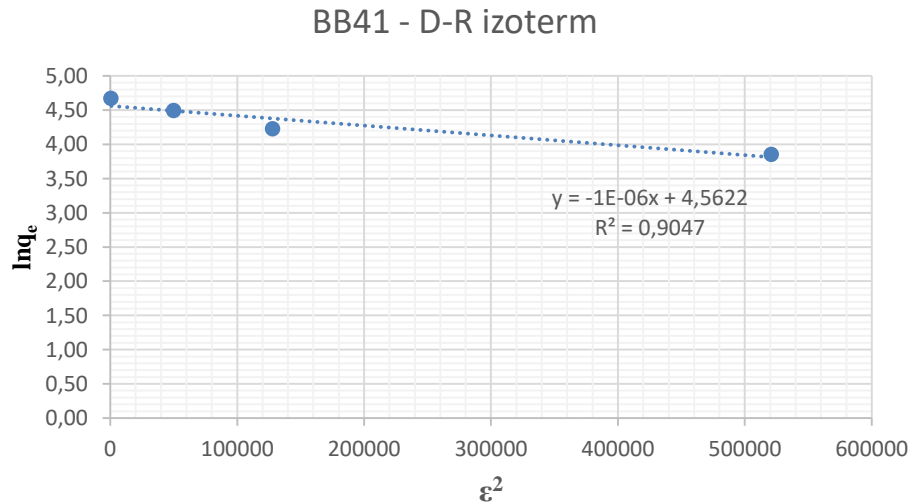
Parametreler	$b$	$K_T$ (L g <sup>-1</sup> )	$R^2$
BB41	151,821	10,171	0,87
TB	393,841	1193,863	0,99

TB için hesaplanan  $b$  değeri 393,841 J mol<sup>-1</sup> (0,3938 kJ mol<sup>-1</sup>),  $K_T$  değeri ise 1193,863 L g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. BB41 için ise  $b$  değeri 151,821 J mol<sup>-1</sup> (0,1518 kJ mol<sup>-1</sup>) ve  $K_T$  değeri 10,171 L g<sup>-1</sup>'dir. Bu değerler, adsorpsiyon ısısının pozitif olduğunu ve dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin ekzotermik karakter taşıdığını ortaya koymaktadır.

Ayrıca her iki boya için elde edilen b değerlerinin  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'nin altında olması, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.  $R^2$  korelasyon katsayısı TB için 0,990 ile oldukça yüksek bulunurken, BB41 için bu değer 0,87'dir. Bu bulgular, Temkin modelinin özellikle TB boyar maddesinin KM üzerine adsorpsiyon sürecini açıklamada güçlü bir uyum sergilediğini göstermektedir.

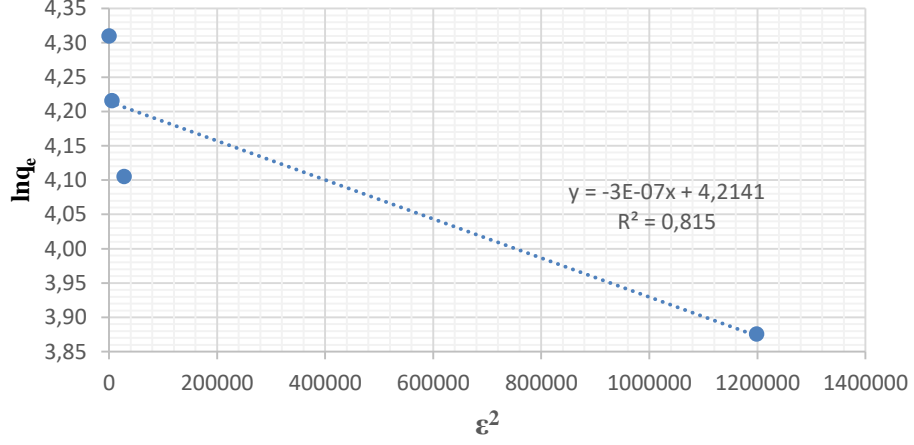
#### 4.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

Adsorpsiyon süreçlerinin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan D-R izoterm modeli, bu çalışmada BB41 ve TB boyar maddelerinin KM üzerine adsorpsiyonunun değerlendirilmesinde uygulanmıştır. Modelleme kapsamında, teorik olarak porların dolumunu tanımlayan D-R izotermi, denge konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan Polanyi potansiyelinin karesi ( $\epsilon^2$ ) ile adsorplanan miktarın doğal logaritması ( $\ln q_e$ ) arasındaki ilişkiyi kullanır. Bu kapsamda, BB41 ve TB boyar maddeleri için  $\ln q_e$ 'ye karşılık  $\epsilon^2$  değerleri grafiklenmiş ve elde edilen doğrusal regresyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de sunulmuştur. Ayrıca grafiklerden elde edilen eğim ve y-kesişim noktaları kullanılarak, izoterm sabitlerinden adsorpsiyon enerji sabiti ( $\beta$ ), ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{\max}$ ) hesaplanmıştır; ilgili parametreler Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4. 22. BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda D-R izoterm modeli (m:  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , T:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , KH: 150 rpm, pH: 10)

### TB - Dubinin-Radushkevich Isotherm (D-R)



Şekil 4. 23. TB'in KM üzerine adsorpsiyonunda D-R izoterm modeli (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, T:25 °C, KH: 100 rpm, pH: 2)

Çizelge 4. 4. BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda D-R izoterm sabitleri

Parametreler	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
BB41	95,794	0,707	0,900
TB	67,633	1,291	0,820

Hesaplanan E değerleri BB41 için 0,707 kJ mol<sup>-1</sup> ve TB için 1,291 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu değerlerin 8 kJ mol<sup>-1</sup> eşliğinin altında olması, adsorpsiyonun baskın olarak fiziksel etkileşimlere dayandığını göstermektedir (Puccia ve Avena, 2021).

Ayrıca  $q_{max}$  değeri BB41 için 95,790 mg g<sup>-1</sup> ve TB için 67,630 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. R<sup>2</sup> değerlerinin BB41 için 0,900 ve TB için 0,820 olması, modelin her iki boyar madde için de uygun düzeyde bir uyum sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, diğer izoterm modellerine kıyasla D-R izotermine TB için daha düşük korelasyon katsayısına sahip olması, bu modelin özellikle BB41 adsorpsiyonuna daha uygun olduğunu düşündürmektedir.

#### 4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon süreçlerinde reaksiyon hızlarını, mekanizmaları ve hız belirleyici adımları anlamak; sistemin davranışını öngörmek, verimliliğini değerlendirmek ve ileri düzeyde proses tasarımı gerçekleştirmek açısından adsorpsiyon kinetiği büyük önem taşımaktadır (Guo ve Wang, 2024; Pellegrini ve Celis, 2024). Kinetik analizler,

adsorpsiyonun yalnızca ne kadar gerçekleştiğini değil, aynı zamanda ne kadar sürede ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini de ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada, KM biyosorbenti kullanılarak BB41 ve TB boyar maddelerinin giderimine yönelik yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, üç farklı kinetik model ile değerlendirilmiştir. Bu modeller:

- Söзде birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first-order),
- Söзде ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second-order),
- İntrapartikül (partikül içi) difüzyon modeli (Weber–Morris modeli),

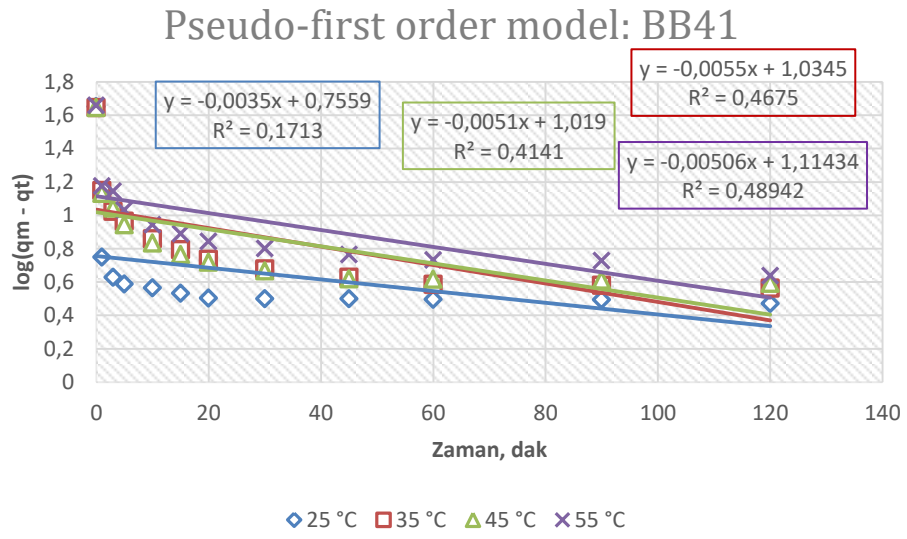
şeklindedir.

Bu modeller aracılığıyla adsorpsiyon hızlarının hangi mekanizmalara dayandığı, adsorpsiyon kapasitesinin ne ölçüde tahmin edilebildiği, sistemin difüzyon kontrolünde olup olmadığı ve kimyasal etkileşimlerin sürece ne düzeyde katkı sağladığı gibi bilgiler elde edilmiştir. Deneysel veriler grafiksel olarak analiz edilmiş, modellerin parametreleri doğrusal regresyon yöntemi ile belirlenmiş ve uyum dereceleri korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri ile karşılaştırılmıştır.

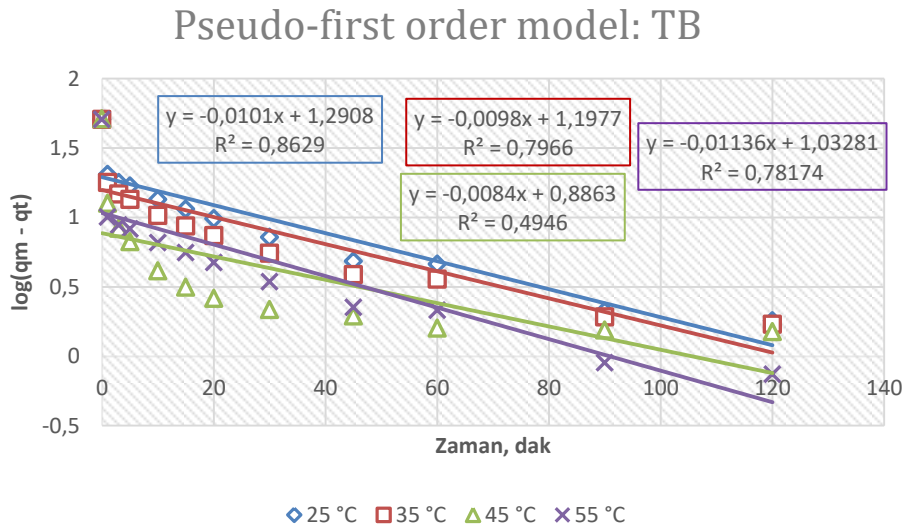
#### **4.5.1. Söзде-Birinci Derece Kinetik Modeli**

Söзде-birinci derece kinetik model, adsorpsiyon sürecinde adsorbent yüzeyine bağlanan adsorbat miktarının zamanla değişimini açıklamak amacıyla sıklıkla kullanılan kinetik modellerden biridir (Singh vd., 2020). Bu model, adsorpsiyon hızının, doymuş olmayan yüzeylerdeki boş aktif bölgelerin sayısına bağlı olduğunu varsayar. BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti üzerine adsorpsiyonu sırasında elde edilen kinetik veriler bu modele göre değerlendirilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda (25–55 °C) yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak,  $\log(q_e - q_t)$  değerlerine karşılık zaman (t) grafikleri çizilmiş ve grafiksel olarak modellenmiştir (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25). Grafiklerden elde edilen doğruların eğimi ve y-eksenini kestiği noktalar yardımıyla adsorpsiyon hız sabiti ( $k_1$ ) ve hesaplanan denge kapasitesi ( $q_e$ , hesaplanan) belirlenmiş ve bu parametreler Çizelge 4.5’de sunulmuştur.



**Şekil 4. 24.** BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik modeli  
(m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 25.** TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik modeli  
(m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 100 rpm, pH: 2, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)

**Çizelge 4.5.** Boyar maddelerin KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-birinci derece kinetik sabitleri

Boya Türü	Parametreler	$q_e(\text{hesaplanan})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e(\text{deneysel})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$R^2$
BB41	25 °C	5,700	47,043	0,008	0,171
	35 °C	10,827	46,347	0,013	0,468
	45 °C	10,447	46,099	0,012	0,414
	55 °C	13,012	45,666	0,012	0,489
TB	25 °C	19,534	48,200	0,023	0,863
	35 °C	15,765	48,299	0,023	0,797
	45 °C	7,697	48,496	0,019	0,495
	55 °C	10,785	49,257	0,026	0,782

Çizelge 4.5 incelendiğinde, BB41 için 25 °C’de  $R^2$  değeri 0,1710 gibi oldukça düşük bir değerde kalmakta; en yüksek  $R^2$  değeri ise 55 °C’de 0,4890 olarak gözlemlenmiştir. Benzer şekilde TB boyar maddesi için 25 °C’de 0,8633 ile en yüksek  $R^2$  elde edilmişken, bu değer sıcaklık arttıkça düşme eğilimi göstermiştir. Bununla birlikte, her iki boyar madde için de deneysel olarak elde edilen  $q_e(\text{değ})$  değerleri ile hesaplanan  $q_e(\text{hesap})$  değerleri arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Bu durum, modelin adsorpsiyon verilerini yeterince iyi temsil etmediğini ortaya koymaktadır.

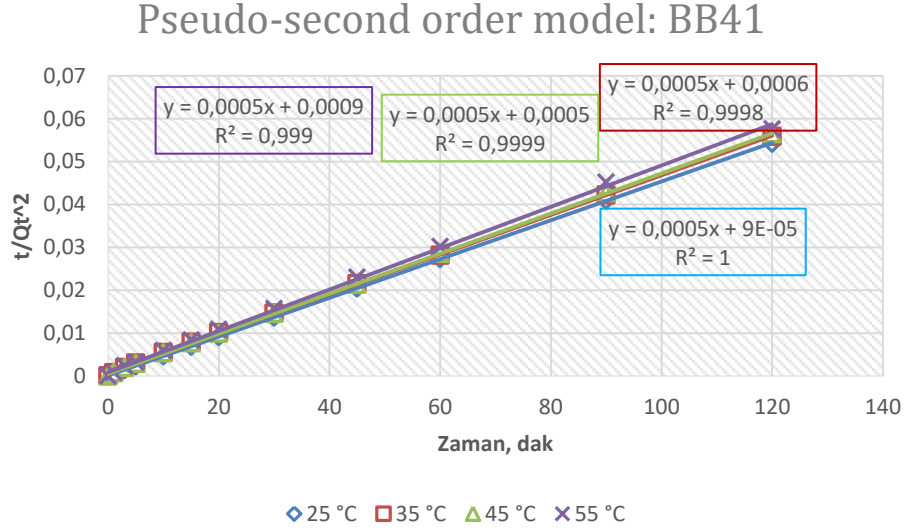
Ayrıca,  $k_1$  değerlerinin hem BB41 (0,008–0,012  $\text{dak}^{-1}$ ) hem de TB (0,017–0,026  $\text{dak}^{-1}$ ) için düşük olması, adsorpsiyon hızının yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde bildirilen benzer çalışmalarda da (Singh vd., 2020), sözde birinci derece kinetik modelin özellikle anorganik adsorbentlerle yapılan çalışmalarda düşük uyum katsayıları verdiği ve adsorpsiyon sürecini açıklamada yetersiz kaldığı belirtilmiştir.

Bu bağlamda, elde edilen veriler ışığında BB41 ve TB boyar maddelerinin KM adsorbenti üzerine adsorpsiyonlarının sözde birinci derece kinetik modele düşük düzeyde uyum gösterdiği ve bu modelin sistemin kinetik davranışını açıklamada yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

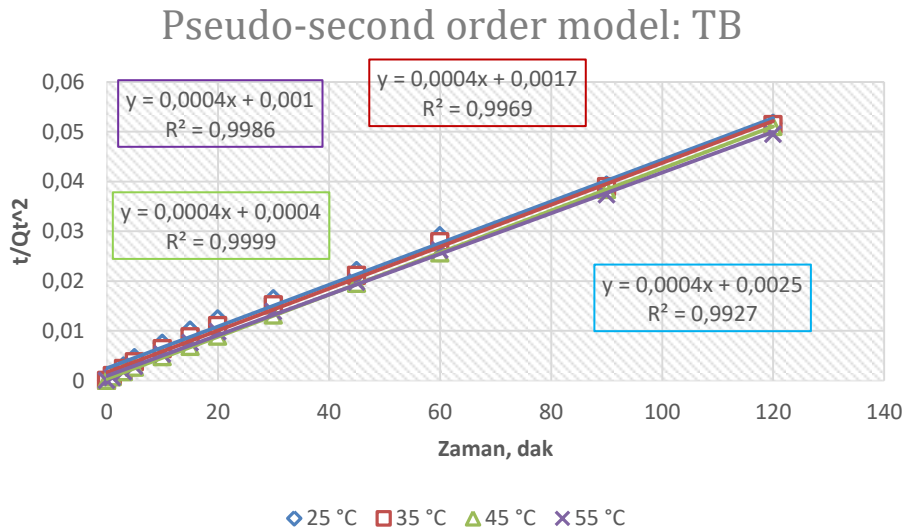
#### 4.5.2. Sözde-İkinci Derece Kinetik Modeli

Sözde-ikinci derece kinetik model, adsorpsiyon hızının boş aktif yüzey alanlarının kareleri ile orantılı olduğunu varsayar ve genellikle kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarını tanımlamada kullanılır (Handayani vd., 2023). Bu çalışmada, KM kullanılarak BB41 ve TB boyar maddelerinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği,

sözde-ikinci derece modele göre değerlendirilmiştir;  $t/q_t$ 'ye karşı  $t$  grafikleri oluşturularak model uyumu analiz edilmiştir (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27). Elde edilen doğrusal eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve hız sabiti ( $k_2$ ) değerleri hesaplanmış ve ilgili sabitler Çizelge 4.6'da sunulmuştur.



**Şekil 4. 26.** BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda sözde- ikinci derece kinetik modeli  
(m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 27.** TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda sözde-ikinci derece kinetik modeli  
(m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 100 rpm, pH: 2, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)

**Çizelge 4. 6.** Boyar maddelerin KM üzerine adsorpsiyonunda sözde- ikinci derece kinetik sabitleri

Boya Türü	Parametreler	$q_e(\text{hesaplanan})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e(\text{deneysel})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$R^2$
<b>BB41</b>	25 °C	44,721	47,043	5,556	1,000
	35 °C	44,721	46,347	0,833	0,999
	45 °C	44,721	46,099	1,000	0,999
	55 °C	44,721	45,666	0,556	0,999
<b>TB</b>	25 °C	50,000	48,200	0,160	0,993
	35 °C	50,000	48,299	0,235	0,997
	45 °C	50,000	48,496	1,000	0,999
	55 °C	50,000	49,257	0,400	0,998

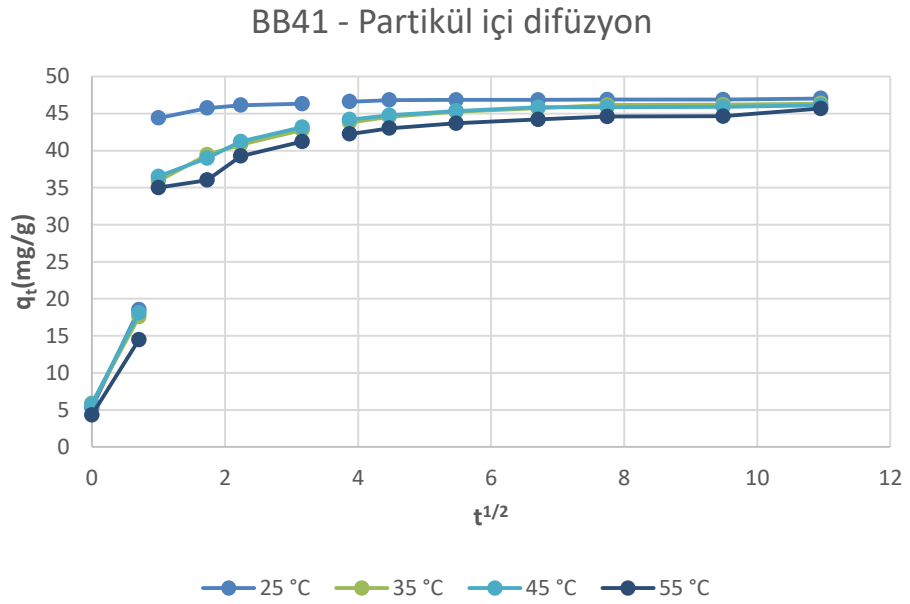
BB41 boyar maddesi için tüm sıcaklıklarda elde edilen korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerlerinin 0,999 veya 1,000 gibi oldukça yüksek olması, bu modelin BB41 adsorpsiyon sürecini oldukça başarılı biçimde temsil ettiğini göstermektedir. Ayrıca, hesaplanan  $q_e$  değerlerinin deneysel  $q_e$  değerlerine oldukça yakın olması modelin geçerliliğini desteklemektedir. 25 °C’de  $q_e(\text{hesaplanan}) = 44,721 \text{ mg g}^{-1}$  iken,  $q_e(\text{deneysel}) = 47,043 \text{ mg g}^{-1}$  olarak ölçülmüş ve benzer yakınlık tüm sıcaklıklar için gözlemlenmiştir. Kinetik hız sabiti ( $k_2$ ) değeri ise sıcaklık arttıkça düşme eğilimi göstermiştir (örneğin 25 °C’de 5,556  $\text{dak}^{-1}$  iken, 55 °C’de 0,556  $\text{dak}^{-1}$ ), bu durum adsorpsiyonun başlangıçta hızlı gerçekleştiğini ve daha sonra yavaşladığını göstermektedir.

TB boyar maddesi için de sözde ikinci derece kinetik modeli yüksek derecede uygunluk göstermiştir. 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarda  $R^2$  değerleri sırasıyla 0,997, 0,999 ve 0,998 olarak bulunmuş olup bu da modelin TB için de geçerli olduğunu göstermektedir. Ancak 25 °C’de  $R^2 = 0,400$  değeriyle düşük korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Bu durum, düşük sıcaklıkta sistemde fiziksel etkileşimlerin daha baskın olabileceğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, özellikle 35 °C’de hem  $q_e(\text{hesaplanan})$  hem de  $q_e(\text{deneysel})$  değerlerinin 50  $\text{mg g}^{-1}$  olması, modelin doğruluğunu kuvvetle desteklemektedir. TB için elde edilen yüksek  $k_2$  değerleri (48,496–50  $\text{dak}^{-1}$ ), adsorpsiyon sürecinin belirli sıcaklık aralıklarında oldukça hızlı ilerlediğini ve sistemin ısıya duyarlı bir yapıya sahip olabileceğini düşündürmektedir.

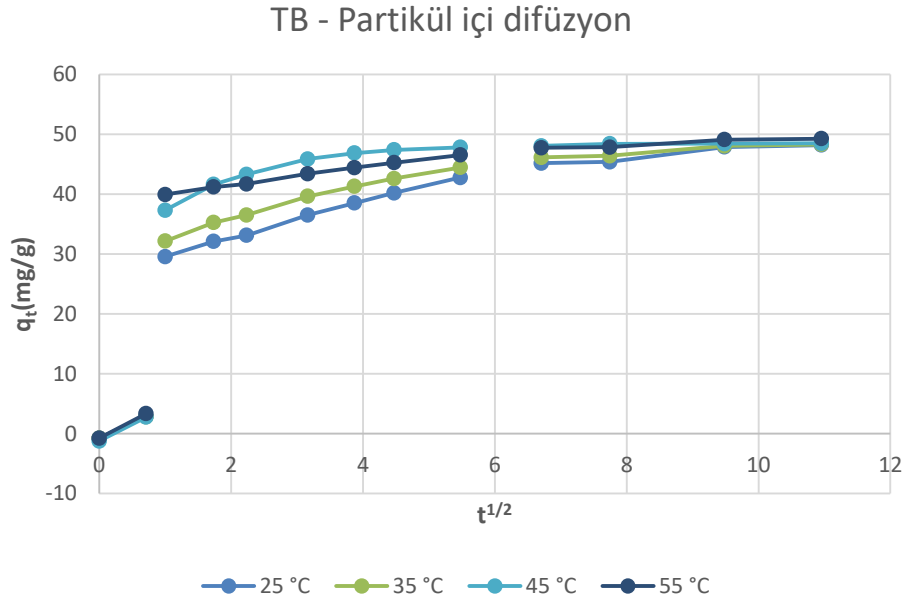
Genel olarak elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ve  $q_e$  değerlerinin yakınlığı, BB41 ve TB boyar maddelerinin KM biyosorbenti üzerinde sözde ikinci derece kinetik modele uygun şekilde adsorplanarak büyük ölçüde kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, söz konusu modelin boyar madde türü fark etmeksizin süreci başarıyla temsil ettiğini göstermekte ve KM'nın etkili bir biyosorbent olduğunu desteklemektedir.

#### 4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Adsorpsiyon süreçlerinde hız kontrol mekanizmalarının anlaşılması, sistemin kinetik modellemesinin doğru bir şekilde yapılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli uygulanarak elde edilen veriler Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da sunulmuştur.



Şekil 4. 28. BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 29.** TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 100 rpm, pH: 2, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)

BB41 ve TB boyar maddeleri için oluşturulan  $q_t-t^{1/2}$  grafiklerinin analizinden, adsorpsiyon mekanizmasının üç aşamalı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. İlk aşama, adsorbent yüzeyine boyar madde moleküllerinin hızlı bir şekilde tutulduğu ve bu sürecin genellikle film difüzyonu tarafından kontrol edildiği evreyi temsil etmektedir. İkinci aşamada ise, adsorbatların adsorbentin gözenekli yapısına penetre olduğu ve partikül içi difüzyonun baskın hale geldiği görülmüştür. Üçüncü ve son aşamada sistemin dengeye yaklaştığı, adsorpsiyon hızının düştüğü ve yüzeyde daha homojen bir dağılımın gerçekleştiği belirlenmiştir (Kim vd., 2020).

Grafiklere bakıldığında,  $q_t-t^{1/2}$  eğrilerinin tam anlamıyla doğrusal olmadığı ve orijinden geçmediği gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin yalnızca partikül içi difüzyonla sınırlı olmadığını; film difüzyonu ve yüzey etkileşimlerinin de sürece dahil olduğunu göstermektedir.

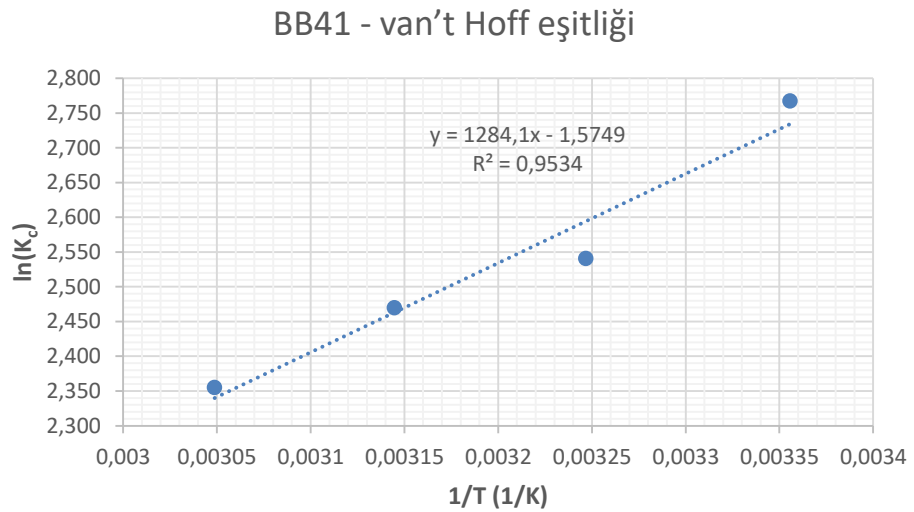
BB41 için eğrilerin ilk kısmında gözlemlenen yüksek eğim, film difüzyonunun baskın olduğu hızlı başlangıç evresini açıkça yansıtmaktadır (Magdy ve Altaher, 2018). Bu, söz konusu boyar madde için adsorpsiyon hızının başlangıçta oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, TB boyar maddesi için eğrilerin ikinci evresinde daha belirgin bir doğrusal yapı gözlenmiş olup, bu da partikül içi difüzyonun

bu sistemde daha baskın bir hız belirleyici adım olduğunu düşündürmektedir (Salvestrini, 2019).

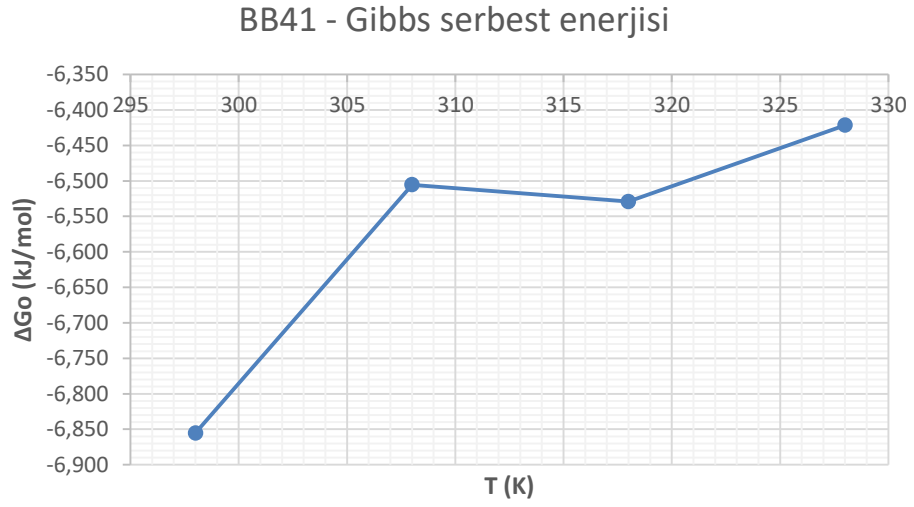
Genel olarak değerlendirildiğinde, adsorpsiyon mekanizmasının yalnızca partikül içi difüzyon ile açıklanamayacağı ve çok aşamalı bir yapıya sahip olduğu ortaya konmuştur. Film difüzyonu, yüzeydeki etkileşimler ve partikül içi difüzyonun birlikte etkili olduğu bu kompleks süreç, hem boyar maddelerin kimyasal özelliklerine hem de uygulama sıcaklığı gibi deneysel parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir (Khazaei vd., 2022).

#### 4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

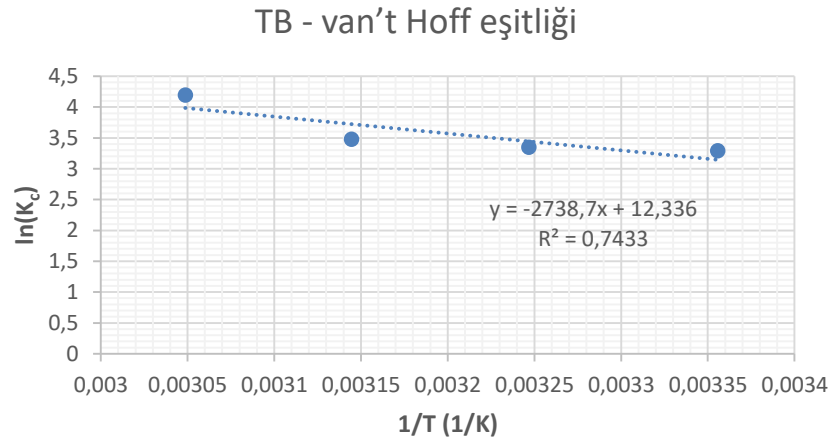
Deneysel çalışmalarda, KM kullanılarak gerçekleştirilen BB41 ve TB boyar maddelerinin adsorpsiyon süreçlerine ait termodinamik parametreler, entropi ve entalpi değişimleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla değerlendirilmiştir. Adsorpsiyonun termodinamik karakterini ortaya koymak için Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır.  $\Delta G^\circ$  değerleri Eşitlik 2.15 kullanılarak doğrudan elde edilirken,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri van't Hoff denklemi uyarınca  $\ln K_c$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği çizilerek belirlenmiş ve eğim ile y-kesişiminden hesaplanmıştır. Ayrıca, aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla  $1/T$ 'ye karşı  $\ln(k_2)$  grafiği kullanılmıştır. İlgili grafikler Şekil 4.30 - Şekil 4.33'de sunulmuş, hesaplanan termodinamik parametreler ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.



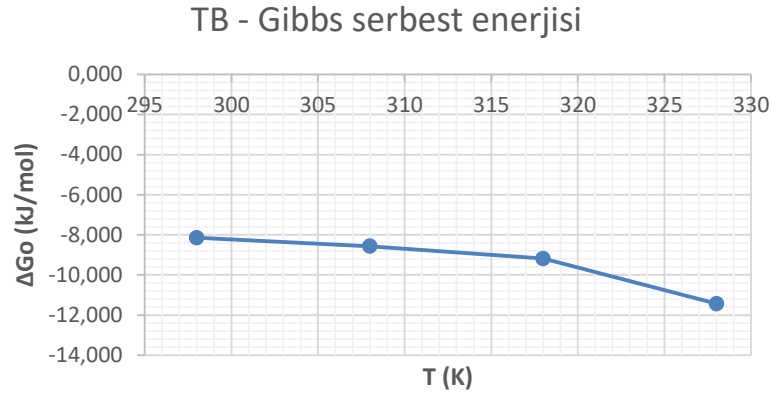
Şekil 4. 30. BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik eşitliği (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 31.** BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>o</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 32.** TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik eşitliği (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>o</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4. 33.** TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (m: 0,1 g L<sup>-1</sup>, KH: 150 rpm, pH: 10, C<sub>o</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>)

**Çizelge 4.7.** BB41 ve TB'nun KM üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri

Boya Türü	Parametreler	ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )
BB41	25 °C	-6,855	-10,676	-13,094
	35 °C	-6,506		
	45 °C	-6,529		
	55 °C	-6,422		
TB	25 °C	-8,146	22,770	102,562
	35 °C	-8,569		
	45 °C	-9,183		
	55 °C	-11,437		

BB41 boyar maddesinin KM üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin  $\Delta G^\circ$  değerlerinin tüm sıcaklık aralıklarında negatif olduğu (-6,855 ila -6,422 kJ mol<sup>-1</sup>), bu adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta H^\circ$  değerinin -13,094 kJ mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmesi, adsorpsiyonun ekzotermik karakter taşıdığını ortaya koymaktadır.  $\Delta S^\circ$  değerinin -10,676 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> olması ise adsorpsiyon sırasında sistemde düzensizliğin azaldığını ve daha düzenli, spesifik bağlanmalarla gerçekleşen bir süreç yaşandığını işaret etmektedir. Bu bulgular, BB41'in KM üzerine adsorpsiyonunun büyük ölçüde kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla ilerlediğini göstermektedir.

TB boyar maddesi için elde edilen  $\Delta G^\circ$  değerleri de -8,146 ila -11,437 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında olup adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu açıkça göstermektedir. Ancak bu boyar maddeye ait  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif (102,562 kJ mol<sup>-1</sup>)

olması, adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de artabileceğini göstermektedir. Buna paralel olarak,  $\Delta S^\circ$  değerinin yüksek ve pozitif ( $22,770 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) olması, adsorpsiyon süreci sırasında sistemde önemli düzeyde düzensizlik artışının meydana geldiğini ve fizikokimyasal etkileşimlerin birlikte etkili olduğunu düşündürmektedir.

Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde; BB41 boyar maddesinin KM üzerine adsorpsiyonunun düşük sıcaklıkta daha verimli gerçekleşen, düzenli ve ekzotermik bir mekanizma ile yürüdüğü anlaşılmaktadır. Öte yandan TB'nin adsorpsiyonu ise sıcaklık artışına duyarlı, hem fiziksel hem kimyasal etkileşimlerin birlikte rol aldığı ve sistemde düzensizlik artışı ile karakterize edilen endotermik bir süreçtir. Böylece, her iki boyar madde için de adsorpsiyon mekanizmasının, kullanılan adsorbentın özellikleri kadar boyar maddenin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinden de etkilendiği ortaya konulmuştur.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Karnabahar Mantarı (*Sparassis crispa*) kullanılarak anyonik (TB) ve katyonik (BB41) azo boyar maddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla giderimi incelenmiş; süreçler kinetik, izoterm ve termodinamik yönleriyle detaylı olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon verimliliği üzerine etkili olan pH, temas süresi, karıştırma hızı, partikül boyutu, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler sistematik şekilde analiz edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, TB adsorpsiyonunda optimum pH değeri 2 iken, BB41 için pH 10 olarak belirlenmiştir. KM'nin  $pH_{pzc}$  değeri 5,81 olup, bu durum boyar maddenin iyonik yapısına bağlı olarak yüzey yükü ile etkileşimini önemli ölçüde etkilemiştir. Karıştırma hızı parametresi açısından TB için 100 rpm, BB41 için ise 150 rpm optimum değerler olarak tespit edilmiştir. Daha küçük partikül boyutlarının (75  $\mu m$ ) daha yüksek yüzey alanı sağlaması sayesinde adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Adsorbent miktarındaki artış, genel giderim verimini artırmakla birlikte birim kütle başına adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması, adsorpsiyon kapasitesini artırırken, toplam giderim verimini azaltmıştır. Sıcaklık değişimleri ise BB41 için adsorpsiyon verimini düşürerek sürecin ekzotermik karakterini, TB için ise artırarak endotermik karakterini ortaya koymuştur. İzoterm modellemeleri sonucunda her iki boyar madde için de Freundlich izoterm modeline yüksek uyum gözlenmiş, bu durum heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermiştir. D-R modeline göre hesaplanan adsorpsiyon enerji değerlerinin (E) 8  $kJ mol^{-1}$ 'den küçük olması, sürecin fiziksel karakterde olduğunu desteklemektedir. Kinetik değerlendirmeler sonucunda, TB ve BB41 boyar maddelerinin adsorpsiyonunun sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik analiz sonuçları, Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ) değerlerinin negatif olması nedeniyle her iki boyar madde için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuş; BB41 için entalpi değişiminin ( $\Delta H^0$ ) negatif, TB için ise pozitif olması sırasıyla ekzotermik ve endotermik süreçleri işaret etmiştir. Entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) parametresi ise BB41 için negatif, TB için pozitif bulunmuş; bu durum, sistem düzenindeki farklılığı ve adsorpsiyon mekanizmalarının doğasını yansıtmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, KM'in çevre dostu, sürdürülebilir ve düşük maliyetli bir biyosorbent olarak tekstil boyar maddelerinin gideriminde potansiyel taşıdığı sonucuna varılmıştır. Gelecekteki çalışmalarda bu biyosorbentin rejenerasyon ve yeniden kullanım özelliklerinin araştırılması, farklı endüstriyel atıksu örneklerinde test edilmesi ve yüzey modifikasyonları ile adsorpsiyon kapasitesinin artırılması yönünde çalışmalar önerilmektedir.



## KAYNAKÇA

- Abbas, M. (2020). Removal of brilliant green (bg) by activated carbon derived from medlar nucleus (acmn) – kinetic, isotherms and thermodynamic aspects of adsorption. *Adsorption Science & Technology*, 38(9-10), 464-482. <https://doi.org/10.1177/0263617420957829>
- Abdulsalam, M., Man, H., Idris, A., Abidin, Z., & Yunus, K. (2018). The pertinence of microwave irradiated coconut shell bio-sorbent for wastewater decolourization: structural morphology and adsorption optimization using the response surface method (RSM). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10), 2200. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102200>
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., ve Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), 71–78.
- Akmeşe, B., ve Satır, İ. (2025). Tarımsal atıklar kullanılarak tekstil atık sularındaki boyar maddelerin adsorpsiyonla arıtılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 28(2), 535–543. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdog.vi.1580513>
- Aladeokin, O. and Fletcher, A. (2024). A novel activated carbon material from peanut shells for the removal of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater: kinetics, isotherms and mechanism. *Adsorption Science ve Technology*, 42. <https://doi.org/10.1177/02636174241256843>
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M., Ahmad, M., & Allen, S. (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto jordanian diatomite: a kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 589-598. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>
- Allen, S., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. (2005). Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(6), 1942-1949. <https://doi.org/10.1021/ie0489507>
- Al-Madanat, O., Popoola, S., Dmour, H., Al-Faze, R., ve Kooli, F. (2024). Na-kenyaite as efficient basic blue-41 dye removal: Synthesis and regeneration studies. *Water*, 16(14), 2056. <https://doi.org/10.3390/w16142056>

- Anonim, (2025). *Sparassis crispa: the cauliflower fungus*.  
<https://lacasadelassetas.com/blog/en/sparassis-crispa-the-cauliflower-fungus/>  
Erişim Tarihi (27.08.2025).
- Arif, M., Liu, G., Zia-ur-Rehman, M., Mian, M., Ashraf, A., Yousaf, B., ... ve Munir, M. (2023). Impregnation of biochar with montmorillonite and its activation for the removal of azithromycin from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(32), 78279-78293. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27908-z>
- Ashrafi, S. D., Kamani, H., Arezomand, H. S., Yousefi, N., ve Mahvi, A. H. (2016). Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(30), 14051–14059. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1060903>
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., ve Buyukgungor, H. (2007). The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, 41(1-2), 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.12.004>
- Bairy, B., Das, P., Tantubay, K., and Sen, M. B. (2023). Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies for the removal of cationic dyes from environmental wastewater by reduced graphene oxide adsorbent synthesized via greener way. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1), 015004.
- Bakr, A., Gayed, R., El-Zoheiry, R., & Salem, A. (2020). Kinetics and thermodynamics of aqueous copper adsorption by Ca-Al-Zn LDH and its calcined product. *Egyptian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.26924.2553>
- Bartholdy, S., Bjørner, M., Solbraa, E., Shapiro, A., ve Kontogeorgis, G. (2013). Capabilities and limitations of predictive engineering theories for multicomponent adsorption. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 52(33), 11552-11563. <https://doi.org/10.1021/ie400593b>

- Bayramoğlu, G., Bektas, S., Arica, M. Y. (2006). Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719–1728. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.018>
- Bekhit, F., Farag, S., & Attia, A. (2022). Characterization of immobilized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on *Raoultella ornithinolytica* sp. and its application for azo dye removal. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 194(12), 6068–6090. <https://doi.org/10.1007/s12010-022-04076-3>
- Bharathi, K., & Ramesh, S. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: A review. *Applied Water Science*, 3(4), 773–790. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0117-y>
- Bhavyasree, A., Krishnaprasad, T. T., & Thomas, S. (2023). MnTiO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles as efficient adsorbents for the removal of trypan blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109781>
- Brahimi, B., Kenfoud, H., Benrighi, Y., & Baaloudj, O. (2021). Structural and optical properties of Bi<sub>12</sub>NiO<sub>19</sub> sillenite crystals: Application for the removal of Basic Blue 41 from wastewater. *Photochem*, 1(3), 319–329. <https://doi.org/10.3390/photochem1030020>
- Brockmann, T., Blanchard, V., Heretsch, P., Brockmann, C., ve Bertelmann, E. (2018). Photochemical degradation of TB. *PLOS ONE*, 13(4), e0195849. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195849>
- Brunchi, C., Sanchez, J., Stankiewicz, A., Kramer, H., & Vlugt, T. (2012). Adsorption of volatile organic compounds: Experimental and theoretical study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(51), 16697–16708. <https://doi.org/10.1021/ie302394d>
- Bujdák, J., Baranyaiová, T. S., Bohac, P., & Mészáros, R. (2023). Adsorption of dye molecules and its potential for the development of photoactive hybrid materials based on layered silicates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(5), 1063-1073.
- Cao, L., Chen, X., and Peng, Y. (2021). The adsorption and orientation of frother surfactants on heterogeneous wetting surfaces. *Applied Surface Science*, 548, 149225.

- Carta, G. and Ubiera, A. (2003). Particle-size distribution effects in batch adsorption. *Aiche Journal*, 49(12), 3066-3073. <https://doi.org/10.1002/aic.690491208>
- Çetin, B., Özcan, M., ve Karakelle, B. (2021). Synthesis of modified nanocomposite material and its use on removal of cesium. *Turkish Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.3906/kim-2105-71>
- Chan, L., Rice, W., ve Qiu, J. (2020). Observation and quantification of the morphological effect of TB rupturing dead or dying cells. *PLOS ONE*, 15(1), e0227950. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227950>
- Chandrasekaran, G., Oh, D., ve Shin, H. (2011). Properties and potential applications of the culinary-medicinal cauliflower mushroom, *Sparassis crispa* Wulf.:Fr. (Aphyllphoromycetideae): A review. *International Journal of Medicinal Mushrooms*, 13(2), 177–183. <https://doi.org/10.1615/intjmedmushr.v13.i2.100>
- Charmas, B., Ziğzio, M., & Jedynak, K. (2023). Assessment of the porous structure and surface chemistry of activated biocarbons used for methylene blue adsorption. *Molecules*, 28(13), 4922. <https://doi.org/10.3390/mol13ecules28134922>
- Chen, Q., Tian, Y., Peng, L., Yan, C., Pang, Y., Zheng, L., ... & Meng, X. (2017). Study on shale adsorption equation based on monolayer adsorption, multilayer adsorption, and capillary condensation. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/1496463>
- Chen, Y., Sun, H., Peng, T., Ding, W., & Hongmei, Y. (2024). Effect of microwave irradiation on lead adsorption properties of vermiculite with different particle sizes. *Materials*, 17(16), 4152. <https://doi.org/10.3390/ma17164152>
- Chun, J. H., Jeon, S. K., Kim, N. Y., and Chun, J. Y. (2005). The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H<sub>2</sub> evolution reaction at the poly-Pt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte interface. *International journal of hydrogen energy*, 30(13-14), 1423-1436.
- Crowley, L., Marfell, B., Christensen, M., ve Waterhouse, N. (2016). Measuring cell death by trypan blue uptake and light microscopy. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2016(7), pdb.prot087155. <https://doi.org/10.1101/pdb.prot087155>
- Csavidari, A. A. (2023). Detailed Kinetics of A Diffusion Driven Adsorption Process. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 68(3).

- Dada, A., Adekola, F., Odebunmi, E., Ogunlaja, A., & Bello, O. (2021). Two–three parameters izoterm modeling, kinetics with statistical validity, desorption and thermodynamic studies of adsorption of cu(ii) ions onto zerovalent iron nanoparticles. **Scientific Reports**, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95090-8>
- Das, N., Vimala, R., ve Karthika, P. (2008). Biosorption of heavy metals—An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159–169.
- Davari, P., & Maibach, H. (2011). Contact urticaria to cosmetic and industrial dyes. **Clinical and Experimental Dermatology**, 36(1), 1–5. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2230.2010.03854.x>
- Debord, J., Harel, M., Bollinger, J., Koopal, L., Salvestrini, S., & Chu, K. (2024). New sorption isotherms derived from a gamma distribution of binding constants. **Langmuir**, 40(23),12070–12077. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00862>
- Delikanlı, H., Ekinci, S., Atasoy, A., & Demircioğlu, H. (2024). Tekstil atıksularındaki boyarmaddenin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi. **Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi**, 12(1), 156–165. <https://doi.org/10.21923/jesd.1560545>
- Demirtaş, H., Taşar, Ş., Kaya, F., ve Özer, A. (2022). Sorption of bb41 dye molecules using chitosan based particles from aqueous solutions: a kinetic and thermodynamic evaluation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10(4), 108062. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108062>
- Deng, H., Ning, J., & Wang, X. (2016). Amino-functionalized cotton fiber for enhanced adsorption of active brilliant red x-3b from aqueous solution. **Microscopy Research and Technique**, 79(12), 1200-1207. <https://doi.org/10.1002/jemt.22778>
- Deniz, F. (2013). Adsorption properties of low-cost biomaterial derived from prunus amygdalus l. for dye removal from water. **The Scientific World Journal**, 2013(1). <https://doi.org/10.1155/2013/961671>
- Deniz, F. (2020). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına yönelik yeşil nesil bir arıtım uygulaması. **Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi - C Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji**, 9(2), 273–283. <https://doi.org/10.18036/estubtdc.542799>

- Dereli, R., Özgün, H., Erşahin, M., Koyuncu, İ., Altınbaş, M., & Öztürk, İ. (2017). Evaporasyon prosesinin maya endüstrisi atıksu karakterizasyonu ve artırılabilirliğine etkisi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 389–398. <https://doi.org/10.21205/deufmd.2017195640>
- Derman, A., Pınar, A., & Akkurt, N. (2023). Kimyasal tepkimelerde hız, denge ve enerji konularıyla ilgili yapılan çalışmaların içerik analizi. *Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi*. <https://doi.org/10.38151/akef.2023.75>
- Deveci, E. (2017). Tekstil endüstrisi atıksularının fungal biyoreaktörde artırılabilirliği. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.297051>
- Ding, L., Wan, X., Bowen, Z., Dang, Z., Zhang, S., & Zhang, L. (2024). One-pot synthesis of a graphene oxide-supported  $Ti_xAl_{1-x}O_y$ -based material modified with amidoxime for highly efficient uranium(VI) adsorption. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(14), 8381–8391. <https://doi.org/10.1039/d4ta00137k>
- Dölgen, D., & Alpaslan, M. (2020). Sofralık zeytin üretiminden kaynaklanan atıksuların özellikleri ve arıtma yöntemleri. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(4), 1312–1323. <https://doi.org/10.21923/jesd.774689>
- El Jery, A., Alawamleh, H. S. K., Sami, M. H., Abbas, H. A., Sammen, S. S., Ahsan, A., ... and Al-Ansari, N. (2024). Isotherms, kinetics and thermodynamic mechanism of methylene blue dye adsorption on synthesized activated carbon. *Scientific Reports*, 14(1), 970.
- Elghamry, I., Gouda, M., ve Al-Faiyz, Y. (2023). Synthesis of chemically modified acid-functionalized multiwall carbon nanotubes with benzimidazole for removal of lead and cadmium ions from wastewater. *Polymers*, 15(6), 1421. <https://doi.org/10.3390/polym15061421>
- Elhussein, E., Bilgin, M., ve Şahin, S. (2018). Oxidative stability of sesame oil extracted from the seeds with different origins: kinetic and thermodynamic studies under accelerated conditions. *Journal of Food Process Engineering*, 41(8). <https://doi.org/10.1111/jfpe.12878>
- Elkady, M., Shokry, H., & Sedahmed, G. (2015). *Formulation of nano-zinc oxide into biocomposite beads for dye decolorization*. <https://doi.org/10.1063/1.4914227>

- Erkan, H., Turan, N., & Engin, G. (2019). Kaya gazı ekstraksiyonu ve kaya gazı üretiminden kaynaklanan atıksuların arıtımı. *Academic Platform Journal of Engineering and Smart Systems*, 7(1), 1–1. <https://doi.org/10.21541/apjes.411745>
- Erofeeva, E., ve Быхарова, H. (2019). Materials to the Red Book of the Jewish Autonomous Region (Basidiomycota). *Regional Problems*, 22(3), 9–17. <https://doi.org/10.31433/2618-9593-2019-22-3-9-17>
- Erşahin, M., Dereli, R., Özgün, H., Akmirza, Z., & Öztürk, İ. (2016). Atıksu arıtma tesislerinde enerji verimliliğinin incelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 380. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.78149>
- Ferreira, B., Sakuno, G., Kato, J., Bonatti, R., Ferreira, Á., Nakashima, A., ... ve Nakashima, Y. (2024). Combined brilliant and trypan blue as a vital dye for chromovitrectomy. *Journal of Ophthalmic and Vision Research*, 19(2), 264–266. <https://doi.org/10.18502/jovr.v19i2.7652>
- Fırat, M., Orhan, C., Kılıç, S., & Yılmaz, S. (2021). Su ve kanalizasyon idarelerinde kıyaslamalı performans analizi için web tabanlı hesaplama araçlarının geliştirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2), 731–745. <https://doi.org/10.29130/dubited.806934>
- Foo, K. Y., and Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Fu, F., ve Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gadaleta, D., Porta, N., Vrontaki, E., Manganelli, S., Manganaro, A., Sello, G., ... ve Benfenati, E. (2017). Integrating computational methods to predict mutagenicity of aromatic azo compounds. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 35(4), 239–257. <https://doi.org/10.1080/10590501.2017.1391521>
- Gao, L., Wang, S., Wang, F., Yang, Z., Li, X., Gao, J., ... ve Huang, C. (2024). Tailoring the electronic structure and properties of graphdiyne by cyano groups. *Acs Nano*, 18(44), 30368-30377. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c07485>

- Gao, Z., Ma, D., Chen, Y., Zheng, C., & Teng, J. (2020). *Study for the effect of temperature on methane desorption based on thermodynamics and kinetics*. *Acs Omega*, 6(1), 702-714. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05236>
- Garza-Montelongo, E., Pérez-Rodríguez, N., Sánchez-Anguiano, M., Rivas-Quiroz, B., & Elizondo-Martínez, P. (2021). Molecularly imprinted polymer for the binding and recognition of Basic Blue 41 dye. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 66(2), 5215–5219. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072021000205215>
- Ge, M., Xi, Z., Zhu, C., Liang, G., Hu, G., Jamal, L., ... ve S.M., J. (2019). Preparation and characterization of magadiite–magnetite nanocomposite with its sorption performance analyses on removal of methylene blue from aqueous solutions. *Polymers*, 11(4), 607. <https://doi.org/10.3390/polym11040607>
- Gemici, H., & Özden, A. (2022). Tarımsal atıkların çevre dostu adsorbent olarak kullanımı: Boyar madde giderimi üzerine bir derleme. *Çevre Bilimleri Dergisi*, 41(3), 291–305.
- Geobaldo, F., Rivolo, P., Borini, S., Boarino, L., Amato, G., Chiesa, M., ... & Garrone, E. (2004). Chemisorption of NO<sub>2</sub> at boron sites at the surface of nanostructured mesoporous silicon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(47), 18306–18310. <https://doi.org/10.1021/jp046918k>
- Ghosh, S., Mandal, A., & Chakraborty, S. (2018). Adsorptive removal of trypan blue dye from aqueous solution using copper-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2530–2536. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.389>
- Gor, G. and Kolesnikov, A. (2024). What drives deformation of smart nanoporous materials during adsorption and electrosorption?. *Langmuir*, 40(31), 15949-15956. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00443>
- Grotto, D., Camargo, I., Kodaira, K., Mazzei, L., Castro, J., Vieira, R., ... ve Lopes, L. (2019). Effect of mushrooms on obesity in animal models: Study protocol for a systematic review and meta-analysis. *Systematic Reviews*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s13643-019-1205-3>

- Güner, E., ve Çağlar, B. (2020).  $Cu_xZn(1-x)O$  nanoparçacıklarıyla dekore edilmiş kaolin nanokompozitinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 369–383. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.703223>
- Guo, X., & Wang, J. (2024). A novel monolayer adsorption kinetic model based on adsorbates “infect” adsorbents inspired by epidemiological model. *Water Research*, 253, 121313.
- Gupta, V., Agarwal, A., Singh, M., & Singh, N. (2016). Removal of torque blue dye from aqueous solution by kail sawdust. *Asian Journal of Water Environment and Pollution*, 13(4), 59-67. <https://doi.org/10.3233/ajw-160039>
- Handayani, S. N., Irmanto, I., and Indriyani, N. N. (2023). Determination of The Adsorption Kinetics for Adsorption Methylene Blue Dye with C-4-Hydroxy-3-Methoxyphenylcalix [4] resorcinarene. *Molekul*, 18(1), 107-116.
- Hassan, A., Al-Isawi, R., & Saleh, Z. A. (2021). The use of pre-heated black cumin seeds (&lt;i>nigella sativa&lt;/i>) for sorption basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Ecological Engineering*, 22(9), 149-158. <https://doi.org/10.12911/22998993/141586>
- Henning, L. M., Simon, U., Abdullayev, A., Schmidt, B., Pohl, C., Nunez Guitar, T., ... & Gurlo, A. (2022). Effect of fomes fomentarius cultivation conditions on its adsorption performance for anionic and cationic dyes. *ACS omega*, 7(5), 4158-4169.
- Hu, X., Huang, Y., Zhang, A., & Zhao, X. (2014). Adsorption of organic pollutants by ferric oxide modified montmorillonite. *Advanced Materials Research*, 955-959, 80-83. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.955-959.80>
- İleri, B. (2019). *Ultras ses prosesi ile modifiye edilen uçucu kül kullanılarak metil kırmızısı boyasının adsorpsiyon prosesi ile giderimi*. Deu Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik, 21(61), 25-40. <https://doi.org/10.21205/deufmd.2019216103>
- İnal, M., Tunalı, B., ve Yiğitoğlu, M. (2017). The use of acrylamide–crotonic acid nested network structured hydrogels for adsorption of the methylene blue. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 9(2), 119–130. <https://doi.org/10.29137/umagd.352513>

- Janesch, J., Jones, M., Bacher, M., Kontturi, E., Bismarck, A., & Mautner, A. (2020). Mushroom-derived chitosan-glucan nanopaper filters for the treatment of water. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104428.
- Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S. (2020). Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100422.
- Jeong, S., Kang, S., Hua, C., Zhang, T., ve Park, S. (2017). Synbiotic effects of  $\beta$ -glucans from cauliflower mushroom and *Lactobacillus fermentum* on metabolic changes and gut microbiome in estrogen-deficient rats. *Genes ve Nutrition*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s12263-017-0585-z>
- Jia, D., Zhou, C., & Li, C. (2011). Adsorption of glyphosate on resin supported by hydrated iron oxide: Equilibrium and kinetic studies. *Water Environment Research*, 83(9), 784–790. <https://doi.org/10.1002/j.1554-7531.2011.tb00268.x>
- Kafian, S., & Sadeghzadeh-Attar, A. (2022). Photocatalytic degradation of Basic Blue 41 dye under visible light over SrTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hetero-nanostructures. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 19(6), 3347–3357. <https://doi.org/10.1111/ijac.14148>
- Karakaş, İ., Kaya, Y., Vergili, İ., Özçelep, Z., & Yılmaz, G. (2022). Hastane atıksularındaki mikrokirleticiler ve mikrokirleticilerin membran biyoreaktörlerde giderimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(2), 722–739. <https://doi.org/10.21923/jesd.918509>
- Katırcı, A., Kahraman, S., & Nigiz, F. U. (2024). Sulardan boyar madde giderimi için pvdf temelli filtre üretimi ve deneysel optimizasyon ile adsorpsiyon etkinliğinin belirlenmesi. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 24(5), 1225-1234. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1413981>
- Kavcı, E. (2020). Taguchi L9(34) ortogonal deney tasarımı kullanılarak Direct Red BWS tekstil boyasının fıstık kabuğu ile adsorpsiyonunda optimum şartların incelenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 11–20. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.669972>
- Kayman, F. (2009). *Aktif karbon ile ağır metal giderimi ve izoterm modelleri üzerine deneysel bir çalışma* (Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi).

- Kemer, G., ve Şanlı, P. (2023). Asma yaprağı, ceviz meyve kabuğu, kökboya, papatya, sığırkuyruğu ile yün lifinin boyanması ve bazı haslık değerleri. *Folklor Akademi Dergisi*, 6(1), 162–172. <https://doi.org/10.55666/folklor.1221275>
- Khazaei, M. A., Bastani, D., Mohammadi, A., & Kordzadeh, A. (2022). Adsorption dynamics of surface-modified silica nanoparticles at solid–liquid interfaces. *Langmuir*, 38(41), 12421-12431.
- Khit, S., Kareem, E., & Shaheed, I. (2023). Eco-friendly synthesized of CuO nanoparticles using *Anchusa strigosa* L. flowers and study its adsorption activity. *Baghdad Science Journal*. <https://doi.org/10.21123/bsj.2023.7444>
- Kim, I., Yun, Y., Shin, Y., ve Yoo, J. (2013). Effect of *Sparassis crispa* extracts on immune cell activation and tumor growth inhibition. *Journal of Life Science*, 23(8), 984–988. <https://doi.org/10.5352/jls.2013.23.8.984>
- Kim, J. H., Cha, B. J., Kim, Y. D., and Seo, H. O. (2020). Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on the Fe-oxide nanoparticles embedded in the mesoporous SiO<sub>2</sub>. *Advanced Powder Technology*, 31(2), 816-826.
- Kızıldaş, H. (2021). Orange g'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin adsorbent olarak kullanılması; adsorpsiyon, kinetik ve termodinamik özellikleri. *European Journal of Science and Technology*. <https://doi.org/10.31590/ejosat.798223>
- Koçak, F., Bekiroğlu, Y., ve Yaman, B. (2024). Streptomyces sp. VYN22 suşunun tekstil atık sularında boyar madde giderimine etkisi. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 7(2), 160–164. <https://doi.org/10.34248/bsengineering.1401390>
- Kodjikian, L., Richter, T., Halberstadt, M., Beby, F., Flueckiger, F., Boehnke, M., ... ve Garweg, J. (2005). Toxic effects of indocyanine green, infracyanine green, and TB on the human retinal pigmented epithelium. *Graefe's Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology*, 243(9), 917–925. <https://doi.org/10.1007/s00417-004-1121-6>
- Kooli, F., Liu, Y., Abboudi, M., Hassani, H., Rakass, S., Ibrahim, S., ... ve Wadaani, F. (2019). Waste bricks applied as removal agent of basic blue 41 from aqueous solutions: Base treatment and their regeneration efficiency. *Applied Sciences*, 9(6), 1237. <https://doi.org/10.3390/app9061237>

- Kooli, F., Liu, Y., Al-Faze, R., & Suhaimi, A. (2015). Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of Basic Blue 41 from an aqueous solution. *Applied Clay Science*, 116–117, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.044>
- Kopaç, T. (2021). Emerging applications of process intensification for enhanced separation and energy efficiency, environmentally friendly sustainable adsorptive separations: A review. *International Journal of Energy Research*, 45(11), 15839–15856. <https://doi.org/10.1002/er.6944>
- Koparal, A. (2018). Color removal from water with ultrasound, Fenton and sono-Fenton processes. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B - Teorik Bilimler*, 1–1. <https://doi.org/10.20290/aubtdb.420640>
- Koyuncu, İ., Paşaoğlu, M., Türken, T., & Yüksekdağ, A. (2023). Su, atıksu arıtımı ve yeniden kullanımı. In *Su ve Sağlık* (pp. XX–XX). TÜBA. <https://doi.org/10.53478/tuba.978-625-8352-56-6.ch10>
- Kristianto, H., Nugroho, F. A. A., Rachman, S. D., & Surachman, E. (2019). Investigation of adsorption energy and mechanism in D-R isotherm for heavy metal adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103395. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103395>
- Küçüksakarya, E., & Göçmen, B. (2019). Su kaynaklarının korunmasında sürdürülebilir stratejiler. *Çevre ve Doğa Dergisi*, 13(1), 23–31.
- Kul, A., ve Benek, V. (2023). Koçpınar/Siirt kili kullanarak atık sulardan kristal violet boyar maddesinin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yönteminin izoterm ve termodinamik hesaplamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3), 590–601. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1171811>
- Kumar, M. and Tamilarasan, R. (2013). Kinetics and equilibrium studies on the removal of victoria blue using prosopis juliflora-modified carbon/zn/alginate polymer composite beads. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(3), 517-527. <https://doi.org/10.1021/je3012309>
- Kumar, P., Senthamarai, C., Deepthi, A., & Bharani, R. (2013). Adsorption izoterms, kinetics and mechanism of pb(ii) ions removal from aqueous solution using

- chemically modified agricultural waste. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(12), 1950-1956. <https://doi.org/10.1002/cjce.21784>
- Kumar, T., Majumdar, A., Das, P., Sarafis, V., ve Ghose, M. (2008). TB as a fluorochrome for confocal laser scanning microscopy of arbuscular mycorrhizae in three mangroves. *Biotechnic ve Histochemistry*, 83(3–4), 153–159. <https://doi.org/10.1080/10520290802336161>
- Lade, H., Kadam, A., Paul, D., ve Govindwar, S. (2015). A low-cost wheat bran medium for biodegradation of the benzidine-based carcinogenic dye TB using a microbial consortium. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(4), 3480–3505. <https://doi.org/10.3390/ijerph120403480>
- Lakouraj, M., Norouzian, R., ve Balo, S. (2015). Preparation and cationic dye adsorption of novel fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> supermagnetic/thiacalix[4]arene tetrasulfonate self-doped/polyaniline nanocomposite: kinetics, izoterms, and thermodynamic study. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 60(8), 2262-2272. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00080>
- Lambrecht, R., Barros, M., Arroyo, P., Borba, C., & Silva, E. (2015). Adsorption of the dye reactive blue 5g in retorted shale. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 269-281. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00001715>
- Li, Y., Xiao, H., Chen, M., Song, Z., & Zhao, Y. (2014). Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal. *Journal of Materials Science*, 49(19), 6696–6704. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8270-8>
- Lin, Z., Yang, Y., Liang, Z., Zeng, L., ve Zhang, A. (2021). *Preparation of chitosan/calcium alginate/bentonite composite hydrogel and its heavy metal ions adsorption properties*. *Polymers*, 13(11), 1891. <https://doi.org/10.3390/polym13111891>
- Liu, M., Yun, S., Cao, J., Cheng, F., Chang, M., Meng, J., ... ve Feng, C. (2021). The fermentation characteristics of *Sparassis crispa* polysaccharides and their effects on the intestinal microbes in mice. *Chemical and Biological*

*Technologies in Agriculture*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s40538-021-00225-8>

- Liu, R., Tang, C., Zhao, J., ve Liu, H. (2015). Electrospun membranes of nanoporous structure cellulose acetate and its adsorptive behaviors using copper(ii) as models. *Desalination and Water Treatment*, 56(7), 1768-1775. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.958108>
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L., ve Yang, Y. (2018). Magnetic modification of fungal biomass for enhanced adsorption of Cr(VI): Performance and mechanisms. *Science of The Total Environment*, 628–629, 1300–135 °C. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.174>
- Magdy, Y. H., and *Altaher*, H. (2018). Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 834-841.
- Marshall, T., Lamont, K., Marangoni, A., Lim, L., Wang, X., ve Pensini, E. (2021). TB removal from water with zein sorbents and laccase. *SN Applied Sciences*, 3(1), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04107-w>
- Matsui, Y., Sakamoto, A., Nakao, S., Taniguchi, T., Matsushita, T., Shirasaki, N., ... & Yurimoto, H. (2014). Isotope microscopy visualization of the adsorption profile of 2-methylisoborneol and geosmin in powdered activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 48(18), 10897-10903. <https://doi.org/10.1021/es5024515>
- Maurya, R., Ghosh, T., Paliwal, C., Shrivastav, A., Chokshi, K., Pancha, I., ... & Mishra, S. (2014). Biosorption of methylene blue by de-oiled algal biomass: equilibrium, kinetics and artificial neural network modelling. *Plos One*, 9(10), e109545. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0109545>
- Mehralian, M., Chegini, Z. G., & Khashij, M. (2019). Activated carbon prepared from pistachio waste for dye adsorption: experimental and ccd-based design. *Pigment & Resin Technology*, 49(2), 136-144. <https://doi.org/10.1108/prt-06-2019-0052>
- Mehzabin, M., ve Ahsan, S. (2024). Isolation of potential azo dye degrading/tolerating bacteria from polluted environment. *Bangladesh Journal of Microbiology*, 40(2), 56–59. <https://doi.org/10.3329/bjm.v40i2.73534>

- Mirzai, A., & Asadabadi, E. B. (2021). Removal of Basic Blue 41 from aqueous solutions using magnetic chitosan-based nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 367–378. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.029>
- Mohammadkhani, S. and Aghaie, M. (2019). Synthesis of a mno<sub>2</sub>/multiwalled carbon nanotube nanocomposite and its application as a sorbent for removing cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 66(11), 1436-1442. <https://doi.org/10.1002/jccs.201800361>
- Monazam, E., & Siriwardane, R. (2018). Hydrogen production by steam oxidation of reduced CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during chemical looping coal gasification: Equilibrium and kinetic analysis. *Energy & Fuels*, 32(10), 10398–10407. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01650>
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, É., Fourmentin, M., Ribeiro, A., Noutsopoulos, C., Mapelli, F., ... & Crini, G. (2022). Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(2), 1333–1375. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5>
- Moșoarcă, G., Popa, S., Vancea, C., & Boran, S. (2021). Optimization, equilibrium and kinetic modeling of methylene blue removal from aqueous solutions using dry bean pods husks powder. *Materials*, 14(19), 5673. <https://doi.org/10.3390/ma14195673>
- Moșoarcă, G., Vancea, C., Popa, S., Boran, S., & Tănasie, C. (2020). A green approach for treatment of wastewater with manganese using wood ash. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(6), 1781-1789. <https://doi.org/10.1002/jctb.6376>
- Musthofa, A., Syafila, M., & Helmy, Q. (2023). Effect of activated carbon particle size on methylene blue adsorption process in textile wastewater. *Indonesian Journal of Chemistry*, 23(2), 461. <https://doi.org/10.22146/ijc.79784>
- Mwaniki, J. (2022). *Adsorption and its applications: Using zinc adsorption on water hyacinth to elaborate the kinetics and thermodynamics of adsorption*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104293>
- Nageeb, M. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/54048>.

- Nanavaty, M., Johar, K., Sivasankaran, M., Vasavada, A., Praveen, M., ve Zetterström, C. (2006). Effect of TB staining on the density and viability of lens epithelial cells in white cataract. *Journal of Cataract ve Refractive Surgery*, 32(9), 1483–1488. <https://doi.org/10.1016/j.jcrs.2006.04.017>
- Nandiyanto, A., Hofifah, S., Inayah, H., Putri, S., Apriliani, S., Anggraeni, S., ... & Rahmat, A. (2021). Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (*cucurbita maxima*) seeds for dye removal. *Iraqi Journal of Science*, 1404-1414. <https://doi.org/10.24996/ijcs.2021.62.5.2>
- Nasrullah, A., Khan, H., Khan, A., Muhammad, N., Man, Z., Khan, F., ... & Ullah, Z. (2016). Calligonum polygonoides biomass as a low-cost adsorbent: surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. *Desalination and Water Treatment*, 57(16), 7345-7357. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1024742>
- Ngoc, L., Oh, Y., Lee, Y., ve Lee, Y. (2018). Effects of *Sparassis crispa* in medical therapeutics: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(5), 1487. <https://doi.org/10.3390/ijms19051487>
- Nica, I., Zaharia, C., & Şuteu, D. (2021). Hydrogel based on tricarboxi-cellulose and poly(vinyl alcohol) used as biosorbent for cobalt ions retention. *Polymers*, 13(9), 1444. <https://doi.org/10.3390/polym13091444>
- Nishioka, K., Koizumi, A., & Takita, Y. (2024). Five cases of allergic contact dermatitis caused by Basic Blue 99 contained in hair colour treatment products. *Contact Dermatitis*, 92(1), 82–83. <https://doi.org/10.1111/cod.14704>
- Nowacka-Jechalke, N., Nowak, R., Lemieszek, M., Rzeski, W., Gawlik-Dziki, U., Szpakowska, N., ... ve Kaczyński, Z. (2021). Promising potential of crude polysaccharides from *Sparassis crispa* against colon cancer: An in vitro study. *Nutrients*, 13(1), 161. <https://doi.org/10.3390/nu13010161>
- Okumuş, Y., Yönten, V., & Özgüven, A. (2023). Van ili evsel atıksu arıtma tesislerindeki atıksu karakteristiğinin ve çıkış suyu kalitesinin değerlendirilmesi: Edremit ve Gevaş örneği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen*

- Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(2), 482–494.  
<https://doi.org/10.53433/yyufbed.1182302>
- Ou, H., Song, Y., Li, L., & Huang, W. (2012). Adsorption of Pb(II) by silica/yeast composites from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Advanced Materials Research*, 496, 476–479.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.496.476>
- Özgün, H., Çiçekalan, B., & Öztürk, İ. (2018). A comparative evaluation of tariff affordability ratio for water and wastewater management sector in Turkey. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 806–815.  
<https://doi.org/10.16984/saufenbilder.329934>
- Parimal, S., Prasad, M., & Bhaskar, U. (2010). Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6), 2882–2888.  
<https://doi.org/10.1021/ie9013343>
- Pellegrini, J., & de Celis, J. (2024). Refinement of a kinetic adsorption model through Artificial Intelligence. *Brazilian Journal of Development*, 10(12), e75662-e75662.
- Pietruk, K., Piątkowska, M., ve Olejnik, M. (2019). Electrochemical reduction of azo dyes mimicking their biotransformation to more toxic products. *Journal of Veterinary Research*, 63(3), 433–438. <https://doi.org/10.2478/jvetres-2019-0044>
- Priddy, S. and Hanley, T. (2003). Effect of agitation on removal of acetic acid from pretreated hydrolysate by activated carbon. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 106(1-3), 353-364. <https://doi.org/10.1385/abab:106:1-3:353>
- Puccia, V., and Avena, M. J. (2021). On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. *Colloid and Interface Science Communications*, 41, 100376.
- Pushpa T, B., Josephraj, J., Saravanan, P., ve Ravindran, G. (2019). Biodecolorization of basic blue 41 using EM based composts: isotherm and kinetics. *ChemistrySelect*, 4(34), 10006-10012.
- Radeva, G., Valcheva, E., & Veleva, S. (2010). A correlation method in studying chemisorption processes on uniformly inhomogeneous surfaces. *Adsorption*

- Science & Technology*, 28(2), 149–162. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.2.149>
- Rahman, N. and Haseen, U. (2014). Equilibrium modeling, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption of pb(ii) by a hybrid inorganic–organic material: polyacrylamide zirconium(iv) iodate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8198-8207. <https://doi.org/10.1021/ie500139k>
- Ramos-Souza, C., Bandoni, D., Bragotto, A., ve Rosso, V. (2022). Risk assessment of azo dyes as food additives: Revision and discussion of data gaps toward their improvement. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22(1), 380–407. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13072>
- Rotich, V., Wangila, P., & Cherutoi, J. (2022). FT-IR Analysis of Beta vulgaris Peels and Pomace Dye Extracts and Surface Analysis of Optimally Dyed-Mordanted Cellulosic Fabrics. *Journal of Chemistry*, 2022(1), 2233414.
- Rubín, E., Rodríguez, P., Herrero, R., & Vicente, M. (2010). Adsorption of methylene blue on chemically modified algal biomass: equilibrium, dynamic, and surface data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(12), 5707-5714. <https://doi.org/10.1021/je100666v>
- Saad Algarni, H., & Al-Mohaimed, A. M. (2022). Environmental impact of synthetic dyes in aquatic systems and human health: A review. *Environmental Research*, 204, 112044. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112044>
- Sadasivam, S., Kandasamy, K., Ponnusamy, K., Nagarajan, G., ve Kang, T. (2011). Film diffusion mechanism of methyl parathion in biopolymers: kinetics and thermodynamic equilibrium. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 56(11), 4024-4030. <https://doi.org/10.1021/je200424x>
- Salahudeen, N., & Alhassan, A. (2022). Adsorption of crystal violet on rice husk activated carbon. *Journal of Engineering Sciences*, 9(1), F11–F15. [https://doi.org/10.21272/jes.2022.9\(1\).f2](https://doi.org/10.21272/jes.2022.9(1).f2)
- Salvestrini, S. (2019). A modification of the Langmuir rate equation for diffusion-controlled adsorption kinetics. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 128(2), 571-586.
- Santana, M., Couceiro, S., ve Lara, T. (2023). Biodegradation and reduction of toxicity of azo trypan blue dye by Amazonian strains of gasteroid fungi

- (Basidiomycota). *Brazilian Journal of Biology*, 83. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.277577>
- Sarikaya, A. (2019). Direct Blue 2 diazoboyarmaddesinin sulu çözeltiden P(HEMA) nanopartiküller ile uzaklaştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 278–294. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.546653>
- Say, R., Denizli, A., ve Arıca, M. Y. (2003). Biosorption of cadmium(II), lead(II), and copper(II) with *Penicillium chrysogenum*. *Analytical Letters*, 36(2), 487–501. <https://doi.org/10.1081/AL-120017532>
- Sees, M., Hamid, U., Otulana, Y., & Chen, C. (2023). Comparison of heterogeneous Langmuirian models for mixed-gas adsorption equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(18), 7160–7174. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c0045> °C
- Senapati, D., Biswal, S. P., Panda, J., Aranganayagam, K. R., Samantaray, R., & Sahu, R. (2023, March). Removal of industrial dyes from aqueous medium by uio-66 metal organic frameworks (MOFs): A correlative analysis of adsorption behavior. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2740, No. 1). AIP Publishing.
- Shahawy, A., Ahmed, I., Wagdy, R., Ragab, A., & Shalaby, N. (2021). Phragmites australis (reed) as an efficient, eco-friendly adsorbent for brackish water pre-treatment in reverse osmosis: a kinetic study. *Molecules*, 26(19), 6016. <https://doi.org/10.3390/molecules26196016>
- Showman, M., Omara, R., El-Ashtouky, E., Farag, H., ve El-Latif, M. (2024). Formulation of silver phosphate g<sup>-1</sup>raphene/silica nanocomposite for enhancing the photocatalytic degradation of TB dye in aqueous solution. *Scientific Reports*, 14(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66054-5>
- Siddique, I. M. (2024). Exploring Functional Groups and Molecular Structures: A Comprehensive Analysis using FTIR Spectroscopy. *development*, 1, 2.
- Silva, V., Silva, P., Cartaxo, J., Rodrigues, A., Menezes, R., & Neves, G. (2023). Isothermal and kinetic studies for the removal of malachite green and congo red dyes using wastes from mining and processing perlite in different particle sizes as sustainable adsorbents. *Sustainability*, 15(21), 15562. <https://doi.org/10.3390/su152115562>

- Singh, R., Singh, T. S., Odiyo, J. O., Smith, J. A., and Edokpayi, J. N. (2020). Evaluation of Methylene Blue Sorption onto Low-Cost Biosorbents: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Journal of Chemistry*, 2020(1), 845 °C049.
- Son, K., Cmarik, G. E., Knox, J. C., Weibel, J. A., & Garimella, S. V. (2018). Measurement and prediction of the heat of adsorption and equilibrium concentration of CO<sub>2</sub> on zeolite 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(5), 1663–1674. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00019>
- Soylu, M., & Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11–20. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.297064>
- Spah, M. ve Spah, D. C. (2025). Review of latest technologies on waste water treatment. *International Journal of Engineering Science Technologies*, 9(1). <https://doi.org/10.29121/ijoest.v9.i1.2025.700>
- Sun, C., Sun, L., & Sun, X. (2013). Graphical evaluation of the favorability of adsorption processes by using conditional Langmuir constant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14251–14260. <https://doi.org/10.1021/ie401571p>
- Sun, Q., He, J., & Lu, J. (2022). Recent advances and potential applications of flexible adsorption and separation materials: A review. *Energy Science & Engineering*, 11(2), 952–973. <https://doi.org/10.1002/ese3.1334>
- Sun, W., Xu, Y., Zhou, Y., Zeng, Z., Wang, L., & Ouyang, J. (2024). Topographic Scanning Electronic Microscopy Reveals the 3D Surface Structure of Materials. *Advanced Functional Materials*, 2420372.
- Sunerli, E., ve Aydın, M. (2019). Doğal boyamanın farklı tekstil lifleri ile oluşturulan yüzeylere etkisi. *The Journal of International Lingual Social and Educational Sciences*, 5(1), 196–203. <https://doi.org/10.34137/jilses.477947>
- Tadepalli, S., Murthy, K., & Sahu, O. (2022). Interparticle diffusion and thermodynamic modeling studies for the removal of heavy metals using mixed adsorbents in industrial effluents. *Environmental Quality Management*, 32(3), 375–388. <https://doi.org/10.1002/tqem.21927>

- Takeyama, A., Nagata, Y., Shirouchi, B., Nonaka, C., Aoki, H., Haraguchi, T., ... ve Tanaka, K. (2018). Dietary *Sparassis crispa* reduces body fat mass and hepatic lipid levels by enhancing energy expenditure and suppressing lipogenesis in rats. *Journal of Oleo Science*, 67(9), 1137–1147. <https://doi.org/10.5650/jos.ess18043>
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, Á., Aguilar-Bermúdez, F., Pájaro-Moreno, Y., & González-Delgado, Á. D. (2023). Evaluation of adsorbent biomaterials based on coconut mesocarp for treatment of wastewater contaminated with tartrazine dye. *Processes*, 11(11), 3115. <https://doi.org/10.3390/pr11113115>
- Thybring, E., Glass, S., & Zelinka, S. (2019). Kinetics of water vapor sorption in wood cell walls: State of the art and research needs. *Forests*, 10(8), 704. <https://doi.org/10.3390/f10080704>
- Tosun, E., Boztepe, C., Baysar, A., ve Künkül, A. (2019). Removal of acid dyes from wastewater using poly(acrylamide–vinylimidazole) hydrogel. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 25(8), 914–921. <https://doi.org/10.5505/pajes.2019.13914>
- Tran, H., Ninh, P., Lima, É., Bollinger, J., Dat, N., Chao, H., ... & Juang, R. (2022). Revisiting the calculation of thermodynamic parameters of adsorption processes from the modified equilibrium constant of the redlich–peterson model. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(2), 462–472. <https://doi.org/10.1002/jctb.7258>
- Tripathi, M., Singh, S., Pathak, S., Kasaudhan, J., Mishra, A., Bala, S., ... & Pathak, N. (2023). Recent strategies for the remediation of textile dyes from wastewater: a systematic review. *Toxics*, 11(11), 940. <https://doi.org/10.3390/toxics11110940>
- Uchida, M., Horii, N., Hasegawa, N., Oyanagi, E., Yano, H., ve Iemitsu, M. (2019). *Sparassis crispa* intake improves the reduced lipopolysaccharide-induced TNF- $\alpha$  production that occurs upon exhaustive exercise in mice. *Nutrients*, 11(9), 2049. <https://doi.org/10.3390/nu11092049>
- Ullah, T., Firdous, S., Mehmood, A., Shaheen, H., ve Dar, M. (2017). Ethnomycological and nutritional analyses of some wild edible mushrooms from Western Himalayas, Azad Jammu and Kashmir (Pakistan). *International*

- Journal of Medicinal Mushrooms*, 19(10), 949–955.  
<https://doi.org/10.1615/intjmedmushrooms.2017024383>
- Uysal, H., ve Çelik, H. (2023). Endüstriyel amaçlı kullanılan bazı boyar maddelerin mutajenik etkilerinin *Drosophila* kanat benek testi ile in vitro olarak belirlenmesi. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(2), 94–103. <https://doi.org/10.46239/ejbcs.1377815>
- Vara, D., Jha, S., Bisht, S., Shahabuddin, S., Gaur, R., & Tyagi, I. (2024). Sustainable Bio-Based Adsorbents for Simultaneous and Efficient Removal of Hazardous Dyes from Aqueous Solutions. *Toxics*. <https://doi.org/10.3390/toxics12040266>
- Vasić, V., Kukić, D., Šćiban, M., Đurišić-Mladenović, N., Velić, N., Pajin, B., ... & Šereš, Z. (2023). Lignocellulose-based biosorbents for the removal of contaminants of emerging concern (CECs) from water: A review. *Water*, 15(10), 1853. <https://doi.org/10.3390/w15101853>
- Vasudevan, S., Sozhan, G., Ravichandran, S., Jayaraj, J., Lakshmi, J., & Sheela, M. (2008). Studies on the removal of phosphate from drinking water by electrocoagulation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6), 2018–2023. <https://doi.org/10.1021/ie0714652>
- Veli, S., Özbay, B., Özbay, İ., Arslan, A., & Çebi, E. (2018). Elektrokoagülasyon prosesi ile gıda endüstrisi atıksuyunun arıtımında optimum koşulların belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 932. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.28988>
- Verma, P., & Samanta, S. K. (2018). A direct method to determine the adsorbed dyes on adsorbent via processing of diffuse reflectance spectroscopy data. *Materials Research Express*, 6(1), 015505.
- Vieira, R. H. S. F., Guimarães, D. O., da Silva, F. P., ve de Oliveira, P. M. (2020). Biosorption of dyes using *Pleurotus* species biomass: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 25759–25773. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08949-7>
- Wang, D., Liu, S., Dong, B., Yuan, L., Pan, H., & Zhao, Q. (2023a). Research progress on factors affecting oil-absorption performance of cement-based materials. *Materials*, 16(8), 3166. <https://doi.org/10.3390/ma16083166>

- Wang, R., Chu, Y., & Chen, M. (2017). Adsorption kinetics of  $^{137}\text{Cs}^+ / ^{90}\text{Sr}^{2+}$  on ca-bentonite. *Water Environment Research*, 89(9), 791-797. <https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254593>
- Wang, S., Dou, J., Zhang, T., Li, S., & Chen, X. (2023b). Selective adsorption of methyl orange and methylene blue by porous carbon material prepared from potassium citrate. *Acs Omega*, 8(38), 35024-35033. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04124>
- Wang, Z., Zhang, L., & Jing, Z. (2009). Removal of brilliant green from aqueous solution using diatomite-attapulgite composite nano-size adsorbent. *Key Engineering Materials*, 419-420, 525-528. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.419-420.525>
- Wołowicz, A., Wawrzekiewicz, M., Podkościelna, B., Tarasiuk, B., Blazevska-Gilev, J., & Sevastyanova, O. (2024). Polymeric resins containing modified starch as environmentally friendly adsorbents for dyes and metal ions removal from wastewater. *Frontiers in Chemistry*, 12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1496901>
- Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W., & McKay, G. (2007). Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Adsorption*, 14(1), 11-20. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9041-5>
- Woo, S., Lee, H., Ji, H., & Kim, Y. (2021). Adsorption isotherm model for analyzing the adsorption characteristics of water vapor to commercially available silica gel adsorbents for adsorption desalination applications. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 66(2), 1144-1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00927>
- Wu, C., Kuo, C., & Chen, M. (2012). Adsorption of copper ions from aqueous solutions by chitin. *Advanced Materials Research*, 550-553, 2424-2427. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.2424>
- Wu, J., Wang, H., Shen, H., Shen, C., Zhu, Y., Wu, J., ... & Ran, H. (2021). Experimental and kinetic analysis of  $\text{H}_2\text{O}$  on  $\text{Hg}^0$  removal by sorbent traps in oxy-combustion atmosphere. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(33), 12200-12209. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01636>

- Xu, G., Shen, Z., & Guo, R. (2013). The kinetics studies for the adsorption of furadan from aqueous solution by orange peel. *Advanced Materials Research*, 842, 187-191. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.842.187>
- Yamini, Y., Faraji, M., Rajabi, A. A., ve Nourmohammadian, F. (2018). *Ultra Efficient Removal of Basic Blue 41 from Textile Industry's Wastewaters by Sodium Dodecyl Sulphate Coated Magnetite Nanoparticles: Removal, Kinetic and Isotherm Study*. 5(2), 205–215. <https://doi.org/10.22036/ABCR.2018.111289.1175>
- Yapıcıoğlu, P., & Demir, Ö. (2017). Atıksu arıtma tesisleri için iklim değişikliğine ve sera etkisine genel bir bakış. *Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering*, 22(3), 235–250. <https://doi.org/10.17482/uumfd.306858>
- Yesuf, J., DeVantier, B., & Chevalier, L. (2007). Bisolute equilibrium studies for the sorption of basic dyes on a GAC from almond shells: A nonlinear approach. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 8(3–4), 387–393. <https://doi.org/10.1007/s11267-007-9156-4>
- Yılmaz, N., ve Alagöz, O. (2019). Nar kabuklarından kimyasal aktivasyon ile hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 1–12. <https://doi.org/10.31202/ecjse.583102>
- Yoshitomi, H., Iwaoka, E., Kubo, M., Shibata, M., ve Gao, M. (2010). Beneficial effect of *Sparassis crispa* on stroke through activation of AKT/eNOS pathway in brain of SHRSP. *Journal of Natural Medicines*, 65(1), 135–141. <https://doi.org/10.1007/s11418-010-0475-9>
- Yu, W., Xu, J., Li, J., Zhu, S., Xie, J., Zhou, Z., ... ve Chen, K. (2022). Hollow structured kapok fiber-based hierarchical porous biocarbons for ultrahigh adsorption of organic dyes. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 61(11), 4114-4124. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04783>
- Yurtsever, A., Uçar, D., & Şahinkaya, E. (2019). Biyolojik olarak arıtılmış tekstil endüstrisi atıksularının laboratuvar ölçekli çapraz akış sisteminde ters ozmoz membranları kullanılarak geri kazanımı. *Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering*, 735–750. <https://doi.org/10.17482/uumfd.438889>

- Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., & Zhang, Q. (2006). Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1115–1122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.061>
- Zhao, H., Luo, X., Zhang, H., Sun, N., Wei, W., & Sun, Y. (2018). Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: A review. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8(1), 11–36. <https://doi.org/10.1002/gg.1758>
- Zhao, Y., Song, Y., Li, R., Lu, F., Yang, Y., Huang, Q., ... & Li, Y. (2023). Enhanced reactive brilliant blue removal using chitosan–biochar hydrogel beads. *Molecules*, 28(16), 6137. <https://doi.org/10.3390/mol166137>
- Zhou, X., Han, M., Fuseni, A., & Yousef, A. (2012). Adsorption–desorption of an amphoteric surfactant onto permeable carbonate rocks. *Society of Petroleum Engineers*. <https://doi.org/10.2118/153988-ms>
- Zienkiewicz-Strzalka, M., Blachnio, M., Derylo-Marczewska, A., Winter, S., & Maciejewska, M. (2024). Mesoporous carbons and highly cross-linking polymers for removal of cationic dyes from aqueous solutions—studies on adsorption equilibrium and kinetics. *Materials*, 17(6), 1374.
- Zou, H., Li, N., Wang, L., Yu, P., & Yan, X. (2014). Equilibrium and kinetic studies of  $\text{Cd}^{2+}$  biosorption by the brown algae *Sargassum fusiforme*. *Plos One*, 9(4), e95242. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095242>