



## Adsorption of acid violet 90 dye with Chitosan/Nanoclay beads

Müjgan Okur<sup>1\*</sup>, Berkay Taşkıntuna<sup>2</sup>

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Türkiye

### Highlights:

- Preparation of chitosan/modified montmorillonite
- Evaluation of chitosan/modified montmorillonite in the adsorption of Acid Violet (AV 90) dye

### Keywords:

- Chitosan
- Nanoclay
- Adsorption isotherms
- Adsorption

### Article Info:

Research Article  
Received: 31.07.2023  
Accepted: 09.12.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1334945

### Correspondence:

Author: Müjgan Okur  
e-mail: mtelli@gazi.edu.tr  
phone: +90 312 582 3514

### Graphical/Tabular Abstract

Synthetic dyes are widely used as colorants in many industrial areas such as paper, plastic, leather, wool and textile. When wastewater containing these dyes is released into the receiving water environment without treatment, it reduces the light transmittance of the aquatic environment, preventing photosynthetic activities in aquatic life, and harming the environment, animal and human life cycles. Therefore, dyes must be purified from water. In this study, CTS/nanoclay beads containing chitosan (CTS) and nanoclay were prepared for dye adsorption. Figure A summarized the experimental study.

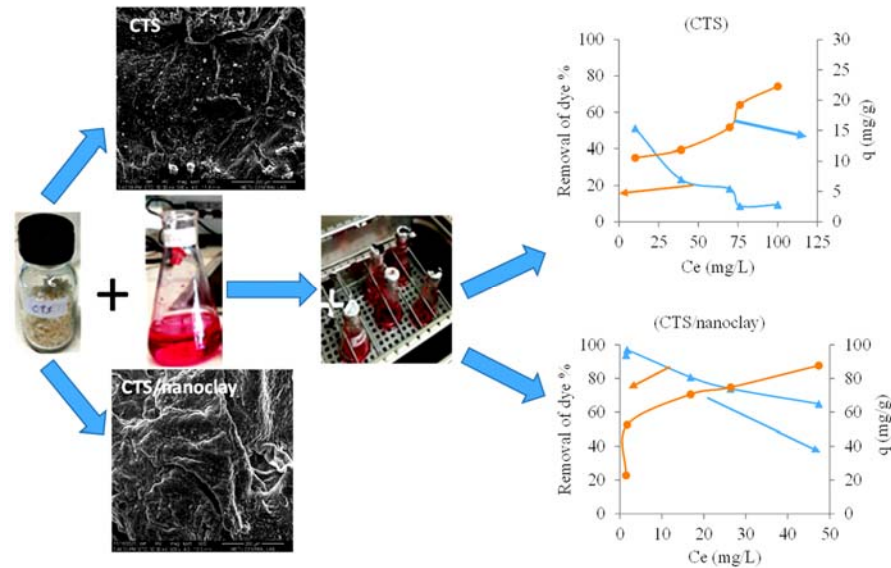


Figure A. Adsorption of Acid Violet 90 Dye with CTS and CTS/ nanoclay

**Purpose:** In this study, CTS/nanoclay beads containing chitosan (CTS) and nanoclay were prepared for dye adsorption.

**Theory and Methods:** Adsorption is one of the methods in which cost-effective, easy-to-apply and effective removal efficiencies are obtained. This study prepared CTS/nanoclay beads containing chitosan (CTS) and nanoclay for dye adsorption. Initial pH values were changed in the range of 2-6 and the dye concentration was changed in the range of 25-125 mg/L. Adsorption experiments were carried out in 50 mL volume, the adsorbent dosage of 1 g/L, temperature of 30 °C and shaking speed of 100 rpm. The dye concentration was determined in a UV spectrophotometer at a wavelength of 524 nm.

**Results:** The morphological structures of the beads were investigated by SEM and functional groups were analyzed by FT-IR. The effect of initial pH (2-6) and dye concentration (25-125 mg/L) on AV90 adsorption with CTS and CTS/nanoclay was investigated. Experiments were carried out in a batch system. The highest dye removal was obtained at pH 2. Adsorption isotherm models (Langmuir, Freundlich and Temkin) were applied to the experimental data and it was seen that Langmuir was the most suitable model for AV90 adsorption. The adsorption capacities ( $q_m$ , mg/g) obtained from the Langmuir isotherm model are 26.81 mg/g for CTS and 91.74 mg/g for CTS/nanoclay.

**Conclusion:** In this study, it was seen that the CTS and CTS/nanoclay beads can be used successfully in dye adsorption.



## Kitosan/Nanokil küreler ile asit violet 90 boyarmaddesinin adsorpsiyonu

Müjgan Okur<sup>1\*</sup>, Berkay Taşkıntuna<sup>2</sup>

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- Kitosan ve kitosan/nanokil adsorbentlerinin hazırlanması
- Adsorbentlerin Asit Violet (AV 90) adsorpsiyonunda değerlendirilmesi
- Adsorpsiyon izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich ve Temkin) deneysel verilere uygulanması

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 31.07.2023

Kabul: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1334945

### Anahtar Kelimeler:

Kitosan,  
montmorillonit,  
adsorpsiyon izotermeleri,  
adsorpsiyon

### ÖZ

Sentetik boyar maddeler kağıt, plastik, deri, yün ve tekstil gibi birçok endüstriyel alanda renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu boyar maddeleri içeren atıksular arıtılmadan alıcı su ortamlarına bırakıldığında, su ortamının ışık geçirgenliğini azaltarak sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteleri engellemekte, çevre, hayvan ve insan yaşam döngülerine zarar vermektedir. Bu nedenle boyar maddelerin sulardan arıtılmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon uygun maliyetli, kolay uygulanabilir ve etkili giderim verimlerinin elde edildiği yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada boyar madde adsorpsiyonunda kullanılmak üzere kitosan (CTS) ve nanokil içeren CTS/nanokil küreler hazırlanmıştır. Deneysel metal-kompleks bir boyar madde olan Asit Violet 90 (AV90) kullanılmıştır. CTS ve CTS/nanokil küreler damlatma yöntemiyle hazırlanmıştır. Kürelerin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile ve fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ile incelenmiştir. Küreler ile AV90 adsorpsiyonuna başlangıç pH (2-6) ve boyar madde derişiminin (25-125 mg/L) etkisi incelenmiştir. Deneysel kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. En yüksek boyar madde giderimi pH 2’de elde edilmiştir. Elde edilen deneysel verilere adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich ve Temkin) uygulanmış ve AV90 adsorpsiyonu için en uygun modelin Langmuir olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_m$ , mg/g) CTS için 26,81 mg/g ve CTS/nanokil için 91,74 mg/g’dir. Yapılan çalışma ile nanokil içeren kürelerin boyar madde adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

## Adsorption of acid violet 90 dye with Chitosan/Nanoclay beads

### HIGHLIGHTS

- Preparation of chitosan and chitosan/nanoclay adsorbents
- Evaluation of adsorbents in the Acid Violet 90 (AV 90) adsorption
- Application of adsorption isotherm models (Langmuir, Freundlich and Temkin) to experimental data

### Article Info

Research Article

Received: 31.07.2023

Accepted: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1334945

### Keywords:

Chitosan,  
nanoclay,  
adsorption isotherms,  
adsorption

### ABSTRACT

Synthetic dyes are widely used as colorants in many industrial areas such as paper, plastic, leather, wool and textile. When wastewater containing these dyes is released into the receiving water environment without treatment, it reduces the light transmittance of the aquatic environment, preventing photosynthetic activities in aquatic life, and harming the environment, animal and human life cycles. Therefore, dyes must be purified from water. Adsorption is one of the methods in which cost-effective, easy-to-apply and effective removal efficiencies are obtained. In this study, CTS/nanoclay beads containing chitosan (CTS) and nanoclay were prepared for use in dye adsorption. Acid Violet 90 (AV90), a metal-complex dye, was used in the experiments. CTS and CTS/nanoclay beads were prepared by the drop method. The morphological structures of the beads were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and functional groups were investigated by Fourier transmission infrared spectroscopy (FT-IR). The effect of initial pH and dye concentration on AV90 adsorption with spheres was investigated. Experiments were carried out in batch system. The highest dye removal was obtained at pH 2. Adsorption isotherm models (Langmuir, Freundlich and Temkin) were applied to the experimental data obtained and it was seen that Langmuir was the most suitable model for AV90 adsorption. The adsorption capacities ( $q_m$ , mg/g) obtained from the Langmuir isotherm model are 26.81 mg/g for CTS and 91.74 mg/g for CTS/nanoclay. In this study, it was seen that the beads containing nanoclay can be used successfully in dye adsorption.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : \*mtelli@gazi.edu.tr, b.taskintuna@gmail.com / Tel: +90 312 582 3514

## 1. Giriş (Introduction)

Kağıt, plastik, deri, kozmetik, gıda, yün, halı ve tekstil endüstrileri renklendirici olarak boyar maddeleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık 100.000'den fazla farklı çeşitlilikte ve yılda  $7 \times 10^5$  ton boya ve pigment üretilmekte ve bunların %1-15'i alıcı ortamlara deşarj edilmektedir [1,2]. Sentetik organik boyar maddelerin düşük derişimlere bile alıcı su ortamlarına karışması durumunda insanlara, sucul sistemlere ve doğal çevreye oldukça zararlı etkileri olmaktadır [3]. Boyar maddeler oldukça kararlı bir yapıya sahip olup kimyasal, biyolojik ve fotolitik işlemler sonucu kolayca parçalanmayan oldukça karmaşık organik moleküllerdir. Ayrıca boyar maddeler toksik özellikte olup, su ekosistemi, hayvan ve insan yaşam döngüleri için önemli tehditlere neden olurlar [4]. Alıcı su ortamlarına karışan renkli atıksular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltarak sucul organizmaların fotosentetik aktivitelerini de olumsuz yönde etkilemektedirler. Boyar maddeler anaerobik koşullar altında kanserojenik amin bileşiklerine parçalanabilmektedirler [2, 5]. Bu nedenle boyarmadde içeren atıksuların renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır [5]. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Geleneksel arıtma yöntemlerinin birçoğunun ya maliyeti yüksek olmakta ya da verimli arıtma yapamamaktadır. Adsorpsiyon işlemi uygun maliyetli ve kolay uygulanabilir olması, daha etkili bir yöntem olması nedeniyle özellikle boyar maddeleri atık suların gidermek için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir [1-3, 6]. Adsorpsiyon işleminde genellikle aktif karbon, zeolit, talaş, uçucu kül-kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi doğal adsorbanlar kullanılabilmektedir [1, 7]. Bununla birlikte silika [8], kitosan [7, 9], montmorillonit [10-12], bentonit [3] gibi malzemeler de boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmaktadır.

Kitosan, doğada bulunan en bol polisakkaritlerden biri olan kitinin alkalın N-deasetilasyonu ile elde edilen D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin gibi amino polisakkarit birimlerini içeren lineer bir biyopolimerdir [10]. Kitosanın toksik olmaması, biyoyumlu, biyobozunur ve antimikrobiyal özelliklere sahip olması pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [1]. Kitosan ile toz, film, lif, zar, boncuk, gözenekli yapılar, mikroküreler ve hidrojel formunda malzemeler hazırlanabilmektedir [13]. Kitosan moleküllerinin yapılarında bulunan hidroksil (-OH) ve amino (-NH<sub>2</sub>) grupları boyar maddelerin, ağır metallerin ve antibiyotiklerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamaktadır [3, 14]. Kitosan sahip olduğu özellikler nedeniyle boyar madde giderimi [4, 15], kontrollü ilaç salımı [13, 16], enzim immobilizasyonu [17], ambalaj filmi [18] gibi pek çok alanda kullanılabilmektedir. Kitosana kil, silis, karbon nanotüp gibi farklı dolgu malzemeleri eklenerek kompozitleri elde edilebilir. Bu şekilde hazırlanan kompozit malzemelerin, saf polimerlere kıyasla fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerinin artırılabilceği belirtilmiştir [13]. Bu malzemeler arasında en çok kullanılanlar killerdir. Kil mineralleri doğada bol miktarda bulunurlar, maliyetleri düşüktür ve yüksek kation değişim kapasitesine sahiptirler [11]. Montmorillonit (Na,Ca)<sub>0,33</sub> (Al,Mg)<sub>2</sub> (Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O yapısında 2:1 oranında tetrahedral olarak düzenlenmiş Si<sup>+4</sup> iyonları ve oktahedral Al<sup>+3</sup> iyon tabakalarına sahip doğal bir kil mineralidir [15]. Montmorillonit geniş bir spesifik yüzey alanına ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Montmorillonit yapısındaki inorganik kationlar organik kationlarla değiştirilerek modifiye edilebilmektedir [19]. Böyle bir modifikasyon işleminde katmanlar arasındaki değişebilen kationlar, kationik yüzey aktif maddelerle kolayca yer değiştirebilmektedir [20]. Montmorillonitin çeşitli yüzey aktif maddeler ile modifiye edilerek boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmasıyla adsorpsiyon verimi artırılabilir [20,21]. Bu çalışmada % 15-35 okta desil amin, %0,5-5 amino propil trietoksi silan ile modifiye

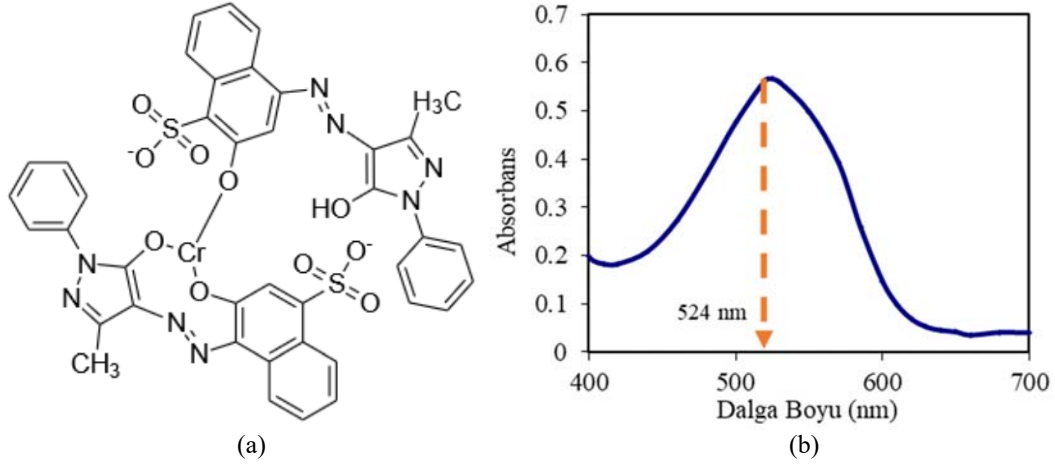
edilmiş nanokil kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan nanokil daha önce Hassani vd. [22] tarafından Bazik Yeşil 4 ve Bazik Sarı 28 boyar maddelerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Ayrıca Nagarpita vd. [23] nanokil/kitosan/CMC aşılı sodyum akrilat-ko-akrilamid ile kristal violet, naftol yeşil ve sunset sarı boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada boyar madde olarak AV90 metal kompleks (1:2 krom kompleks) boyar maddesi kullanılmıştır. Boyar maddeler çok çeşitli olup farklı kimyasal yapılara ve fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu nedenle adsorpsiyon özellikleri değişiklik gösterebilmektedir. Çalışmada saf CTS ve nanokil katkılanmış CTS kompozitlerin hazırlanması ve AV90 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. CTS/nanokil daha önce farklı kimyasal yapıları boyar maddelerin (kristal violet, naftol yeşili, sunset sarısı) adsorpsiyonunda kullanılmış olmakla birlikte [23] metal kompleks bir boyar madde olan AV90 adsorpsiyonunda kullanımına daha önce rastlanmamıştır. Bu çalışmada saf kitosan ve kitosan/nanokil (CTS/nanokil) kürelerinin AV 90 adsorpsiyonunda kullanılabilirliği ve nanokil katkısının kitosanın adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla saf kitosan küreler ve nanokil içeren CTS/nanokil küreler damlatma metoduyla hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbentlerin karakterizasyonu için SEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. CTS ve CTS/nanokil adsorbentlerle AV90 adsorpsiyonuna pH ve başlangıç boyar madde derişiminin etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinden elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu test edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sonrası CTS ve CTS/nanokil örneklerinin FT-IR spektrumları incelenmiştir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

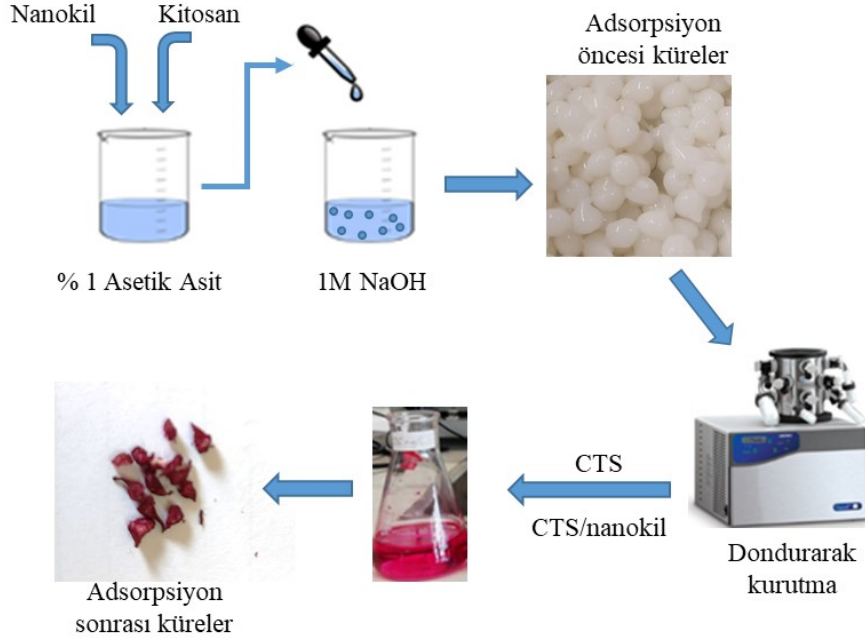
Kitosan (Deasetilasyon derecesi, 85%) ve nanokil (15-35 (ağırlıkça %) okta desil amin, 0,5-5 (ağırlıkça %) amino propil trietoksi silan ile modifiye edilmiş montmorillonit) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Asetik asit (glasiyel, 100%, susuz) ISOLAB'dan temin edilmiştir. C.I. Acid Violet 90 (AV90) boyar maddesi bir tekstil firmasından temin edilmiştir. AV 90 boyar maddesinin molekül formülü C<sub>40</sub>H<sub>27</sub>CrN<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> ve molekül ağırlığı 941,80 g/mol'dür [24]. AV90 boyar maddesinin molekül yapısı ve UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 1'de verilmiştir [25].

### 2.1. Adsorbent Malzemelerin Hazırlanması (Preparation of Adsorbent Materials)

Bu çalışmada saf kitosan (CTS) ve nanokil içeren CTS/nanokil küreler hazırlanmış ve bu kürelerin AV90 adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. CTS küreleri hazırlamak için %2 (ağırlık/hacim) olacak şekilde kitosan 100 mL %1'lik (hacim/hacim) asetik asit çözeltisine eklenmiş ve kitosan çözününceye kadar 18 saat süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 200 mL 2 M NaOH çözeltisine damla damla eklenerek kürelerin oluşması sağlanmıştır. CTS/nanokil hazırlamak için 0,5 gram nanokil 100 mL %1'lik (hacim/hacim) asetik asit çözeltisine eklenerek karışmaya bırakılmıştır. CTS/nanokil oranı 4:1 (ağırlık/ ağırlık) olacak şekilde ayarlanmıştır. Nanokil, çözeltide 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine %2 (ağırlık/hacim) olacak şekilde kitosan ilave edilmiş ve kitosan tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Oluşan karışım 200 mL 2 M NaOH çözeltisine damla damla eklenmiş ve küreler oluşturulmuştur [17]. Damlatma işlemi bittikten sonra bu çözeltiler 2 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen CTS ve CTS/nanokil küreleri çözeltilerden ayrılmış ve saf su ile yıkanmıştır. Bu aşamada elde edilen kürelerin çapı 2,5 cm'dir. Bu örnekler derin dondurucuda bir gece bekletilerek donması sağlanmış ve dondurarak kurutma yöntemiyle kurutulmuştur. Dondurarak kurutma yönteminde dondurulmuş örnekler -80°C sıcaklıkta vakum basıncında kurutulmaktadır (Şekil 2).



Şekil 1. AV90 molekül yapısı (a) ve AV90'nın UV-Vis absorpsiyon spektrumu (b)  
(Molecular structure of AV90 (a) and UV-Vis absorption spectra of AV90 (b))



Şekil 2. Deneysel çalışmanın şematik gösterimi (Schematic representation of the experimental study)

## 2.2. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

CTS ve CTS/nanokil adsorbentlerinin boyar madde adsorpsiyon özelliklerini incelemek için farklı pH (2-6) ve başlangıç boyar madde derişimlerinde (25-125 mg/L) deneyler yapılmıştır. Başlangıç pH değerleri 2-6 arasında değiştirilmiştir. pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri 30 mg/L boyar madde derişiminde ve 50 mL hacminde gerçekleştirilmiştir. Her birine adsorbent dozajı 1 g/L olacak şekilde adsorbent eklenerek su banyosunda 30 °C sıcaklıkta ve 100 rpm hızında karıştırılmıştır. Deneyler sırasında ortamdan alınan numunelerdeki boyar madde derişimi, UV spektrofotometrede 524 nm dalga boyunda absorbansları ölçülerek belirlenmiştir. Başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkilerinin incelendiği çalışmalarda ise boyar madde derişimi 25-125 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Deneyler sırasında alınan örneklerdeki boyar madde giderim yüzdeleri Eş. 1 ile ve boyar madde giderim kapasiteleri ( $q_t$ , mg boyar madde/g adsorbent) Eş. 2 ve Eş. 3 ile hesaplanmıştır [5].

$$\% \text{Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \quad (3)$$

Burada,  $C_0$ : başlangıç boyar madde derişimini (mg/L),  $C_t$ : t anındaki boyar madde derişimini (mg/L),  $C_e$ : dengedeki boyar madde derişimini (mg/L),  $q_t$ : t anındaki boyar madde giderim kapasitesini (mg/g),  $q_e$ : dengedeki boyar madde giderim kapasitesini (mg/g), V: çözelti hacmini (L), m: adsorbent miktarını (g) göstermektedir.

## 2.3. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan CTS ve CTS/nanokil adsorbentlerin yüzey morfolojileri QUANTA 400F marka alan

emiyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Adsorbentlerin yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektrum taraması yapılarak, 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında incelenmiştir. FT-IR analizleri Jasco 4700 ATR/FT-IR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

#### 3.1. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

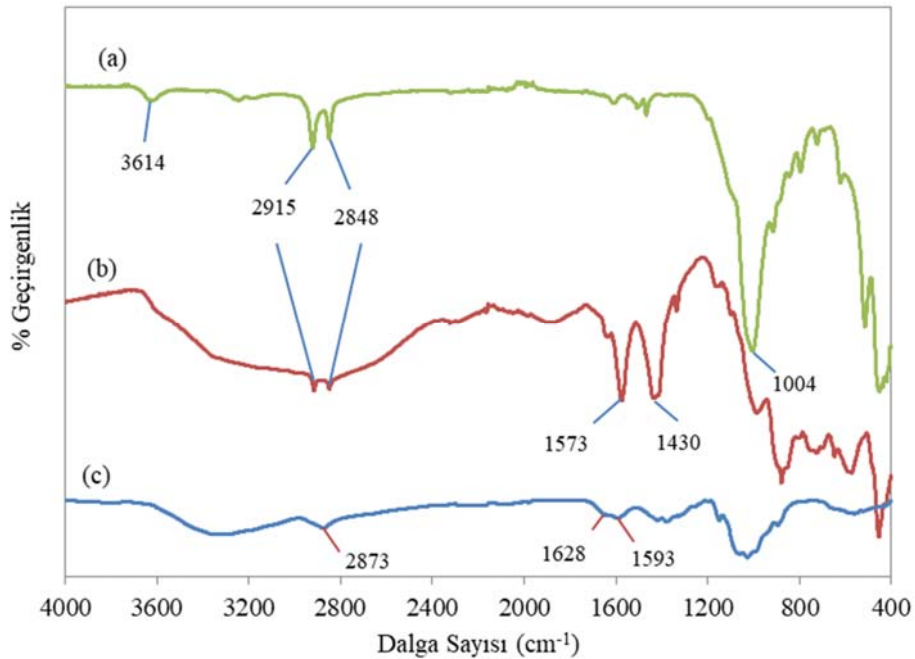
AV90 adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan CTS ve CTS/nanokil'nin fonksiyonel gruplarını inceleyebilmek için ATR/FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). CTS'e ait FT-IR spektrumunda 2873  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik simetrik C-H gerilme titreşimlerini, 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş pik kitosan yüzeyindeki -OH gerilme titreşimlerini göstermektedir [4]. FT-IR spektrumunda; 1628  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O amid grubunda esneme [4], 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H birincil amin bükülmesi [26], 1418  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme titreşimini [9,26], 1375  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme titreşimi görülmektedir. Bunlara ilaveten 1150  $\text{cm}^{-1}$ 'de antisimetrik C-O-C gerilme titreşimini, 1027 ve 1060  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşimlerini vermektedir [9,26]. Şekil 3 aynı zamanda CTS/nanokil'ye ait FT-IR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda hem CTS'ye ait hem de nanokil'e ait piklerin olduğu görülmüştür. Buna ilaveten CTS/nanokil'ye ait FT-IR spektrumunda 2915 ve 2848  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki yeni pik görülmüştür. Bu pikler CTS/nanokil yapısındaki nanokile ait piklerdir. 2915 ve 2848  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler nanokilin modifiye edildiği organik bileşiklerin yapısındaki asimetrik ve simetrik C-H gruplarına aittir [27]. Şekil 3'te 514, 795, 915, 1004, 1468, 1611, 2848, 2915 ve 3614  $\text{cm}^{-1}$  ise nanokil yapısına ait karakteristik piklerdir [12, 22, 27]. CTS yapısında görülen 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pikin şiddeti CTS/nanokil spektrumunda artış göstermiştir. Bu durum CTS/nanokil yapısındaki nanokil'den kaynaklanmaktadır. CTS/nanokil spektrumunda 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik –OH bükülme titreşimlerini, 1573  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik amino grupları göstermektedir [9,22,28]. CTS/nanokil'ye ait FT-IR spektrumlarında 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik C-H bükülme titreşimlerini göstermektedir.

Aynı zamanda 1098, 877, 574 ve 453  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler Si-O gerilme titreşimlerini, Al-Fe-OH bükülme titreşimlerini, Al-O-Si ve Si-O-Si deformasyonunu göstermektedir [9,12,29,30]. CTS/nanokil'e ait FT-IR spektrumunda hem CTS hem de nanokile ait piklerin olması CTS ve nanokilin kompozit oluşturmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. CTS ve nanokil ile hazırlanan CTS/nanokile ait FT-IR spektrumunda herhangi bir yeni pik gözlenmemiştir.

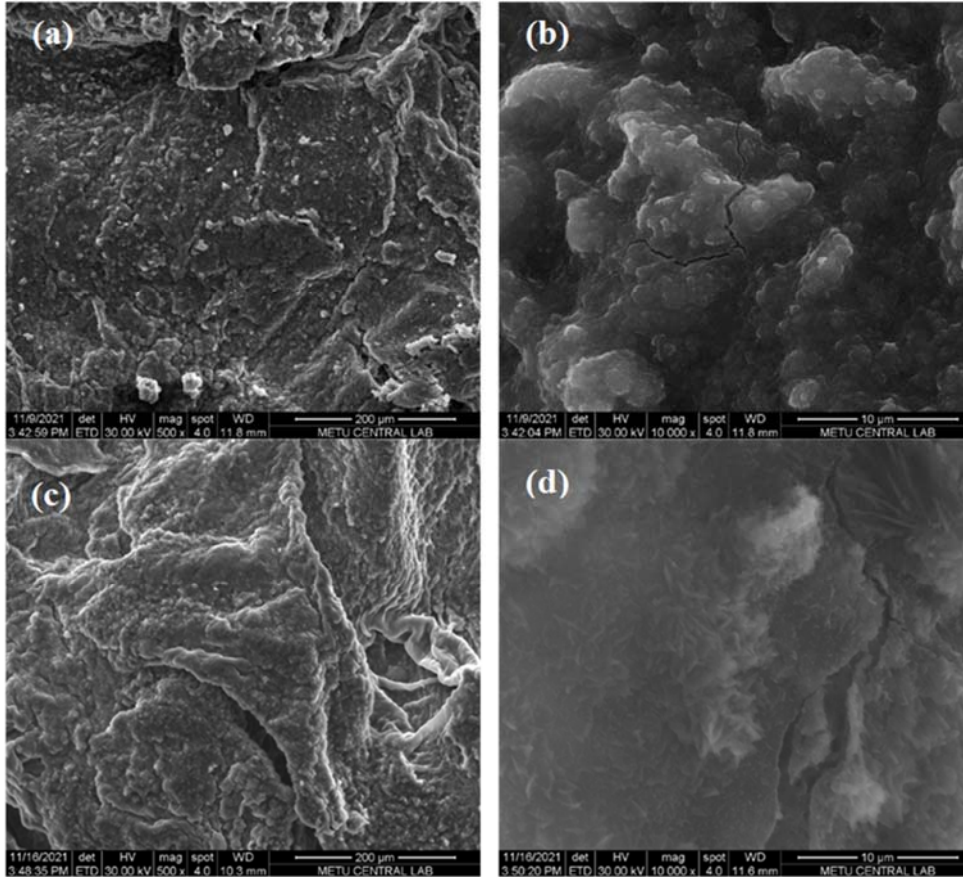
Adsorbent malzemelerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile incelenmiştir (Şekil 4). SEM görüntüleri her bir adsorbent için 500 x ve 10000 x büyütme ile verilmiştir. CTS'ye ait SEM görüntüleri (a,b) yüzeyin amorf yapılı, homojen olmayan ve pürüzlü yüzeylere sahip olduğunu göstermektedir [31]. CTS/nanokil (c,d) yüzeyinin homojen olmayan ve CTS'ye göre daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Nanokil, kitosanın yüzeyinde daha heterojen bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Benzer sonucu Altıntaş vd. [1] kitosan montmorillonit ile RBBR and MG adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada gözlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada kitosan/montmorillonitin kitosana göre daha düzensiz ve homojen olmayan yüzeylere sahip olduğu belirtilmiştir. Karaca vd. [9] kitosan/montmorillonit kompozitlerine ait SEM görüntülerinde, kompozit yüzeyinde kitosan ve montmorillonitin etkileşiminden kaynaklı topraklanmalar oluştuğunu belirtmişlerdir.

#### 3.2. pH'in Boyar Madde Giderimine Etkisi (The Effect of pH on Dye Removal)

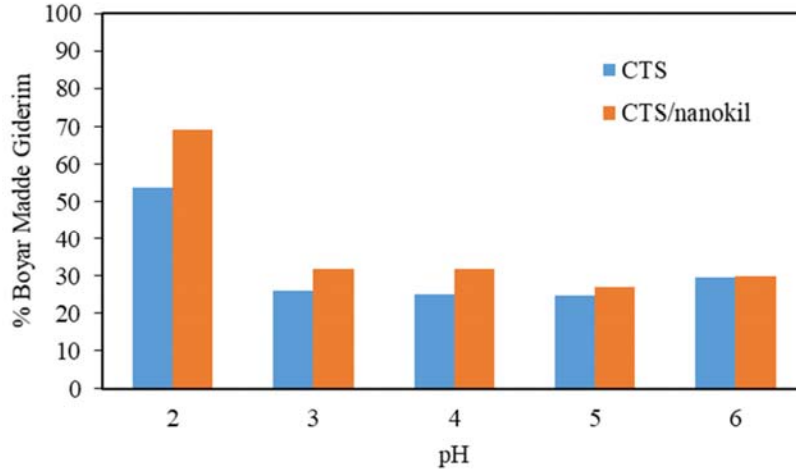
pH'in boyar madde adsorpsiyonuna etkisini incelemek için pH 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 30 mg/L boyar madde derişiminde, 0,05 g/50 mL adsorbent miktarında, 30°C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerin dengeye gelme süresinin 20 dakika olduğu gözlenmiştir. Farklı pH değerleri için CTS ve CTS/nanokil için boyar madde giderimleri Şekil 5'te verilmiştir. Her iki adsorbent için en yüksek boyar madde giderimi pH 2'de elde edilmiştir. Bu pH'ta CTS ile



Şekil 3. Nanokil (a), CTS/nanokil (b) ve CTS (c) için FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of nanoclay (a), CTS/nanoclay (b) and CTS (c))



Şekil 4. CTS (500x (a), 10 000x (b)) ve CTS/nanokil'in (500x (c), 10 000x (d)) SEM görüntüleri (SEM images of CTS (500x (a), 10 000x (b)) and CTS/nanoclay (500x (c), 10 000x (d)))



Şekil 5. pH'in adsorpsiyona etkisi (30°C, 0,05g adsorbent/50mL) (The effect of pH on adsorption (30°C, 0.05g adsorbent/50mL))

%53,8, CTS/nanokil ile %69,2 giderim elde edilmiştir. pH değeri 2'den 6'ya arttırıldığında boyar madde giderim yüzdesi azalmıştır. Bu durum boyar maddenin anyonik karakterde olmasından kaynaklanmaktadır. pH 2'de adsorbent yüzeyi katyonik olmakta ve anyonik boyar madde katyonik adsorbent yüzeyine elektrostatik etkileşim yoluyla bağlanmaktadır [5, 15]. Pereira vd. [11] düşük pH'larda kitosanın birincil amino gruplarının protonlandığını ( $-NH_3^+$ ) ve yüzeyin pozitif yüklü olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde

boyar maddenin sülfon grupları (Boyar madde— $SO_3Na$ ) sulu ortamda (Boyar madde  $-SO_3^-$ ) iyonlaşmaktadır. Böyle bir durumda kitosan ve boyar madde arasında elektrostatik etkileşim yoluyla adsorpsiyon gerçekleştiği belirtilmiştir [11]. Boyar madde derişiminin boyar madde giderimine etkisinin incelendiği deneyler pH 2'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda CTS ve CTS/nanokil'nin AV90 adsorpsiyon yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Şekil 5'te CTS/nanokil ile elde edilen boyar madde giderim

yüzdesinin CTS'e göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumun CTS yapısına ilaveten nanokil yapısında bulunan amin gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Başlangıç boyar madde derişiminin boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla boyar madde derişimi 25-125 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Başlangıç boyar madde derişiminin boyar madde giderim yüzdesine ve giderim kapasitesine (q) etkisi Şekil 6'da verilmiştir. En yüksek boyar madde giderimi en düşük boyar madde derişiminde CTS için %51 ve CTS/nanokil için %96 olarak elde edilmiştir. Boyar madde derişimi arttıkça % giderim düşmüş, buna karşılık giderim kapasitesi artmıştır. Bu durum adsorbent yüksek boyar madde derişimlerinde daha fazla boyar madde adsorpladığı anlamına gelmektedir.

AV90'nun CTS ve CTS/nanokil ile adsorpsiyon mekanizmasını inceleyebilmek için adsorpsiyon izoterm modellerinden (Langmuir, Freundlich ve Temkin) yararlanılmıştır (Eş. 4,5,6). Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsaymaktadır. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve ilgiye (afinite) sahip olduklarını da kabul etmektedir. Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul etmektedir. Temkin izotermine göre, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalış, doğrusal bir düzende meydana gelir. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösterir [5].

$$\text{Langmuir Modeli} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich modeli} \quad q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\text{Temkin modeli} \quad q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (6)$$

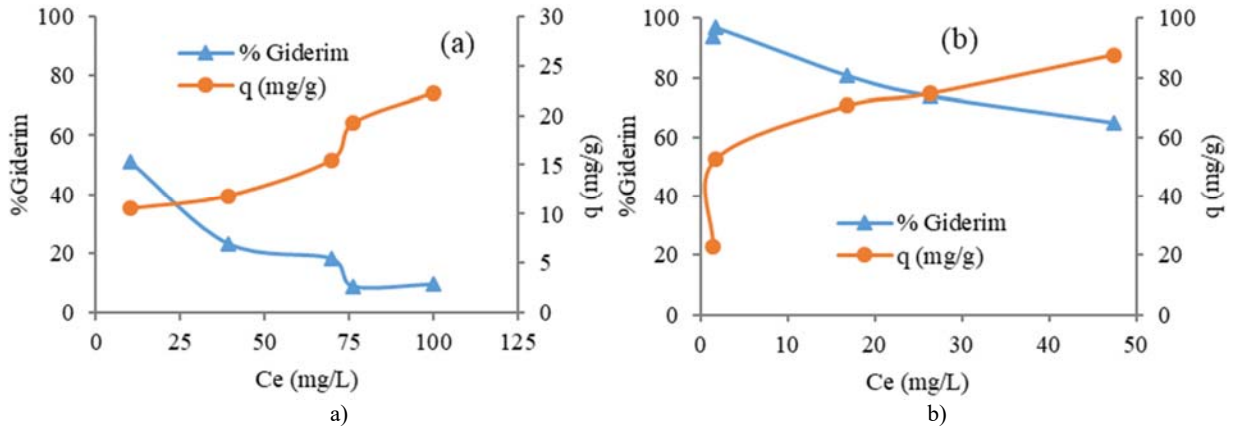
Bu eşitliklerde;  $C_e$ : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar maddenin derişimini (mg/L),  $q_e$ : birim adsorban üzerine adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g),  $K_L$ : Langmuir sabitini (L/g),  $q_m$ : tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $K_f$ : Freundlich sabitini,  $1/n$ : adsorpsiyon şiddetini,  $K_T$ : Temkin izotermi denge bağlanma sabitini (L/g),  $b$ : Temkin sabitini göstermektedir. Tablo 1'te Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deneysel

verilere uygulanmasıyla elde edilen model parametreleri verilmektedir. Adsorpsiyon izoterm modelleri korelasyon katsayıları açısından karşılaştırıldığında, en yüksek korelasyon katsayılarının CTS ve CTS/nanokil adsorbentleri için Langmuir izoterm modeli (CTS için  $R^2=0,869$  ve CTS/nanokil için  $R^2=0,990$ ) ile elde edildiği gözlenmiştir. Albadarin vd. [32] aktif lignin-kitosan ile metilen mavisi boyar madde adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile elde edildiği belirtilmiştir. Altıntığ vd. (2022) kitosan/montmorillonit ile Remazol Brilliant Blue R and Malahit Yeşili adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelin deney verileri ile daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir [1]. Şekil 7 ve Şekil 8'da adsorpsiyon izoterm modelleri ile deneysel verilerin karşılaştırılmasını göstermektedir. CTS ve CTS/nanokil ile AV90 adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm model eğrileri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Langmuir modelinden elde edilen  $q_m$  değerlerinin CTS ve CTS/nanokil için farklı olduğu, CTS/nanokil ile elde edilen  $q_m$  değerinin (91,74 mg/g), CTS için elde edildenden (26,81 mg/g) daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumun nanokil yapısında bulunan amin gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen bulgular aynı zamanda literatürde yapılan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Yapılan çalışmalarda oldukça farklı giderim kapasitelerinin elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumun adsorbent/adsorplayıcı etkileşimlerinin ve boyar maddelerin kimyasal yapılarının farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yanı sıra, Langmuir izotermi için,  $R_L$  boyutsuz faktörü (Eş. 7) kullanılabilir.  $R_L > 1$  ise adsorpsiyon olayı uygun değildir,  $R_L = 1$  ise doğrusal,  $0 < R_L < 1$  ise adsorpsiyon uygundur veya  $R_L = 0$  ise proses tersinmezdir [8]. Bu çalışmada CTS ve CTS/nanokil için  $R_L$  değerlerinin 0-1 aralığında olduğu, dolayısıyla AV90 adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu görülmüştür.

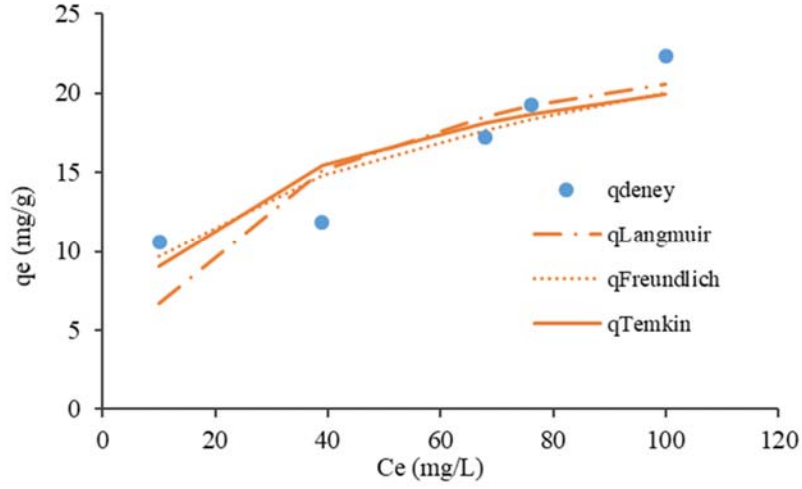
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

**Tablo 1.** Adsorpsiyon izoterm sabitleri  
(The constants of adsorption isotherms)

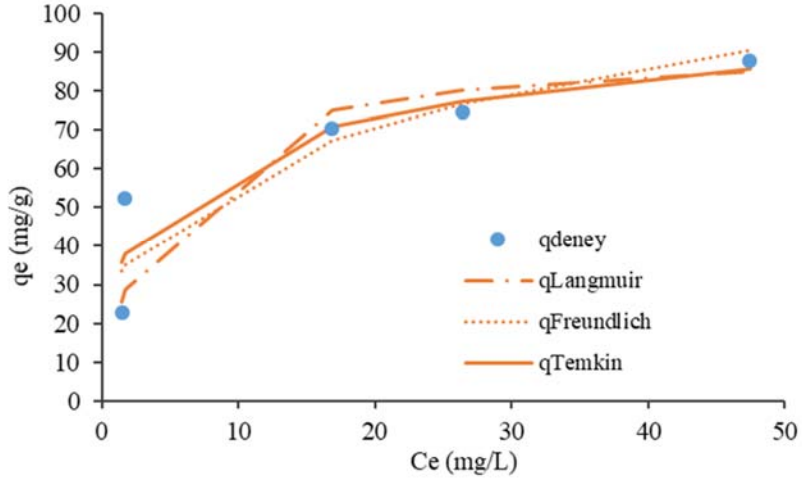
Model	Parametre	CTS	CTS/nanokil
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	26,81	91,74
	$K_L$ (L/mg)	0,033	0,265
	$R^2$	0,869	0,990
Freundlich	$1/n$	0,317	0,284
	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	4,643	30,28
	$R^2$	0,821	0,727
Temkin	$q_T$ (mg/g)	4,77	14,34
	$K_T$	0,655	8,39
	$R^2$	0,776	0,847



**Şekil 6.** Boyar madde derişiminin boyar madde giderimine etkisi, CTS (a), CTS/nanokil (b)  
(The effect of dye concentration on dye removal, CTS (a), CTS/nanoclay (b))



Şekil 7. CTS adsorbenti için deneysel verilerin izoterm modelleri ile karşılaştırılması  
(Comparison of the experimental data with isotherm models for CTS adsorbent)

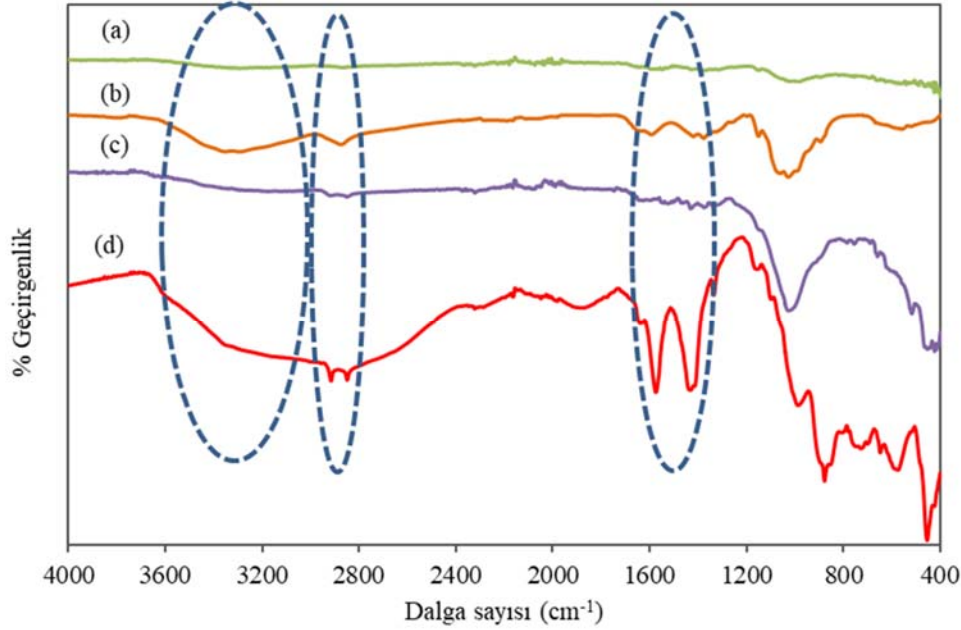


Şekil 8. CTS/nanokil adsorbenti için deneysel verilerin izoterm modelleri ile karşılaştırılması  
(Comparison of the experimental data with isotherm models for CTS/nanoclay adsorbent)

Tablo 2. CTS ve CTS/nanokil ile elde edilen sonuçların literatür çalışmaları ile karşılaştırılması  
(Comparison of the results obtained with CTS and CTS/nanoclay with similar literature studies)

Sorbent	Boyar madde	q (mg/g)	Referans
Kitosan nanoparçacıkları	RBB	1278	Shajahan vd. [33]
Çapraz bağlanmış kitosan mikroküreleri	Metil Orange	207	Zhai vd. [34]
Kitosan-vanadat filmleri	Reaktif Black 5	522	Rodrigues vd.[35]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /kitosan	Indigotine Blue	380,88	Dos Santos vd.[36]
Kitosan kaplamalı poliakrilonitril nanofiberli mat (CPNM)	Asit Blue 113	1708	Lou vd. [37]
Kitosan/montmorillonit	Metilen mavisi	180	El-Kousy vd. [2]
La-Kitosan/montmorillonit	Reaktif red	39,3	Sirajudhen-Meenakshi [15]
	Asit orange	30,3	
Kitosan/montmorillonit	Bazik yellow2	208,3	Karaca vd. [9]
Kitosan/montmorillonit	RBBR	322,58	
	MG	400,00	Altıntaş vd. [1]
Poli(maleik asit) aşılı kitosan/montmorillonit	Asit yellow 17	518	Eltabey vd. [4]
Kitosan/montmorillonit	Metil green	303,2	Kurczewska vd. [12]
Kitosan-epiklorohidrin/bentonit	Reaktif orange 16	55,2-70,8	Benhouria vd. [3]
Benzaldehit aşılı kitosan/montmorillonit/alg	Reaktif blue 19	213,6	Jawad vd. [6]
CTS	AV90	26,81	Bu çalışma
CTS/nanokil	AV90	91,74	Bu çalışma





**Şekil 9.** Adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları, CTS\_AV90 (a), CTS (b), CTS/nanokil\_AV90 (c), CTS/nanokil (d)

(FT-IR spectra of the adsorbents before and after adsorption, CTS\_AV90 (a), CTS (b), CTS/nanoclay\_AV90 (c), CTS/nanoclay (d))

#### 3.4. Adsorpsiyon Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies After Adsorption)

AV90 adsorpsiyonu sonrası adsorbentlerdeki yapısal değişimi gözlemlemek amacıyla CTS ve CTS/nanokil kürelere FT-IR analizi yapılmıştır. CTS/nanokil yapısına ait FT-IR spektrumunda 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen -OH gerilme titreşimlerine işaret eden geniş pikin, boyar madde adsorpsiyonundan sonra (Şekil 9) CTS/nanokil\_AV90 adsorbentine ait FT-IR spektrumunda görünmediği gözlenmiştir. Benzer durum CTS ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumlarında da gözlenmiştir. Bu durumun CTS/nanokil yapısında bulunan -OH grupları ile boyar madde etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [22]. Adsorpsiyon sonrası örneklerde CTS/nanokil yapısında 1572  $\text{cm}^{-1}$  ve CTS yapısında 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de amin gruplarına ait piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. Piklerin şiddetindeki bu değişimin kitosan yapısındaki  $-\text{NH}_3^+$  ile boyar madde yapısındaki  $\text{SO}_3^-$  gruplarının etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [38]. Buna karşılık her iki adsorbentin (CTS ve CTS/nanokil) 1150  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik şiddetinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumlarında değişmemiş olması, kitosan yapısındaki C-O-C bağlarının boyar madde ile etkileşime girmediğini göstermiştir [38].

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan çalışmada CTS ve CTS/nanokil küreler hazırlanmış ve AV90 metal kompleks boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliği kesikli sistem deneyleri ile incelenmiştir. Hazırlanan adsorbentlerin morfolojik özellikleri SEM analizi ve fonksiyonel grupların analizi ise FT-IR ile incelenmiştir. SEM görüntülerinde CTS ve CTS/nanokil kürelerin homojen olmayan yüzeylere sahip olduğu görülmüştür. Yanı sıra CTS/nanokil'e ait FT-IR spektrumunda hem CTS hem de nanokil yapısına ait pikler gözlenmiştir. Bu durum CTS ve nanokilin kompozit oluşturduğunu göstermiştir. CTS ve CTS/nanokil ile AV90 adsorpsiyonuna başlangıç pH ve boyar madde derişiminin etkisi incelenmiştir. pH boyar madde adsorpsiyonu için en önemli parametrelerden birisi olup en yüksek adsorpsiyon pH 2'de elde

edilmiştir. Bu durum boyar maddenin anyonik özellikte olmasından kaynaklanmakta olup adsorpsiyon prosesinin elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleştiğine işaret etmektedir. Farklı başlangıç boyar madde derişimleriyle elde edilen deneysel verilere adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır. CTS ve CTS/nanokil ile AV90 adsorpsiyonuna en uygun izoterm modelinin Langmuir olduğu belirlenmiştir. Bu durumda adsorbentler ile AV 90 adsorpsiyon prosesinin homojen yüzeylerde tek tabakada gerçekleştiği söylenebilir. Langmuir modelden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_m$ ) CTS/nanokil için 91,74 mg/g, CTS için 26,81 mg/g olarak bulunmuştur. CTS/nanokil ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Tablo 2 son yıllarda yapılan bazı çalışmaların boyar madde giderim karakteristiklerini özetlemektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar, adsorbentlerin farklı boyar maddeleri giderim kapasitelerinin farklı olduğunu göstermektedir. Bu durum boyar maddelerin farklı organik yapılara sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada hazırlanan adsorbentler (CTS ve CTS/nanokil) ile AV90 adsorpsiyon sonuçları, bu adsorbentlerin boyar maddeleri alıcı su ortamlarından yüksek verimle giderme konusunda umut vadeci olduğunu göstermektedir.

#### Kaynaklar (References)

1. Altıntug E., Ates A., Angin D., Topal Z., Aydemir Z., Kinetic, equilibrium, adsorption mechanisms of RBBR and MG dyes on chitosan-coated montmorillonite with an ecofriendly approach, *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 287-300, 2022.
2. El-Kousy S.M., El-Shorbagy H.G., El-Ghaffar M.A. Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123236, 2020.
3. Benhouria A., Zaghouane-Boudiaf H., Bourzami R., Djerboua F., Hameed B.H., Boutahala M., Cross-linked chitosan-epichlorohydrin/bentonite composite for reactive orange 16 dye removal: Experimental study and molecular dynamic simulation, *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 124786, 2023.

4. Eltabey R.M., Abdelwahed F.T., Eldefrawy M.M., Elnagar M.M., Fabrication of poly(maleic acid)-grafted cross-linked chitosan/montmorillonite nanospheres for ultra-high adsorption of anionic acid yellow-17 and cationic brilliant green dyes in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials*, 439, 129589, 2022.
5. Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (4), 777-785, 2013.
6. Jawad A.H., Abdulhameed A.S., Surip S.N., Allothman Z.A., Hybrid multifunctional biocomposite of chitosan grafted benzaldehyde/montmorillonite/algae for effective removal of brilliant green and reactive blue 19 dyes: Optimization and adsorption mechanism, *Journal of Cleaner Production*, 393, 136334, 2023.
7. Kumari J.H., Krishnamoorthy P., Arumugam T.K., Radhakrishnan S., Vasudevan D., An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent, *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 324-333, 2016.
8. Koyuncu D.D.E., Okur M., Investigation of dye removal ability and reusability of green and sustainable silica and carbon-silica hybrid aerogels prepared from paddy waste ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 127370, 2021.
9. Karaca S., Çakmak Onal E., Açışlı Ö., Khataee A., Preparation of chitosan modified montmorillonite biocomposite for sonocatalysis of dyes: Parameters and degradation mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124125, 2021.
10. Tahari N., Hoyos-Martinez P.L., Izaguirre N., Houwaida N., Abderrabba M., Ayadi S., Labidi J., Preparation of chitosan/tannin and montmorillonite films as adsorbents for Methyl Orange dye removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 210, 94-106, 2022.
11. Pereira A.R., Sousa K.S., Cavalcanti G.R.S., França D.B., Queiroga L.N.F., Santos I.M.G., Fonseca M.G., Jaber M., Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 3309-3318, 2017.
12. Kurczewska J., Chitosan-montmorillonite hydrogel beads for effective dye adsorption, *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102928, 2022.
13. Altunkaynak F., Okur M., Saracoglu N., Controlled release of paroxetine from chitosan/montmorillonite composite films, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 68, 103099, 2022.
14. Gao X., Yin H., Guo C., Yan B., Li M., Xin L., Wu Z., Comprehensive removal of various dyes by thiourea modified chitosan/nano ZnS composite via enhanced photocatalysis: Performance and mechanism, *International Journal of Biological Macromolecules*, 247, 125677, 2023.
15. Sirajudheen P., Meenakshi S., Lanthanum (III) incorporated chitosan-montmorillonite composite as flexible material for adsorptive removal of azo dyes from water, *Materials Today: Proceedings*, 27, 318-326, 2020.
16. Onnainty R., Onida B., Paez P., Longhi M., Barresi A., Granero G., Targeted chitosan-based bionanocomposites for controlled oral mucosal delivery of chlorhexidine, *Int. J. Pharm.*, 509, 408-418, 2016.
17. Hümmüzlü R., Okur M., Saraçoğlu N., Immobilization of Trametes versicolor laccase on chitosan/halloysite as a biocatalyst in the Remazol Red RR dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 331-341, 2021.
18. Zhao Y., Zhang Y., Dong H., Wu W., Yang X., He Q., Functional biopolymers for food packaging: Formation mechanism and performance improvement of chitosan-based composites, *Food Bioscience* 54, 102927, 2023.
19. Seyrek, M.E., Okur, M., Saraçoğlu, N., Improvement of mechanical, thermal and antimicrobial properties of organically modified montmorillonite loaded polycaprolactone for food packaging, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 27, 894-908, 2021.
20. Wang G., Wang S., Sun Z., Zheng S., Xi Y., Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye, *Applied Clay Science*, 148, 1-10, 2017.
21. Mahmoodi N.M., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Shahali Baglou M.A., Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103243, 2019.
22. Hassani A., Khataee A., Karaca S., Karaca M., Kıranşan M., Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2738-2749, 2015.
23. Nagaripita M.V., Roy P., Shruthi S.B., Sailaja R.R.N., Synthesis and swelling characteristics of chitosan and CMC grafted sodium acrylate-co-acrylamide using modified nanoclay and examining its efficacy for removal of dyes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 102, 1226-1240, 2017.
24. Akti, F., Okur, M., The Removal of Acid Violet 90 from Aqueous Solutions Using PANI and PANI/Clinoptilolite Composites: Isotherm and Kinetics, *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 4233-4242, 2018.
25. Koyuncu, D.D.E., Okur, M., Removal of AV 90 dye using ordered mesoporous carbon materials prepared via nanocasting of KIT-6: adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis, *Separation Purification Technology*, 257, 117657, 2021.
26. Queiroz M.F., Melo K.R.T., Sabry D.A., Sasaki G.L., Rocha H.A.O., Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, 13, 141-158, 2015.
27. Kıranşan, M., Darvishi Cheshmeh Soltani R., Hassani A., Karaca S., Khataee A., Preparation of cetyltri methyl ammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2565-2577, 2014.
28. Wang G., Jin L., Dong Y., Niu L., Liu Y., Ren F., Su X., Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CdTe@SiO<sub>2</sub>@Carboxymethyl Chitosan Drug Nanocarriers: Synergistic Effect towards Magnetic Targeted Drug Delivery and Cell Imaging, *New J. Chem.*, 38, 700-708, 2014.
29. Bayat A., Shakourian-Fard M., Ehyaei N., Mahmoodi Hashemi M., A magnetic supported iron complex for selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide at room temperature, *RSC Adv.*, 4, 44274, 2014.
30. Munoz-Shuguli C., Rodríguez F.J., Bruna J.E., Galotto M.J., Sarantopoulos C., Favaro Perez M.A., Padula M., Cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite as filler in low density polyethylene nanocomposite films, *Applied Clay Science*, 168, 203, 2019.
31. Mukheem A., Shahabuddin S., Akbar N., Miskon A., Sari N.M., Sudesh K., Khan N.A., Saidur, R., Sridevi N., Boron Nitride Doped Polyhydroxyalkanoate/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial and Biological Applications, *Nanomaterials*, 9, 645, 2019.
32. Albadarin A. B. , Collins M. N. , Naushad M. , Shirazian S. , Walker G. , Mangwandi C., Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 307, 264-272, 2016.
33. Shajahan A., Shankar S., Sathiyaseelan A., Narayan, K.S., Narayanan V., Kaviyaran V., Ignacimuthu S., Comparative Studies of Chitosan and Its Nanoparticles for the Adsorption Efficiency of Various Dyes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1449-1458, 2017.
34. Zhai L., Bai Z., Zhu Y., Wang B., Luo W., Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 657-666, 2018.
35. Rodrigues D.A.S., Moura J.M., Dotto G.L., Cadaval T.R.S., Pinto L.A.A., Preparation, Characterization and Dye Adsorption/Reuse of Chitosan-Vanadate Films, *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (7), 2917-2924, 2018.
36. dos Santos J.M., Pereira C.R., Pinto L.A.A., Frantz T., Lima D.C., Foletto E.L., Dotto G.L., Synthesis of a novel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye, *Carbohydrate Polymers*, 217, 6-14, 2019.
37. Lou T., Yan X., Wang X., Chitosan coated polyacrylonitrile nanofibrous mat for dye adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 919-925, 2019.
38. Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., Huang, R., Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1129-1135, 2015.