

***Craterellus cornucopioides* Biyosorbanı ile Sulu Çözeltilerden Kongo Kırmızısı'nın Biyosorpsiyonu: Kinetik, İzotermal ve Termodinamik Çalışmalar**

Şirin Nuray ÇAKAR¹, ASLI GÖÇENOĞLU SARIKAYA^{2*}, Bilgen OSMAN³

^{1,2,3} Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

(Alınış / Received: 18.03.2024, Kabul / Accepted: 22.09.2024, Online Yayınlanma / Published Online: 23.12.2024)

Anahtar Kelimeler

Craterellus cornucopioides,
Kongo kırmızısı,
Biyosorpsiyon

Öz: Bu çalışmada yenilebilir bir mantar türü olan *Craterellus cornucopioides* biyokütlesinin sulu çözeltilerden Kongo kırmızısının biyosorpsiyonunda biyosorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Biyosorbanın karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra biyosorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. Elde edilen verilere göre 0,01 g biyosorban miktarı kullanılarak pH: 6,0'da 25 °C ortam sıcaklığında 2 saatlik biyosorpsiyonun ardından biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) 150 mg/L başlangıç Kongo kırmızısı derişimi için $46,22 \pm 2,14$ mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon izotermi, biyosorpsiyon kinetiği ve termodinamiği araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların kullanılmasıyla hesaplanan fizikokimyasal parametrelere göre, biyosorpsiyon prosesinin Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Proses ekzotermik karakterde ve kendiliğinden oluşmaktadır. Son olarak biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve kullanılan biyosorbanın etkin bir şekilde tekrar kullanılabilirliği gösterilmiştir. Hazırlanan biyosorbanın sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde ucuz, verimli ve etkin bir biyosorban olacağı düşünülmektedir.

Biosorption of Congo Red from Aqueous Solutions by *Craterellus cornucopioides* Biosorbent: Kinetic, Isothermal and Thermodynamic Studies

Keywords

Craterellus cornucopioides,
Congo red,
Biosorption

Abstract: In this study, the use of *Craterellus cornucopioides* biomass, an edible mushroom species, as a biosorbent for the biosorption of Congo red from aqueous solutions was investigated. After characterization of the biosorbent, biosorption conditions were optimized. according to the data obtained, using a biosorbent amount of 0,01 g, at pH: 6.0 at 25 °C ambient temperature after 2 hours of biosorption, the biosorption capacity (q_e) was found to be 46.22 ± 2.14 mg/g for an initial Congo red concentration of 150 mg/L. In order to investigate the nature of biosorption, biosorption isotherms, biosorption kinetics and thermodynamic parameters were calculated using the obtained experimental results, the biosorption process was fitted to Freundlich isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. The process is exothermic and occurs spontaneously. Finally, biosorption-desorption studies were carried out and it was shown that the biosorbent can be reused effectively. It is thought that the prepared biosorbent will be cheap, efficient and effective biosorbent for the removal of dyestuff from aqueous solutions.

*İlgili yazar: agocenoglu@uludag.edu.tr

1. Giriş

Boya ve boyar maddeler kozmetik, tekstil, gıda işleme, boya üretimi ve kağıt endüstrisi gibi bir çok endüstriyel uygulamada yaygın olarak

kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda kullanılan boya ve boyar maddelerin birçoğu su kaynaklarını kirletmekte, kimyasal yapıları ve moleküler boyutları nedeniyle biyolojik olarak parçalanamamakta ve dünya çapında önemli bir çevresel sorun haline gelmektedir [1]. Bu kirleticilerin çoğu nehir ve

denizlerdeki besin zincirinin doğal döngüsünü bozmakta ve hem sucul kaynaklardaki canlılar hem de insanlar için ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır [2-4]. Boyalar katyonik (bazik boyalar), iyonik olmayan (dispers boyalar) ve anyonik (reaktif, direct ve asit boyalar) olarak sınıflandırılmaktadır. Reaktif azo boya türlerinden olan metil oranj, Kongo kırmızısı, fenil turuncu, metil kırmızısı gibi boyaların endüstride kullanımı yaklaşık % 50 oranında olduğu düşünülmektedir [5].

Atık suların arıtımında birçok yöntem mevcuttur. Aerobik oksidasyon ya da anaerobik uygulamaların yer aldığı biyolojik prosesler, aromatik halkalar, amin grupları, metal iyonları veya sülfonik gruplar içeren boyalara karşı etkili değildir [6-8]. Bunun yanı sıra adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, ileri oksidasyon işlemleri, elektrokimyasal bozunma, membran filtrasyonu, iyon değişimi ya da çökeltme gibi geleneksel fizikokimyasal prosesler küçük ölçekli endüstriler için oldukça verimlidir [6, 9] fakat bu tür yöntemler maliyetli ve uzun süren proseslerdir. Bu nedenle, genellikle doğal malzemelerin kullanıldığı biyosorpsiyon süreçleri düşük maliyetli olmaları ve yüksek verime sahip olmaları nedeniyle son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir [10].

Son yıllarda oldukça fazla çalışılan biyosorpsiyon prosesi, metaller [11, 12], boyalar [13], antibiyotikler [14], endokrin bozucu bileşikler gibi organik ve anorganik maddelerin [15, 16] gideriminde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Canlı ya da cansız hücrelerin kullanıldığı biyosorpsiyon proseslerinde bakteri, mantar, alg, deniz yosunu, fermantasyon endüstrilerinin yan ürünleri gibi birçok biyokütle kullanılabilir [17]. Son yıllarda mantarların biyosorban olarak kullanıldığı biyosorpsiyon prosesi oldukça fazla çalışılmaktadır [18-20]. Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında çevre dostu, verimli ve ekonomik olmaları nedeniyle çok fazla tercih edilmektedir. Biyosorbanlar hücre duvarı yapısında glikoprotein, glikan ve kitin içermelerinin yanı sıra, hidroksil, amin, karboksil gibi fonksiyonel gruplar da içermekte ve çeşitli kirleticilerin hücre duvarı arasında biyosorpsiyonuna olanak sağlamaktadırlar [21, 22].

Kongo kırmızısı (CR) yapısında azo grubu içeren bir diazo boyadır. CR yapısal olarak kararludur ve bozunması oldukça zordur [23]. Azo grubu insanlarda kolaylıkla kanserojen bir kaynak olan benzenine metabolize olabilir. Ayrıca, renkli yapısı nedeniyle ışığın suya geçişini engelleyerek sucul yaşamın fotosentez ve solunum faaliyetlerini engeller [24]. Atık sulardan bu tür azo boyaların gideriminde geleneksel yöntemlerin yanı sıra, yüzey alanı, yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların varlığı, tekrar kullanımı ve gözenek hacmi nedeniyle biyosorpsiyon prosesi son yıllarda oldukça fazla kullanılmaktadır [25].

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden CR giderimi için *Craterellus cornucopioides* biyokütlesinden elde edilen biyosorbanın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yenilebilir bir mantar türü olan ve halk arasında Borazan mantarı olarak da bilinen *C. cornucopioides* Agaricomycetes sınıfına ait, siyaha yakın koyu gri renkli bir mantardır. Özellikle sonbahar ve kış mevsimlerinde görülen bu mantar türünün antioksidan, antijenotoksik, antikanser ve antimikrobiyal özellik gösterdiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [26, 27]. Biyosorban olarak hazırlanan biyokütlenin karakterizasyonunun ardından, biyosorban miktarı, pH, başlangıç CR derişimi, süre ve sıcaklık gibi parametreler optimize edilmiş, ayrıca izoterm ve kinetik parametreler hesaplanarak biyosorpsiyonun doğası aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyaller

HCl (% 37) ve NaOH (\geq % 98) Merck (Darmstadt, Germany), Kongo kırmızısı Koch Light Laboratories (Colnbrook, UK) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan tüm diğer kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2. Biyosorbanın hazırlanması ve karakterizasyonu

Craterellus cornucopioides mantarı Kemalpaşa-İzmir'den toplanmış, saf su ile 3 defa yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuş, blender yardımıyla küçük parçalara ayrıldıktan sonra eleklerden geçirilerek (Retsch Gmb&Co., KG, Haan, Almanya) farklı boyut aralıklarında elde edilmiştir. Çalışmalarda kullanılmak üzere 300-425 μ m boyut aralığı seçilmiş ve cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir [13].

C. cornucopioides biyosorbanın hücre duvarında yer alan fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için CR biyosorpsiyonu öncesi ve sonrasında Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları FTIR spektrometresi ile (Perkin elmer, Spectrum 100) alınmıştır.

Biyosorbanın yüzey morfolojisinin analiz edilebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır (ZEISS EVO 40, Carl Zeiss AG, Almanya).

2.3. Biyosorpsiyon çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları toplam hacim 50 mL olacak şekilde 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Biyosorban miktarı (0,01-0,1 g), pH (3,0-8,0), başlangıç CR derişimi (20-200 mg/L), ortam sıcaklığı (25-45 °C) ve biyosorpsiyon süresi (5-120 dakika) optimize edildikten sonra biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) hesaplanmıştır [13] (Denklem 1):

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

Denklemden yer alan C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla başlangıç ve denge halindeki CR derişimi, m (g) biyosorban miktarı, V (L) ise çözeltinin toplam hacmini vermektedir. Toplanan örnekler filtrelerden geçirildikten sonra renk ölçümleri UV-Vis spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda 35 UV/vis) ile gerçekleştirilmiştir (λ_{max} : 499 nm). Tüm çalışmalar çift tekrarlı (n: 2) olacak şekilde yapılmıştır.

2. 4. Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Biyosorbanın tekrar kullanımının belirlenebilmesi amacıyla farklı desorpsiyon ajanları (etanol, 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH ve aseton) kullanılmış ve desorpsiyon oranı (%D) hesaplanmıştır [14] (Denklem 2):

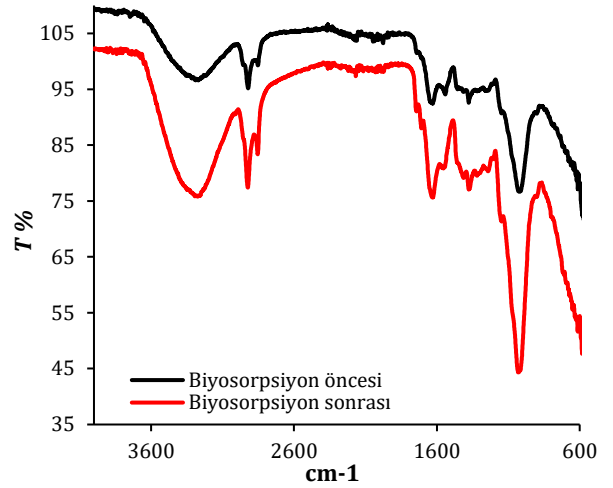
$$\%D = \frac{Q_d}{Q_b} \times 100 \quad (2)$$

Denklemden yer alan Q_d ve Q_b (mg/L) sırasıyla desorpsiyon ortamındaki CR derişimini ve biyosorban tarafından biyosorbe edilen CR derişimini vermektedir.

3. Bulgular

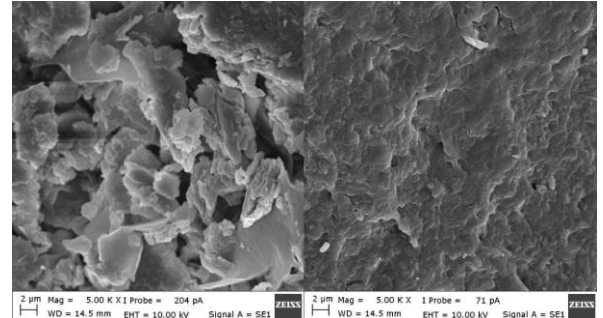
3. 1. Biyosorbanın karakterizasyonu

Biyosorbanın biyosorpsiyondan sorumlu fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 1). Elde edilen verilere göre, 3270-3260 cm^{-1} 'de yer alan geniş bantlar -OH ve -NH gerilme titreşimlerini vermektedir. -COO gerilmesine ait pik 1377 cm^{-1} 'de gözlenirken, C-H gerilmesi ise 2920 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1543 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H bozulmalarını, -C-O- ve -C-N- gruplarını temsil eden pik ise 1050 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1628 cm^{-1} 'de ise karboksilat ya da birincil aminleri temsil etmektedir. Elde edilen spektrumlara göre, doğal bir biyolojik materyal olan *C. cornucopioides* biyokütlesine ait hücre duvarında gözlenen amin, karboksil ve hidroksil gibi radikal gruplar biyosorpsiyonda etkin olabilecek fonksiyonel grupları temsil etmektedir. Boyar madde biyosorpsiyonundan sonra elde edilen spektrumlar incelendiğinde, farklı yoğunluk ve formlarda benzer tepe noktalarının varlığı ve boyar madde ile etkileşime giren fonksiyonel gruplarda kaymalar olması da biyosorpsiyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 1. Biyosorbanın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

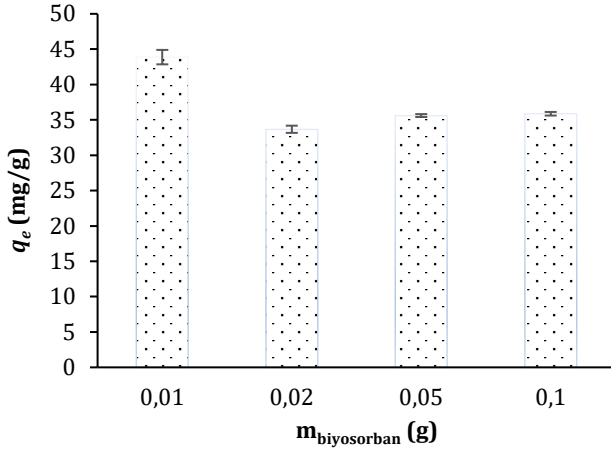
Biyosorbanın yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen verilere göre, biyosorpsiyon öncesi pürüzlü ve geniş bir yüzey alanına sahip olan biyosorban, biyosorpsiyon sonrası daha homojen ve pürüzsüz hale gelmiştir (Şekil 2). Bu da biyosorban ile boyar madde iyonlarının etkileşime girdiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 2. Biyosorbanın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

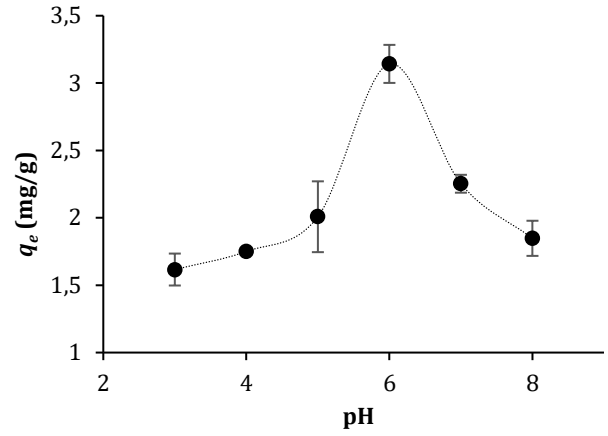
3. 2. Biyosorpsiyon çalışmaları

Biyosorpsiyon prosesinde biyosorban miktarı, malzemenin optimizasyonu ve maliyet verimliliği açısından oldukça önemlidir. 0,01 g ile 0,1 g arasındaki biyosorban miktarının 100 mg/L başlangıç CR derişiminde pH ayarsız ortamda 25 °C sıcaklıkta CR biyosorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 3'te gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 0,01 g biyosorbanın kullanıldığı biyosorpsiyonda q_e değeri 43,88±1,02 mg/g bulunurken, 0,1 g biyosorbanın kullanıldığı biyosorpsiyonda q_e değeri 35,87±0,25 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorban miktarının artmasıyla q_e değerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun nedeninin biyosorbanın yüzeyinde bulunan bağlanma bölgelerinin yeteri doygunluğa ulaşamaması olarak düşünülebilir. Elde edilen verilere göre daha sonraki çalışmalarda 0,01 g biyosorban miktarı kullanılmıştır.



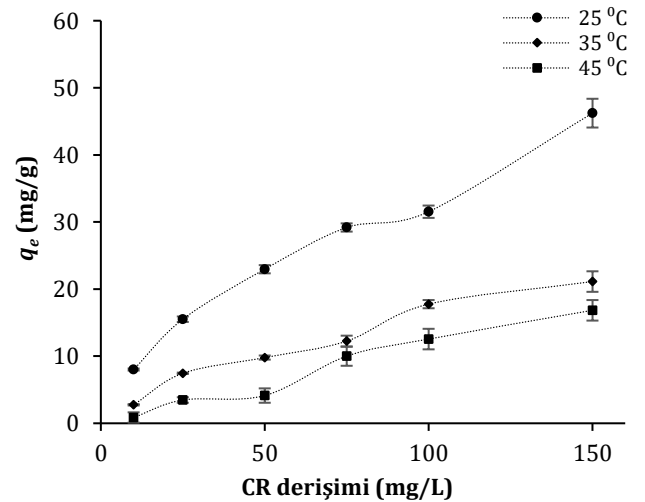
Şekil 3. Biyosorban miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisi

Çözeltinin pH değeri, biyosorbanların yüzey yükünü, boyanın moleküler yapısını ve kirleticilerin iyonlaşma potansiyelini değiştirdiği için biyosorpsiyon sürecinin düzenlenmesinde oldukça önemli bir parametredir [28]. CR doğal bir dipolardır, bu nedenle çözeltinin pH değerine bağlı olarak anyonik ve katyonik özellik göstermektedir. Yüksek pH değerlerinde CR deprotonasyon nedeniyle negatif yüklü SO_3^- olarak bulunur. Öte yandan, düşük pH değerlerinde CR'in SO_3^- ve NH_2 grupları protonasyona uğrar ve sırasıyla SO_3H ve NH_3^+ 'e dönüşür [29]. Ayrıca biyosorban olarak kullanılan fungal biyokütle düşük pH değerlerinde pozitif yük kazanmaktadır. Sonuçta, protonlanmış yüzeyler ve CR arasında elektrostatik çekim başlar ve CR'nin uzaklaştırılmasında artışa neden olur. Çözeltinin pH'ı alkalinite aralığına yükseldiğinde, çözeltideki ve biyosorban yüzeylerindeki OH^- türlerinin sayısı artar ve anyonik CR boya ile rekabet gözlenir. Sonuç olarak, benzer yükler arasında itme gerçekleşir [30]. CR'in pH değişikliklerine karşı oldukça hassas olduğu ve asitlikten alkaliliğe geçtikçe renk değişiminin maviden kırmızıya doğru değiştiği bilinmektedir. Sonuç olarak pH: 5,0-8,0 aralığında kırmızı renkte kararlılık sergilemektedir [31]. Elde edilen deneysel çalışmaların sonucunda 0,01 g biyosorbanın kullanıldığı, başlangıç CR derişiminin 10 mg/L olduğu biyosorpsiyon koşullarında q_e değerinin pH: 6,0'da ($3,14 \pm 0,14$ mg/g) en yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4). Bu nedenle diğer biyosorpsiyon işlemlerinde ortamın pH değeri pH: 6,0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Ortam pH değerinin biyosorpsiyon üzerine etkisi

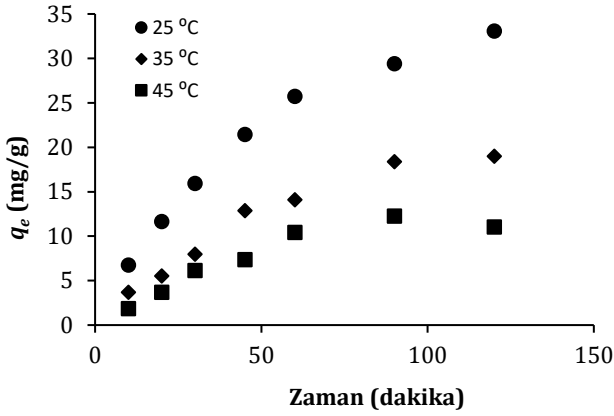
Başlangıç CR derişiminin (10-150 mg/L) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi farklı sıcaklık değerlerinde (25-45 °C), 2 saat etkileşim süresinde, pH: 6,0 ve 0,01 g biyosorban miktarının kullanıldığı koşullarda araştırılmıştır (Şekil 5). 25 °C'de gerçekleştirilen biyosorpsiyon prosesi için başlangıç CR derişiminin 10 mg/L'den 150 mg/L'ye artmasıyla, biyosorpsiyon kapasitesi $8,01 \pm 0,15$ mg/g'dan $46,22 \pm 2,14$ mg/g'a artmıştır. Benzer şekilde derişimin artmasıyla q_e değeri 35 °C'de $2,76 \pm 0,10$ mg/g'dan $21,12 \pm 1,53$ mg/g'a, 45 °C'de ise $0,87 \pm 0,76$ mg/g'dan $16,84 \pm 1,53$ mg/g'a artmıştır. Elde edilen sonuçlara göre başlangıç CR derişiminin artmasıyla q_e değerinin de arttığı gözlenmektedir. Bu durum, CR iyonları ile biyosorbanın fonksiyonel grupları arasında gerçekleşen etkileşim olasılığının artmasından kaynaklandığı şeklinde düşünülebilir. Bunun yanı sıra, sıcaklığın artması q_e değerinde düşüşe neden olmaktadır, bu da biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir [32].



Şekil 5. Başlangıç CR derişiminin biyosorpsiyon üzerine etkisi

Etkileşim süresinin CR biyosorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ilk 60 dakikada q_e değerinde keskin bir artışın ardından, 120 dakikanın sonunda dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Başlangıçta biyosorpsiyonun hızlı olması,

biyosorbannın yüzeyindeki boş aktif bölgelerin bolluğuna bağlıdır [33]. 120 dakikanın sonunda elde edilen q_e değerleri 100 mg/L başlangıç CR derişimi için 25 °C, 35 °C ve 45 °C için sırasıyla 33,06 mg/g, 18,98 mg/g ve 11,02 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Etkileşim süresinin biyosorpsiyon üzerine etkisi

3. 3. Biyosorpsiyon izotermeleri

C. cornucopioides biyosorbannının CR biyosorpsiyonundaki etkinliği Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduiskevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Langmuir modeli (Denklem 3), biyosorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiğini ve birbirleriyle etkileşime girmeyen homojen aktif bölgelerde meydana geldiğini varsayar [34].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (3)$$

Denklemde yer alan C_e (mg/L) CR biyosorpsiyonundan sonra çözeltideki CR derişimi, Q_L ve K_L ise sırasıyla en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ve Langmuir sabitini vermektedir. C_e 'ye karşı çizilen C_e/q_e grafiğinden Q_L ve K_L değerleri hesaplanmıştır. Hall ayırma faktörünün (R_L , boyutsuz) hesaplanmasıyla biyosorbannın CR için uygunluğu belirlenebilir (Denklem 4). R_L , Langmuir sabiti (K_L) ve en yüksek başlangıç CR derişimi (C_0 , mg/L) kullanılarak hesaplanır [35].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Freundlich modeli (Denklem 5), biyosorpsiyonun biyosorbannın çok katmanlı heterojen yüzeylerinde gerçekleştiğini öngörmektedir. Ayrıca, farklı biyosorpsiyon enerjilerine sahip sınırlı sayıda bölgenin varlığını açıklamaktadır [36].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Denklemde yer alan n ve K_F (mg/L) değerleri sırasıyla Freundlich sabiti ve biyosorpsiyon kapasitesidir. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin çizilmesiyle K_F ve n değerleri

hesaplanmaktadır. n değeri biyosorpsiyonun yoğunluğunu ve heterojenliğini temsil etmektedir.

D-R modeli (Denklem 6), CR gideriminin hem homojen hem de heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini öne sürmektedir. Bu model ayrıca, biyosorpsiyon enerjisinin tahmin edilmesini ve işlemlerin biyosorpsiyonun fiziksel ve kimyasal doğasını sağlar [37].

$$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

Denklemde yer alan Q_e (mg/g) biyosorbe olan CR miktarını, Q_{D-R} (mg/g) ise en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini vermektedir. ε (J/mol) ve β (mol²/J²) değerleri ise sırasıyla Polanyi potansiyeli ve D-R sabitini ifade etmektedir. Polanyi sabiti Denklem 7'den elde edilebilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Denklemde yer alan C_e (mg/L), T (K) ve R (J/mol K) sırasıyla biyosorbannın denge durumundaki derişimini, sıcaklığı ve evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K) ifade etmektedir. Ortalama biyosorpsiyon enerjisi (E_{fe} , kJ/mol) Denklem 8'e göre hesaplanmaktadır. E_{fe} değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması biyosorpsiyon prosesinin fiziksel, 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol değeri arasında olması ise kimyasal özellikte olduğunu göstermektedir [38].

$$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (8)$$

DeneySEL sonuçların kullanılmasıyla hesaplanan izoterm modellerine ait parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre, biyosorpsiyon prosesinin Freundlich modeline daha uygun olduğu ve heterojen yüzeylerde kendiliğinden gerçekleştiği, n değerinin 1'den küçük olması nedeniyle biyosorpsiyonun fiziksel biyosorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir [39]. D-R izoterm modelinde yer alan E_{fe} değerinin 8 kJ/mol'den düşük olması biyosorpsiyon prosesinin her üç sıcaklık değeri için fiziksel özellikte olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. İzoterm modellerine ait parametreler

	T (K)		
	298	308	318
q_e (mg/g) (deneysel)	33,06	18,98	11,02
Langmuir			
Q_L (mg/g)	0,78	0,30	0,16
K_L (L/mg)	0,02	0,03	0,04
R^2	0,88	0,84	0,99
R_L	0,39	0,03	0,74
Freundlich			
n	0,59	0,37	0,94
K_F (L/mg)	1,96	1,73	1,10
R^2	0,99	0,97	0,96

D-R			
Q_{D-R} (mg/g)	29,73	14,12	9,12
K_{D-R} (mol ² /J ²)	2x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵
E_{fe} (kJ/mol)	0,16	0,13	0,11
R^2	0,78	0,84	0,78

3. 4. Biyosorpsiyon kinetikleri

C. cornucopioides biyosorbanının CR biyosorpsiyonu üzerindeki kinetik davranışı yalancı-birinci derece (YBD) [40] ve yalancı-ikinci derece (YİD) [41] modelleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kinetik modellerin doğrulanmış formları sırasıyla Denklem 9 ve Denklem 10'da verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Denklemlerde yer alan q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) sırasıyla biyosorban tarafından denge halinde ve herhangi bir t anında biyosorbe edilen CR miktarını, t (dk) zamanı vermektedir. k_1 (1/dk) ve k_2 (g/mg dk) sırasıyla YBD'den ve YİD'den hız sabitlerini vermektedir. YBD modelde yer alan k_1 ve q_e değerleri $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı çizilen t grafiğinden, YİD modelde yer alan k_2 ve q_e değerleri ise t/q_t 'ye karşı çizilen t grafiğinden elde edilmektedir. Kinetik modellere ait parametreler Tablo 2'de verilmiştir. Hesaplanan parametre değerlerine göre biyosorpsiyon prosesinin YİD kinetik modele uyumlu olduğu belirlenmiştir. Her üç sıcaklık değeri için hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri YİD kinetik modelde birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca R^2 değerleri de YİD kinetik modelde, YBD kinetik modele göre daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 2. Kinetik modellere ait parametreler

	T (K)		
	298	308	318
q_e (mg/g) (deneysel)	33,06	18,98	11,02
YBD			
q_e (mg/g)	3,63	1,14	3,44
k_1	0,08	0,19	0,45
R^2	0,93	0,83	0,78
YİD			
q_e (mg/g)	31,05	15,97	11,55
$k_2 \times 10^{-3}$	0,29	0,28	0,54
R^2	0,99	0,94	0,86

3. 5. Biyosorpsiyon termodinamiği

Biyosorpsiyonun termodinamik parametreleri, farklı çözelti sıcaklıklarında (25-45 °C) Denklem 11 ve Denklem 12 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Denklemlerde yer alan ΔG° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (J/mol K) sırasıyla Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropiyi vermektedir. R (8,314 J/mol K) evrensel gaz sabitini, T (K) mutlak sıcaklık ve K_L ise Langmuir denge sabitini vermektedir. K_L 'ye karşı çizilen $1/T$ grafiği yardımıyla ΔS° ve ΔH° değerleri hesaplanmaktadır. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla hazırlanan parametreler Tablo 3'te verilmiştir. Buna göre, negatif ΔG° değeri, biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini, negatif ΔH° değeri ise prosesin ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Termodinamik modele ait parametreler

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	
	-14,85	19,36	
T (K)	298	308	318
ΔG° (kJ/mol)	-20,62	-20,81	-21,01

Tablo 4'te CR gideriminde kullanılan biyosorbanların q_e değerleri verilmiştir.

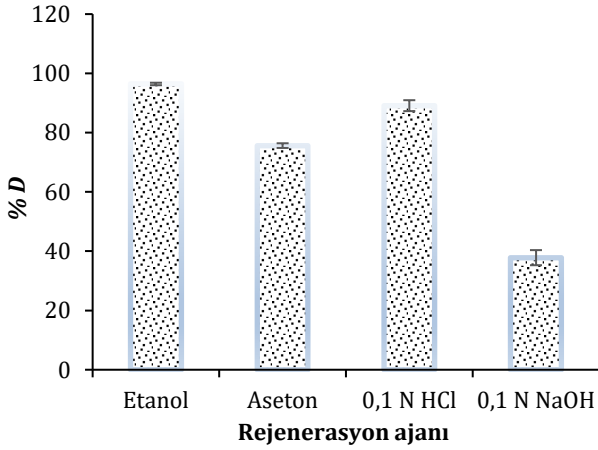
Tablo 4. Farklı biyosorbanlar ile CR giderimi

Biyosorban	q_e (mg/g)	Kaynakça
<i>Pleurotus mutilis</i>	36,68	[42]
Buğday kepeği	22,73	[43]
Çam kozalağı	40,19	[44]
<i>Aspergillus carbonarius</i>	99,01	[45]
Portakal kabuğu	22,4	[46]
Lahana atık tozu	1,6	[47]
Zeolit	4,30	[48]
Kaolin	5,60	[48]
Nane yaprağı	60,24	[49]
Fıstık kabuğu	3,26	[50]
Pirina	5,08	[50]
Deniz kabuğu	6,31	[50]
<i>C. cornucopioides</i>	46,22	Mevcut Çalışma

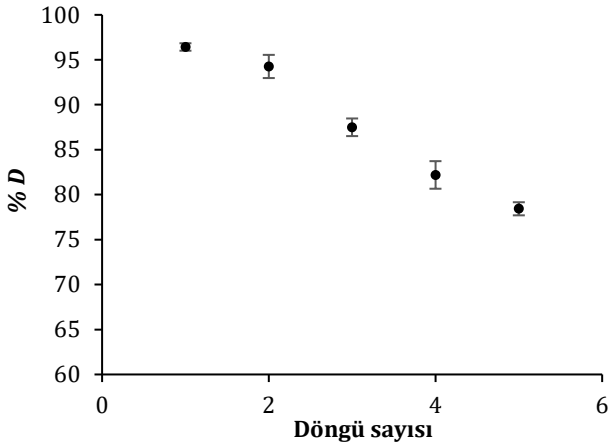
3. 6. Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Gerçek uygulamalarda, kullanılan biyosorbanların tekrar kullanımı oldukça önemlidir. CR yüklü sorbanların toksik olması nedeniyle berterafının oldukça önemlidir. Bu tür sorbanların yakma işlemine tabi tutulmasıyla toksik patlayıcılar ve alev çıkabilmektedir [51]. Bu nedenle biyosorban olarak kullanılan materyallerin rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirliği, ekonomik kullanım ve çevre için önemlidir. CR yüklü *C. cornucopioides* biyosorbanı etanol, aseton, 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH kullanılarak rejenerasyon edilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan rejenerasyon ajanlarının toplam hacmi 50 mL olacak şekilde ayarlanmış, CR yüklü biyosorbanlar bu ortamlara konularak 6 saat, 25 °C, 150 rpm çalkalama koşullarında desorbe edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre en yüksek % D etanolde elde edilmiştir (% 96,43±0,41). Aseton, 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH için % D değerleri sırasıyla % 75,62±0,79, % 89,11±1,85, ve % 37,81±2,55 bulunmuştur. Biyosorbanlar ortamdan alındıktan sonra oda koşullarında kurutulmuş ve geri

kazanımdan sonra en yüksek desorpsiyon oranının (%D) elde edildiği rejenerasyon ajanıyla (etanol) 5 biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için tekrar kullanılmıştır (Şekil 8). İlk döngüde % 96,43±0,41 olan % D değeri beşinci döngünün sonunda % 78,43±0,73'a düşmüştür. Elde edilen sonuçlara göre etanolün rejenerasyon ajanı olarak kullanıldığı biyosorpsiyon-desorpsiyon prosesinde *C. cornucopioides* biyosorbanı beş döngüye kadar verimli bir şekilde kullanılabilir. Buna göre, *C. cornucopioides* biyosorbanı atık sulardan CR biyosorpsiyonu için etkin, geri kazanılabilir ve başarılı bir şekilde tekrar kullanılabilir özellik göstermektedir.



Şekil 7. Rejenerasyon ajanı



Şekil 8. Desorpsiyon oranı

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden CR'in gideriminde potansiyel biyosorban olarak *C. cornucopioides* biyokütlesinden elde edilen fungal biyosorban hazırlanmış, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Deneysel parametreler olarak biyosorban miktarı, ortam pH'ı, başlangıç CR derişimi, sıcaklık ve süre optimize edilmiştir. Buna göre 0,01 g biyosorbanın kullanıldığı koşullarda pH: 6,0'da 150 mg/L başlangıç CR derişimi için 25 °C'de q_e değeri 46,22±2,14 mg/g olarak bulunmuştur. 2021 yılında yapılan bir çalışmada CR giderimi için on farklı odun atığı biyosorban olarak kullanılmış ve en iyi giderimin (q_e :

3,3 mg/g, %71,8) pH:4'te 100 mg/g başlangıç CR derişimi için, Avrupa-Amerika kavağında elde edilen biyosorbanda gerçekleştiği rapor edilmiştir [52]. 2021 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, sulu çözeltilerden CR giderimi için asitle muamele edilmiş meyve kabukları biyosorban olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyon koşullarının pH:5,5, 212,5 mg/L başlangıç CR derişimi için 105 dakikalık temas süresi sonunda q_e değerinin 107,52 mg/g olduğu rapor edilmiştir [53]. Denge biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduiskevich modellerine göre incelenmiş ve en uygun modelin Freundlich izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Kinetik model biyosorpsiyon prosesi için YİD modele uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik parametrelere göre biyosorpsiyon prosesi ekzotermik karakterde ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. 2023 yılında yapılan bir çalışmada, asitle muamele edilmiş *Vangueria infausta* meyvesinin biyosorban olarak kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmasında CR gideriminin %92,3, q_e değerinin ise 7,91 mg/g olduğu rapor edilmiştir. Biyosorpsiyonun YİD kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirtilmiştir [54]. Muz kabuğundan elde edilen biyokömürün atık sudan CR gideriminde kullanıldığı bir başka çalışmada ise, YBD kinetik modeline ve heterojen sorpsiyon yüzeyinden dolayı Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu ve q_e değerinin 35,46 mg/g olduğu rapor edilmiştir [55]. CR giderimi amacıyla hazırlanan biyosorbanların türüne, biyosorban miktarına, hazırlama prosedürlerine, deneysel koşullara ve giderilen kirleticinin doğasına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Biyosorbanın biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsündeki rejenerasyonunda, en etkin rejenerasyon ajanının etanol olduğu ve beş döngüye kadar etkin bir şekilde kullanılabilirliğini göstermektedir. Sonuç olarak yenilebilir bir mantar türü olan *C. cornucopioides* mantarından hazırlanan biyokütlelerin sulu çözeltilerden CR giderimi için alternatif bir biyosorban olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma BUÜ BAP FHIZ-2023-1503 no'lu proje tarafından desteklenmiştir.

Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

[1] Keharia, H., Madamwar, D. 2003. Bioremediation concepts for treatment of dye containing

- wastewater: A review. *Indian Journal of Experimental Biology*, 41, 1068-1075.
- [2] Bekci, Z., Sekia, Y., Cavas, L. 2009. Removal of malachite green by using an invasive marine algae *Caulerpa racemosa* var. *Clyndracea*. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1454-1460.
- [3] Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., Qiao, L. P. 2007. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647-652.
- [4] Daneshvar, E., Kousha, M., Koutahzadeh, N., Sohrabi, M. S., Bhatnagar, A. 2013. Biosorption and bioaccumulation studies of acid orange 7 dye by *Ceratophyllum demersum*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(2), 285-293.
- [5] Alver, E., Metin, Ü. 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 202, 59-67.
- [6] Asgher, M. 2012. Biosorption of reactive dyes: A review. *Water, Air and Soil Pollution*, 223(5), 2417-2435.
- [7] Corso, C. R., Almeida, E. J. R., Santos, G. C., Morão, L. G., Fabris, G. S. L., Mitter, E. K. 2012. Bioremediation of direct dyes in simulated textile effluents by paramorphogenic form of *Aspergillus oryzae*. *Water Science and Technology*, 37, 49-54.
- [8] Sriharsha, D. V., Kumar, R. L., Savitha, J. 2017. Immobilized fungi on *Luffa cylindrica*: An effective biosorbent for the removal of lead. *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers*, 80, 589-595.
- [9] Saba, B., Christy, A. D., Jabeen, M. 2016. Kinetic and enzymatic decolorization of industrial dyes utilizing plant-based biosorbents: A review. *Environmental Engineering Science*, 33(9), 601-614.
- [10] Souza, F. H. M., Leme, V. F. C., Costa, G. O. B., Castro, K. C., Giraldo, T. R., Andrade, G. S. S. 2020. Biosorption of rhodamine B using a low-cost biosorbent prepared from inactivated *Aspergillus oryzae* cells: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Water, Air and Soil Pollution*, 231(5), 242.
- [11] Rizvi, A., Ahmed, B., Zaidi, A., Khan, M.S. 2020. Biosorption of heavy metals by dry biomass of metal tolerant bacterial biosorbents: an efficient metal clean-up strategy, *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 801.
- [12] Gu, S., Lan, C.Q. 2024. Mechanism of heavy metal ion biosorption by microalgal cells: A mathematic approach, *Journal of Hazardous Materials*, 463, 132875.
- [13] Göçenoğlu Sarıkaya, A., Erden Kopar, E. 2022. Biosorption of Sirius Blue azo-dye by *Agaricus campestris* biomass: Batch and continuous column studies, *Materials Chemistry and Physics*, 276, 125381.
- [14] Göçenoğlu Sarıkaya, A., Osman, B., Tümay Özer, E. 2024. Biosorption of tetracycline antibiotics by *Lactarius deliciosus* biomass, *Chemical Engineering Communications*, 211(4), 592-602.
- [15] Farias, K.C.S., Guimaraes, R.C.A., Oliveira, K.R.W., Nazario, C.E.D., Ferencz, J.A.P., Wender, H. 2023. Banana peel powder biosorbent for removal of hazardous organic pollutants from wastewater, *Toxics*, 11(8), 664.
- [16] Ngeno, E., Ongulu, R., Shikuku, V., Ssentongo, D., Otieno, B., Ssebugere, P., Orata, F. 2024. Response surface methodology directed modeling of the biosorption of progesterone onto activated *Moringa oleifera* seed biomass: Parameters and mechanisms, 360, 142457.
- [17] Arslan, D.Ş. 2023. Bio-removal of Remazol black 5 dye by *Allium scorodoprasum* L. biomass; isotherms, kinetic and thermodynamic studies, *Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology*, 39(2), 223-234.
- [18] Aslıyüce, S., 2023. Screening the heavy metal removal capacity of magnetically modified fungal biosorbent, *Chemical Papers*, 77, 4331-4344.
- [19] Karatay, S.E., Aksu, Z., Özeren, İ., Dönmez, G. 2023. Potentiality of newly isolated *Aspergillus tubingensis* in biosorption of textile dyes: equilibrium and kinetic modeling, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13, 4777-4784.
- [20] Şenol, Z.M., Keskin, Z.S., Dinçer, E., Aayed, A.B. 2024. Influential lead uptake using dried and inactivated-fungal biomass obtained from *Panaeolus papilionaceus*: biological activity, equilibrium, and mechanism, *Biomass Conversion and Biorefinery*, Doi no: 10.1007/s13399-024-05584-4.
- [21] Lo, Y. C., Cheng, C. L., Han, Y. L., Chen, B. Y., Chang, J. S. 2014. Recovery of high-value metals from geothermal sites by biosorption and bioaccumulation. *Bioresource Technology*, 160, 182-190.
- [22] Göçenoğlu Sarıkaya, A. 2021. Biosorption of hexavalent chromium metal ions by *Lentinula edodes* biomass: Kinetic, Isothermal, and Thermodynamic parameters, *Acta Chimica Slovenica*, 68(3), 587-593.
- [23] Al-dahri, T., AbdulRazak, A. A., Rohani, S. 2020. Preparation and characterization of Lindetype A zeolite (LTA) from coal fly ash by microwave-assisted synthesis method: its application as adsorbent for removal of anionic dyes. *International Journal of Coal Preparation Utilization*, 42(7), 1-14.

- [24] Wang, L., Wang, A. 2008. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 173-180.
- [25] Pathania, D., Sharma, A., Siddiqi, Z. M. 2016. Removal of congo red dye from aqueous system using *Phoenix dactylifera* seeds. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 359-367.
- [26] Kosanic, M., Rankovic, B., Stanojkovic, T., Radovic-Jakovljevic, M., Ciric, A., Grujicic, D., Milosevic-Djordjevic, O. 2019. *Craterellus cornucopioides* edible mushroom as source of biologically active compounds. *Natural Product Communications*, 14(5), 1-6.
- [27] Liu, Y., Duan, X., Zhang, M., Li, C., Zhang, Z., Hu, B., Liu, A., Li, Q., Chen, H., Tang, Z., Wu, W., Chen, D. 2021. Extraction, structure characterization, carboxymethylation and antioxidant activity of acidic polysaccharides from *Craterellus cornucopioides*. *Industrial Crops and Products*, 159, 113079.
- [28] Astuti, D. W., Mudasir, M., Mada, U. G. 2020. Adsorption of the anionic dye of congo red from aqueous solution using a modified natural zeolite with Benzalkonium. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(2), 845-853.
- [29] Sahar, J., Naeem, A., Farooq, M., Zareen, S. 2019. Thermodynamic studies of adsorption of rhodamine B and Congo red on graphene oxide. *Desalination and Water Treatment*, 164, 228-239.
- [30] Karaman, C., Karaman, O., Show, P., Karimi-maleh, H., Zare, N. 2022. Chemosphere Congo red dye removal from aqueous environment by cationic surfactant modified-biomass derived carbon: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling, and forecasting via artificial neural network approach. *Chemosphere*, 290, Article 133346.
- [31] Akkaya Saygılı, G. 2015. Synthesis, characterization and adsorption properties of a novel biomagnetic composite for the removal of Congo red from aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 515-526.
- [32] Göçenoğlu Sarıkaya, A., Osman, B., Tümay Özer, E. 2023. *Lactarius deliciosus* biyokütlesi ile sulu çözeltilerden oksitetrasiklin giderimi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13(3), 1135-1152.
- [33] Alarifi, I. M., Al-ghamdi, Y. O., Darwesh, R., Omaish, M., Kashif, M. 2021. Properties and application of MoS₂ nanopowder: characterization, Congo red dye adsorption, and optimization. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 1169-1180.
- [34] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- [35] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T. 1966. Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial Engineering and Chemical Fundamentals*, 5, 212-223.
- [36] Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385.
- [37] Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V. 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceeding of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.
- [38] Tran, H. N., You, S. J., Chao, H. P. 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682.
- [39] Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F. O., Xi, R., Jiang, X. 2013. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, 136, 87-93.
- [40] Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 25, 1.
- [41] Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451.
- [42] Alouache, A., Selatnia, A., Sayah, H. E., Moussous, S., Daoud, N. 2021. Biosorption of hexavalent chromium and Congo red dye onto *Pleurotus mutilus* biomass in aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 2477-2492.
- [43] Wang, X. S., Chen, J. P. 2009. Biosorption of Congo red from aqueous solution using wheat bran and rice bran: batch studies. *Separation Science and Technology*, 44(6), 1452-1466.
- [44] Dawood, S., Sen, T. K. 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6), 1933-1946.
- [45] Bouras, H. D., Yeddou, A. R., Bouras, N., Hellel D., Holtz, M. D., Sabaou, N., Chergui, A., Nadjemi, B. 2017. Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 915-923.

- [46] Namabsivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K. 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57, 37–43.
- [47] Wekoye, J. N., Wanyonyi, W. C., Wangila, P. T., Tonui, M. K. 2020. Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 24–31.
- [48] Zhang, Z., Shan, Y., Wang, J., Ling, H., Zang, S., Gao, W., Zhao, Z., Zhang, H. 2007. Investigation on the rapid adsorption of Congo Red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 325–333.
- [49] Kütük, N. 2022. Congo red biosorption with dried mint leaves; isotherm and kinetic studies. *European Journal of Science and Technology*, 42, 113-117.
- [50] Gürkan, E. H., Çoruh, S. 2017. Yeni potansiyel biyosorbentlerle Kongo kırmızısının biyosorpsiyon çalışmaları. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 203-212.
- [51] Rashtbari, Y., Afshin, S., Hamzezadeh, A., Abazari, M. 2020. Application of powdered activated carbon coated with zinc oxide nanoparticles prepared using a green synthesis in removal of Reactive Blue 19 and Reactive Black-5: adsorption isotherm and kinetic models. *Desalination and Water Treatment*, 179, 354–367.
- [52] Stjepanovic, M., Velic, N., Galic, A., Kosovic, I., Jakovljevic, T., Habuda-Stanic, M. 2021. From waste to biosorbent: removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water*, 13(3), 279.
- [53] Oyekanmi, A.A., Ahmad, A., Setapar, S.H.M., Alshammari, M.B., Jawaid, M., Hanafiah, M.M., Khalil, H.P.S.A., Vaseashta, A. 2021. Sustainable *Durio zibethinus*-derived biosorbents for congo red removal from aqueous solution: statistical optimization, isotherms and mechanism studies. *Sustainability*, 13(23), 13264.
- [54] Kitemangu, A., Vegi, M.R., Malima, N.M. 2023. Biosorption of congo red dye from aqueous solution using adsorbent prepared from *Vangueria infausta* fruit pericarp. *Adsorption Science & Technology*, 2023, 2023, <https://doi.org/10.1155/2023/4319053>.
- [55] Daffalla, S., Taha, A., Da'na, E., El-Aassar, M.R. 2024. Sustainable banana-waste-derived biosorbent for congo red removal from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, and breakthrough studies. *Water*, 16(10), 1449.