

Atıf İçin: Reis C, Özdeş D, Duran C, 2022. Karaağaç (*Ulmus glabra*) ve Dut (*Morus alba*) Talaşı ile Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Rodamin 6G Giderimi. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(1): 337-351.

To Cite: Reis C, Özdeş D, Duran C, 2022. Removal of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions by Adsorption Method with Elm (*Ulmus glabra*) and Mulberry (*Morus alba*) Sawdust. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(1): 337-351.

Karaağaç (*Ulmus glabra*) ve Dut (*Morus alba*) Talaşı ile Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Rodamin 6G Giderimi

Ceyhun REİS¹, Duygu ÖZDEŞ^{2*}, Celal DURAN³

ÖZET: Bu çalışmada, canlı metabolizmasında toksik etki gösteren katyonik yapıda boyarmadde olan Rodamin 6G'nin (R6G) sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasında doğal karaağaç (*Ulmus glabra*) (UGT) ve dut (*Morus alba*) (MAT) talaşlarının ucuz ve etkili adsorbanlar olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. R6G'nin gideriminde adsorban olarak literatürde ilk defa bu çalışmada kullanılan UGT ve MAT çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle yürütülmüş olup, R6G'nin adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi ve başlangıç R6G konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. R6G'nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonu için optimum sulu çözelti pH'ının 7.0 ve denge süresinin 180 dakika olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için elde edilen deneysel verilere çeşitli kinetik (yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile parçacık içi difüzyon modeli) ve izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, ikinci mertebeden kinetik modeli takip ettiği ve deneysel verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. UGT ve MAT'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak sırasıyla 50.5 ve 31.8 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda karaağaç ve dut talaşının boyarmadde gideriminde kullanılacak etkili ve düşük maliyetli alternatifler olabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, dut talaşı, izoterm, karaağaç talaşı, kinetik, Rodamin 6G

Removal of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions by Adsorption Method with Elm (*Ulmus glabra*) and Mulberry (*Morus alba*) Sawdust

ABSTRACT: In the present study, the utilization of natural elm (*Ulmus glabra*) (UGT) and mulberry sawdust (*Morus alba*) (MAT) as low cost and effective adsorbents in the removal of Rhodamine 6G (R6G), a cationic dye that has a toxic effect on living metabolism, from water and wastewater has been investigated. UGT and MAT, which were used for the first time in the literature as adsorbent in the removal of R6G, have been characterized by various methods. Adsorption experiments have been carried out by batch system and the effects of experimental parameters such as initial aqueous solution pH, equilibrium time, and initial R6G concentration on the adsorption efficiency of R6G have been evaluated. It was observed that the optimum aqueous solution pH was 7.0 and the equilibrium time was 180 minutes for the adsorption of R6G on both adsorbents. Several kinetics (pseudo first and second order kinetic models and intraparticle diffusion model) and isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich) have been applied to the experimental data obtained in order to elucidate the adsorption mechanism. It was found that the adsorption kinetics followed the pseudo second order kinetic model and the experimental data showed good agreement with both Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum adsorption capacity of UGT and MAT has been calculated as 50.5 and 31.8 mg g⁻¹, respectively, using the Langmuir isotherm model. As a result of the study, it has been seen that elm and mulberry sawdust can be an effective and low cost alternative to be used in dyestuff removal

Keywords: Adsorption, mulberry sawdust, isotherm, elm sawdust, kinetic, Rhodamine 6G

¹Ceyhun REİS ([Orcid ID: 0000-0002-4185-194X](https://orcid.org/0000-0002-4185-194X)), Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ormanlık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gümüşhane, Türkiye

²Duygu ÖZDEŞ ([Orcid ID: 0000-0002-8692-2676](https://orcid.org/0000-0002-8692-2676)), Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Gümüşhane Türkiye

³Celal DURAN ([Orcid ID: 0000-0002-1306-9061](https://orcid.org/0000-0002-1306-9061)), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Trabzon, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Duygu ÖZDEŞ, e-mail: duyguozdes@hotmail.com

Bu çalışma Ceyhun REİS'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

İnsan sağlığı ve ekosistem üzerinde ciddi tehdit oluşturan çevre kirliliği sorunu hızlı nüfus artışı ve teknolojik faaliyetlerin gelişim göstermesi ile birlikte son yıllarda önemli boyutlara ulaşmıştır. Canlıların yaşamı büyük oranda suya dayandığı için çevre sorunlarının en önemli kısmını su kirliliği oluşturmaktadır (Rafiq ve ark., 2021). Su tüketiminin fazla olduğu endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atık sular, işletmenin türüne bağlı olarak çeşitli toksik organik ya da inorganik yapıda kirletici türleri içerebilir (Attademo ve ark., 2017). Organik kökenli kirleticiler arasında yer alan kompleks aromatik yapıya sahip boyarmaddeler çevreye tekstil, plastik, deri ve kâğıt endüstrilerinden bırakılmaktadır. Boyarmaddelerin çevrede bozunmadan uzun süre kalabilmeleri ısıya, ışığa ve yükseltgen maddelere karşı oldukça dayanıklı olmaları nedeniyledir. Boyarmaddeler sudaki çözünmüş oksijen derişiminin azalmasına neden olduğundan, bu kirleticilerin sulara bulaşması sonucunda en başta suda yaşayan canlılar zarar görmektedir. İnsanlarda ise; üst solunum yollarında, gözlerde ve ciltte tahriş, bronşit, nefes darlığı ve akciğer ödemi gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır (Theamwong ve ark., 2021; Sangon ve ark., 2021). Bu nedenle özellikle endüstriyel atık sulardaki boyarmaddeler alıcı ortama verilmeden önce sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Reis, 2019).

Bu amaçla koagülasyon (Januário ve ark., 2021), flokülasyon (Feng ve ark., 2021), membran filtrasyonu (Abid ve ark., 2012) ve adsorpsiyon (Wei ve Kamali, 2021) gibi çok değişik teknikler kullanılmaktadır. Adsorban olarak adlandırılan katı maddelerin sulu çözeltilerdeki kirleticileri çeşitli mekanizmalarla tutarak uzaklaştırması esasına dayan adsorpsiyon en etkili metotlarından biri olarak görülmektedir (Gad ve Nasef, 2021). Adsorpsiyon prosesi ile kirletici giderim verimi büyük ölçüde adsorbanın özelliğine bağlıdır. Bu amaçla; suda çözünmeyen, çevreye zarar vermeyen, düşük maliyetli, bol bulunan, geniş yüzey alanına ve kirletici türlerle etkileşime girecek fonksiyonel gruplara sahip maddeler adsorban olarak tercih edilmektedir (Duran ve ark., 2011a).

Organik ve inorganik karakterli birçok kirleticinin sulardan giderilmesinde kullanılan aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban olmasına rağmen oldukça pahalı oluşu adsorpsiyon işleminde aktif karbona alternatif olabilecek düşük maliyetli adsorbanların geliştirmesini önemli hale getirmektedir (Duran ve ark., 2011b). Bu amaçla son yıllarda araştırmacılar, orman endüstri atıkları olan lignoselülozik yapıdaki odun talaşlarını doğal olarak ya da çeşitli şekillerde modifiye ederek adsorban olarak değerlendirilmesi konusunda çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. Çam talaşı (Şentürk ve Yıldız, 2020a), NaOH ile modifiye edilmiş portakal ağacı talaşı (Azzaz ve ark., 2017), kayın talaşı (El Hajam ve ark., 2019) ve kâfur ağacı (*Cinnamomum camphora*) talaşı (Wang ve ark., 2014) gibi ekonomik değeri bulunmayan orman endüstri ve tarımsal atıkların kullanılmasıyla çeşitli boyarmaddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılma potansiyellerinin incelendiği çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır.

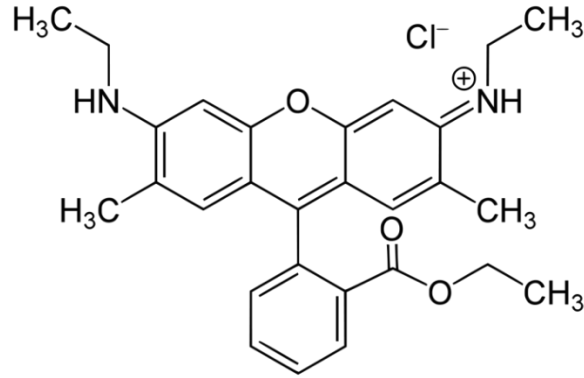
Bu çalışmada; sulu çözeltilerden R6G'nin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak karaağaç (*Ulmus glabra*) (UGT) ve dut talaşı (*Morus alba*) (MAT)'nın doğal adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre UGT ve MAT ilk defa bu çalışmada R6G'nin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon veriminin artırılması amacıyla çeşitli deneysel parametreler optimize edilmiş ve elde edilen veriler adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla çeşitli kinetik ve izoterm modellere uygulanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Cihazlar ve Çözeltiler

Çalışmada adsorbat olarak katyonik boyarmadde olan, pek çok endüstriyel faaliyette sıklıkla kullanılan ve sularda eser miktarda bulunması halinde bile hem suda yaşayan canlılara hem de besin

zincirine kadar ulaşmak suretiyle insan metabolizmasında zararlı etkilere neden olan Rodamin 6G (R6G) kullanılmıştır. Molekül yapısı Şekil 1'de verilen R6G'nin kimyasal formülü; $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, mol kütlesi; $479.02 \text{ g mol}^{-1}$ ve maksimum absorpsiyon değeri; 547 nm 'dir. Çalışmada kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, Fluka (Buch, Switzerland) veya Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir. R6G'nin 5000 mg L^{-1} konsantrasyonunda stok çözeltisi hazırlanmış ve çalışma çözeltileri ile kalibrasyon çözeltileri stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Çalışmaların her aşamasında saf su kullanılmıştır. Sulu çözeltide kalan R6G derişimi Perkin Elmer Lambda 25 model UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilerek belirlenmiştir. Adsorbanların karakterizasyonu için Perkin Elmer 1600 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) ve ZIESS Evo Ls 10 model Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre, adsorbanların nem miktarlarının tayini için Santen SE 125 model etüv, adsorpsiyon deneyleri için BOECO PSU-15i model mekanik çalkalayıcı, adsorbanı çözeltilerden ayırmak için BOECO S-8 model santrifüj cihazı, tartımlar için Sartorius BP1106 model analitik terazi ve manyetik karıştırıcı olarak ta IKA RCT Basic model cihazlar kullanılmıştır.



Şekil 1. R6G'nin kimyasal yapısı

Adsorbanların Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

R6G'nin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyonu için; $150 \mu\text{m}$ 'den daha küçük boyuttaki doğal karaağaç (*Ulmus glabra*) (UGT) ve dut talaşı (*Morus alba*) (MAT) kullanılmıştır. Adsorbanların yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek ve yüzey morfolojileri hakkında fikir edinmek için FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca adsorbanların içerdikleri nem miktarları belirlenmiş olup, yüzey asidik gruplarının tayini için Boehm titrasyonu (Boehm, 1966) ve nötral yük noktasındaki pH değerlerini belirlemek için pH_{pzc} (Noh ve Schwarz, 1989) analizlerinden yararlanılmıştır.

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için çalkalama yönteminden (batch) yararlanılmıştır. Bu amaçla 15 mL hacimli polipropilen santrifüj tüplerine $0.01\text{-}0.20 \text{ g}$ aralığındaki adsorbanlar ayrı ayrı tartıldıktan sonra üzerlerine pH değeri 7.0 olan $50\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$ başlangıç konsantrasyon aralığındaki R6G çözeltilerinden 10 'ar mL ilave edilmiş ve elde edilen karışımlar 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde $1\text{-}240$ dakika zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Belirlenen süreler sonunda adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonu UV-Vis Spektrofotometre ile 547 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir. 1 g adsorbanın adsorpladığı R6G miktarları ($q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$) Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

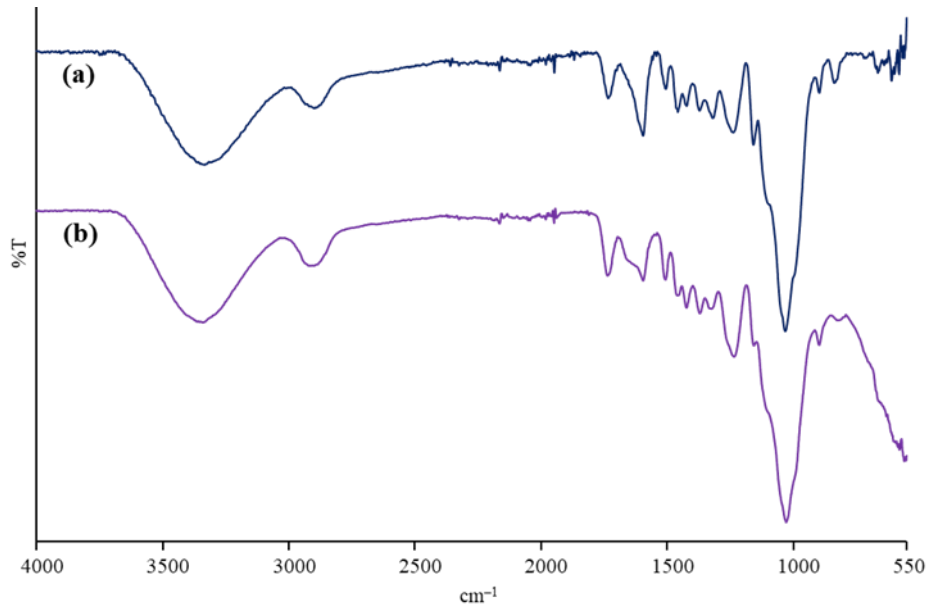
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Eşitlikte C_o (mg L^{-1}); başlangıç R6G konsantrasyonunu, C_e (mg L^{-1}); dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan R6G miktarını, V (mL); çözelti hacmini ve m (g); adsorban miktarını ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

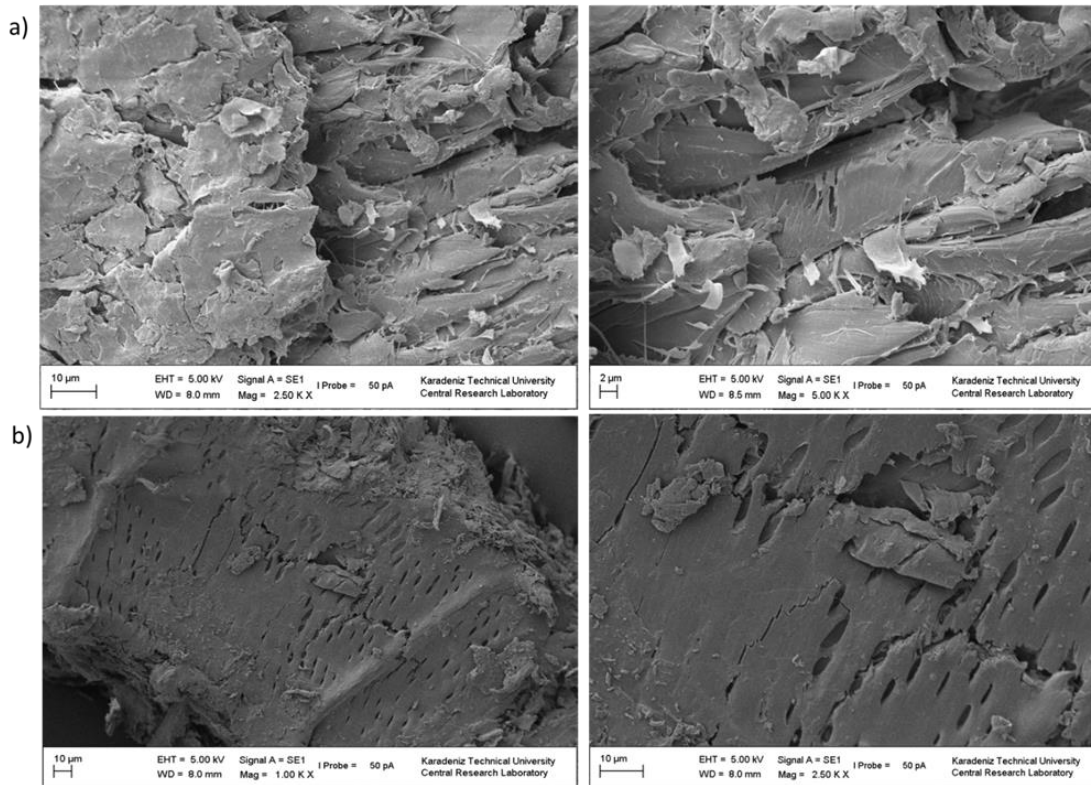
Adsorbanların Karakterizasyonu

MAT ve UGT'nin yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla elde edilen FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 2(a) ve (b)'de gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde UGT ve MAT'ın yapısında benzer fonksiyonel gruplar bulunduğu görülmektedir. Her iki adsorbanın FTIR spektrumunda 3340 cm^{-1} 'de görülen geniş pik selülozun yapısında bulunan O-H gruplarından kaynaklanan O-H gerilme bandı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. 2899 cm^{-1} dalga boyundaki pikin UGT ve MAT'ın yapısını oluşturan lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi maddelerin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan C-H gerilme bandı ile karakterize edilir. Bunların dışında spektrumda 1730 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} 'de gözlenen pikler; sırasıyla C=O, C=C ve C-O gruplarının varlığına işaret etmektedir (Şentürk ve Yıldız, 2020b; Chakraborty ve ark., 2021). MAT ve UGT'nin yüzey morfolojisini incelemek için elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3(a) ve (b)'de verilmiştir. Her iki adsorbanın da sulu çözeltiden R6G adsorplanmasına imkan sağlayacak gözenekli bir yapıya ve lifli bir dokuya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2. FTIR spektrumu (a) MAT (b) UGT

UGT ve MAT'ın pH_{pzc} değerleri, nem miktarları ve yüzey asidik gruplarının oranları Çizelge 1'de görülmektedir. UGT ve MAT'ın pH_{pzc} değerinin 7.0'dan düşük olması yapılarında bulunan asidik grupların bazik gruplara oranla daha baskın olmasıyla ilgilidir. Çözelti pH'ının adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha küçük olması durumunda ($\text{pH}_{\text{çözelti}} < \text{pH}_{\text{pzc, adsorban}}$) adsorbanın net yüzey yükü pozitif olur. Böyle bir ortamda anyonik yapıda bulunan boyarmaddeler daha iyi adsorplanır. Çözelti pH'ının adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha büyük olması durumunda ($\text{pH}_{\text{çözelti}} > \text{pH}_{\text{pzc, adsorban}}$) adsorbanın net yüzey yükü negatif olur ve bu şartlarda katyonik boyarmaddelerin giderim verimi daha yüksek olur (Li ve ark., 2013; Ratnamala ve ark., 2016). UGT ve MAT'ın toplam yüzey asidik grupları sırasıyla 5.70 ve 5.47 mmol g^{-1} olarak ve nem miktarı da sırasıyla %6.8 ve %7.8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. SEM görüntüleri (a) MAT (b) UGT

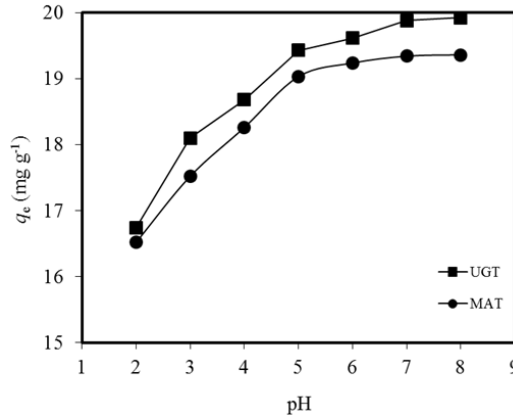
Çizelge 1. Adsorbanlara ait bazı karakterizasyon parametreleri

Parametre	Adsorbanlar	
	UGT	MAT
pH _{pzc}	5.4	5.2
Nem Miktarı (%)	6.8	7.8
Yüzey asidik gruplar		
Laktonik gruplar (mmol/g)	2.28	3.04
Karboksilik gruplar (mmol/g)	0.76	0.76
Fenolik gruplar (mmol/g)	2.66	1.67
Toplam asidik gruplar (mmol/g)	5.70	5.47

Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç pH Etkisi

Sulu çözelti pH değeri adsorbanın yüzey yükünü ve adsorbatın kimyasal yapısını önemli ölçüde etkilediğinden adsorpsiyon çalışmalarında optimize edilmesi gereken en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon verimi, 2.0-8.0 başlangıç sulu çözelti pH aralığında, 100 mg L⁻¹ başlangıç R6G konsantrasyonunda ve 0.05 g adsorban kullanılarak test edilmiştir. Başlangıç sulu çözelti pH değeri 2.0'dan 8.0'a artırıldığında q_e değerleri UGT için 16.7'den 19.9 mg g⁻¹'a ve MAT için 16.5'den 19.4 mg g⁻¹'a yükseldiği görülmektedir (Şekil 4). Düşük pH değerlerinde adsorbanların çevresi H₃O⁺ iyonlarıyla çevrelenmiş olup yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür. Bu nedenle, katyonik yapıdaki R6G molekülleri ile pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyleri arasında adsorpsiyon verimini azaltan elektrostatik itme meydana gelmektedir. Ayrıca H₃O⁺ iyonlarının R6G molekülleri ile adsorbanın aktif yüzeylerine tutunmak için yarışmalı etkisi yine adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. Bu durumun aksine başlangıç sulu çözelti pH değerinin yükselmesiyle, adsorbanlar yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu artmaya başlar ve buna bağlı olarak R6G molekülleri ile UGT ve MAT yüzeyleri arasında elektrostatik etkileşim artmaktadır. Ayrıca H₃O⁺ iyonlarının adsorpsiyon için yarışmalı etkisi de ihmal edilir seviyeye gelmektedir (Esmaili ve Foroutan, 2019). R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisi, adsorbanların

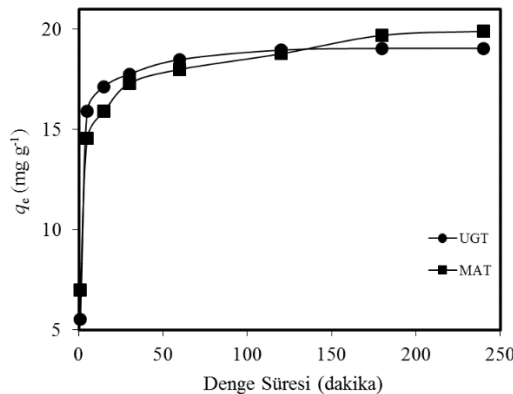
pH_{pzc} değeri ile de açıklanabilir. UGT ve MAT'ın pH_{pzc} değerleri sırasıyla 5.4 ve 5.2 olarak tespit edilmiş olup, sulu çözeltide katyonik yapıda olan R6G'nin bu değerlerden daha yüksek pH değerlerinde en yüksek verimle uzaklaştırılması beklenmektedir. Çünkü pH_{çözelti}>pH_{pzc}, adsorban olması durumunda adsorban yüzeyi negatif yükü yüklenir. Şekil 4'e bakıldığında, gerçekten de bu pH değerlerinden sonra adsorpsiyon veriminin daha da arttığı görülmektedir. Sonraki deneysel çalışmalarda R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonu için optimum pH değeri 7.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. R6G adsorpsiyonu üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ının etkisi

Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Geliştirilen adsorpsiyon prosesinin endüstriyel işlemlerde uygulanması sırasında işlem süresinin kısa oluşu maliyeti azaltmaktadır. Bu nedenle R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonu için optimum denge süresinin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla 0.05 g (5.0 g L⁻¹) UGT ve MAT ayrı ayrı tüplere tartılarak, başlangıç pH değeri 7.0'a ayarlanmış 100 mg L⁻¹ R6G çözeltisi ile 1-240 dakika zaman aralığında farklı sürelerde muamele edilmiştir. Belirlenen her bir süre sonunda adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrılarak ve çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometre ile belirlendikten sonra 1 g UGT ve MAT'ın değişik zaman aralıklarında adsorpladığı R6G miktarları (q_t) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işleminin ilk aşamalarında adsorbanların yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olmasından dolayı adsorpsiyon olayı hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Zamanla adsorban gözeneklerinin dolmasıyla boyarmaddenin adsorplanma hızı azalmış ve 180 dakika temas süresinden sonra her iki adsorbanın da yüzeyinin tamamen doygunluğa ulaşması nedeniyle denge meydana gelmiştir (Ozdes ve ark., 2014). Denge durumu sonrasında ihmal edilebilir seviyede R6G adsorpsiyonu meydana gelmiştir. Sonuç olarak, R6G'nin her iki adsorban yüzeyine adsorpsiyonu için yeterli süre sonraki çalışmalarda 180 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. R6G'nin adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi

Adsorpsiyon Kinetiği

R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için elde edilen verilere yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır.

Adsorpsiyon işleminin ilk aşamaları için uygulanan birinci mertebeden kinetik model (Lagergren, 1898) ile adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğu varsayımına dayanan ikinci mertebeden kinetik modelin (Ho ve Mckay, 1999) doğrusal hız eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 2 ve 3'te verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Eşitlikte q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve herhangi bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ve k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ise sırasıyla yalancı birinci mertebeden ve ikinci mertebeden hız sabitidir. Birinci mertebeden kinetik modele göre $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek, k_1 ve q_e değerleri sırasıyla bu grafiğin eğimden ve ordinatı kesim noktasından bulunabilir. İkinci mertebeden kinetik model dikkate alınarak, $t/q_t - t$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.

Birinci ve ikinci mertebeden kinetik modelin difüzyon mekanizmasını açıklama açısından yetersiz kaldığı durumlarda, doğrusal formu Eşitlik 4'te verilen tanecik içi difüzyon modeli kullanılmaktadır (Weber ve Morriss, 1963).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını ifade eden sabitlerdir. k_{id} ve C , q_t ve $t_{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir.

Birinci mertebeden kinetik model için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafikleri çizilmiş ve bu grafikten yararlanılarak k_1 ve $q_{e, \text{hes}}$ değerleri; ikinci mertebeden kinetik model için de t/q_t 'ye karşılık t grafikleri çizilerek k_2 ve $q_{e, \text{hes}}$ değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen sabitler ilgili korelasyon katsayıları (R^2) ile birlikte Çizelge 2'de verilmiştir.

UGT ve MAT için $q_{e, \text{den}}$ değerleri sırasıyla 19.1 ve 19.9 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Birinci mertebeden kinetik modelin deneysel verilere uygulanması sonucu $q_{e, \text{hes}}$ değerleri UGT ve MAT için sırasıyla 4.33 ve 6.79 mg g^{-1} ve R^2 değerleri 0.9061 ve 0.9124 olarak bulunmuştur. İkinci mertebeden kinetik uygulanmasıyla da $q_{e, \text{hes}}$ değerleri UGT ve MAT için sırasıyla 19.3 ve 20.1 mg g^{-1} ve R^2 değerleri ise 0.9999'dan yüksek olarak tespit edilmiştir. Bu veriler dikkate alındığında, hem deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin, modelin uygulanmasıyla hesaplanan q_e değerlerine yakınlığı hem de R^2 değerlerinin daha yüksek olması nedeniyle R6G'nin hem UGT hem de MAT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında ikinci mertebeden kinetik modelin baskın olduğu düşünülmektedir. Bu durum da adsorpsiyon mekanizmasında kemisorpsiyon olayının etkili olduğunu düşündürmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının daha detaylı incelenmesi açısından deneysel verilere tanecik içi difüzyon modeli de uygulanmıştır.

Çizelge 2. R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametreler

Adsorban	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model		
	$q_{e, \text{den}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	$q_{e, \text{hes}}$ (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e, \text{hes}}$ (mg g^{-1})	R^2
UGT	19.1	0.0267	4.33	0.9061	0.0276	19.3	0.9999
MAT	19.9	0.0187	6.79	0.9124	0.0129	20.1	0.9996

Bu amaçla R6G'nin hem UGT hem de MAT üzerine adsorpsiyonu için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri çizilmiştir (şekil verilmemiştir). R6G'nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunun; film difüzyonu, tanecik içi difüzyon ve denge hali olmak üzere 3 aşamadan meydana geldiği göze çarpmaktadır. Film difüzyonunda R6G molekülleri adsorban yüzeyine tutunmakta, tanecik içi difüzyonda ise adsorbanın gözenek içlerine doğru adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Son aşama olan denge durumunda ise adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı önemsenmeyecek seviyede R6G giderimi gözlenmektedir. Bu aşamalardan hangilerinin mekanizma üzerinde etkili olduğuna karar verebilmek için her aşama için hız sabiti hesaplanır. En küçük hız sabiti değerine sahip olan aşamanın mekanizma üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. R6G'nin hem UGT hem de MAT üzerine adsorpsiyonunda hangi aşamanın etkili olduğuna karar verebilmek için modelin uygulanmasıyla her aşama için hesaplanan hız sabiti (k_{id}) değerleri ilgili R^2 değerleri ile birlikte Çizelge 3'te verilmiştir. Denge hali olan son aşama çok hızlı gerçekleştiğinden hız sabiti büyük değerlere sahip olur. Bu nedenle bu aşamanın mekanizma üzerinde etkisi ihmal edilmektedir. Her iki adsorban için de tanecik içi difüzyon aşamasından elde edilen hız sabiti değerlerinin, film difüzyonu aşamasından hesaplanan hız sabiti değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 3). Dolayısıyla R6G'nin hem UGT hem de MAT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu düşünülebilir. Ancak bu noktada dikkate alınması gereken bir başka parametre de C sabitidir. C sabitinin sıfır olması yani doğrunun orijinden geçmesi durumunda, sadece tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenir. C sabiti sıfırdan farklı bir değerdeyse adsorpsiyon işleminde birden fazla mekanizma etkili olmaktadır (Chang vd., 2011). Hesaplanan C sabiti her iki adsorban için de sıfırdan farklıdır. Bu nedenle R6G'nin hem UGT hem de MAT üzerine adsorpsiyonunda film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonun birlikte etkili olduğu söylenilebilir (Bensalah ve ark., 2017).

Çizelge 3. R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model parametreleri

Adsorban	Parçacık içi difüzyon modeli				
	$k_{id,1}$ ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2	$k_{id,2}$ ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2	C
UGT	0.4516	0.9569	0.0303	0.9921	12.2
MAT	0.6353	0.9502	0.2507	0.9091	11.6

Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon verimine, başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonları 50-1000 mg L^{-1} arasında olan, pH değerleri 7.0'a ayarlanmış bir seri R6G çözeltisi, 0.05 g UGT ve MAT ile 180 dakika boyunca muamele edilmiştir. Belirtilen süre sonunda adsorban ve adsorbat karışımı birbirinden ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonları tayin edilmiştir. R6G konsantrasyonunun 50 mg L^{-1} 'den 1000 mg L^{-1} 'ye artırılmasıyla; sabit UGT miktarında adsorpsiyon miktarının 9.0 mg g^{-1} 'den 48.0 mg g^{-1} 'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin %90.2'den %24.0'a azaldığı (Şekil 6(a)) ve sabit MAT miktarında adsorpsiyon miktarının 9.8 mg g^{-1} 'den 32.0 mg g^{-1} 'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %97.9'dan %16.0'a azaldığı (Şekil 6(b)) görülmektedir. Sabit adsorban miktarlarında R6G konsantrasyonunun artırılması, konsantrasyon gradiyentinin oluşmasına neden olur. Bu da adsorpsiyon için itici bir güç olduğundan, gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarı (q_e) artar. Öte yandan yüksek R6G konsantrasyonlarında adsorpsiyon yüzdesinin azalması ise UGT ve MAT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon yüzeylerinin aşırı doygunluğa erişmesi ile ilişkilidir (Haroon ve ark., 2018).

Adsorpsiyon İzotermleri

R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla, başlangıç

R6G konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygulanmıştır.

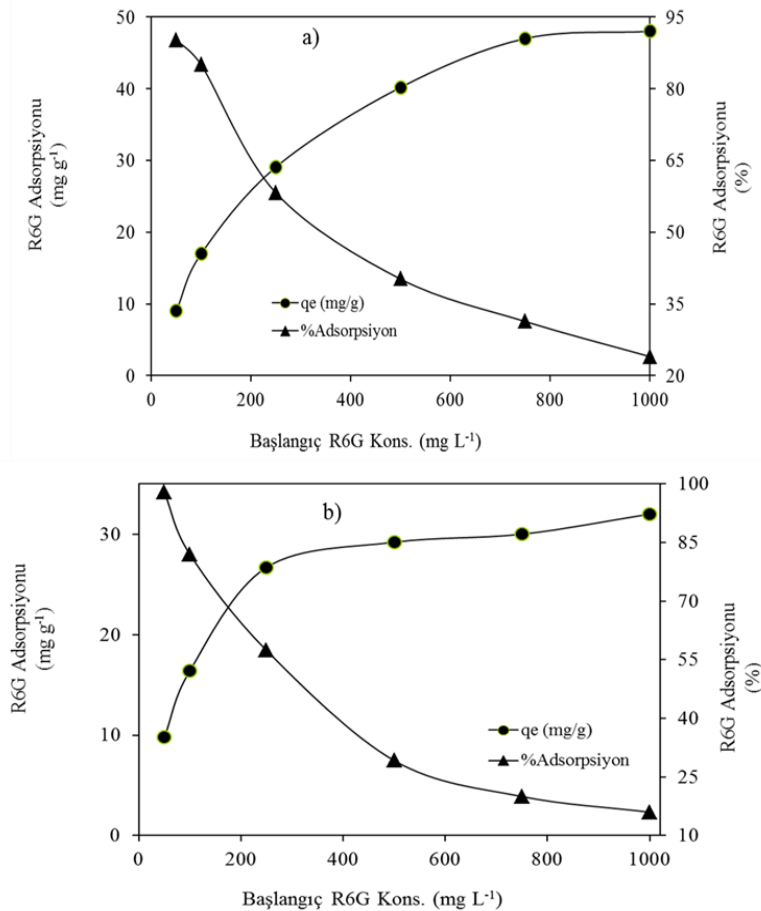
Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon yüzeylerinin homojen ve eş enerjili bir yapıya sahip olduğu, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tek tabakalı adsorplandığı fikrine dayanmaktadır (Langmuir, 1918). Langmuir izoterm modelinin doğrusal formu Eşitlik 5'te verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (5)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek bu grafiğin eğim ve kesim noktasından da sırasıyla q_{maks} ve b değerleri tayin edilebilir. Burada q_e ; gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1}), q_{maks} ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e ; dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1}), b ; serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir (L mg^{-1}). Adsorpsiyon işleminin uygunluğu hakkında fikir edinmek için b değeri kullanılarak R_L sabiti Eşitlik 6'ya hesaplanır (Hall ve ark., 1966);

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (6)$$

R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında hesaplanması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade eder.



Şekil 6. R6G'nin a) UGT b) MAT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi

Freundlich izoterm modeli adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğunu ve adsorban yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğini kabul eder

(Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin doğrusal şekli Eşitlik 7 ile ifade edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Burada K_f (mg g^{-1}); adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ve n ; adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren birimsiz sabittir. K_f ve n 'in sayısal değerlerini elde etmek için $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla n ve K_f sabitleri bulunur. n sabitinin 1-10 aralığında olması, adsorpsiyon işleminin uygulanmasını ifade etmektedir.

Her iki izoterm modeline ait sabitler ilgili grafikler çizilerek hesaplanmış ve Çizelge 4'te verilmiştir. R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonu için hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.95'ten büyük olması her iki adsorban türünün yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin hem homojen hem de heterojen dağılım gösterdiğini işaret etmektedir. Langmuir izoterm modelinin uygulanmasıyla UGT ve MAT'ın maksimum R6G adsorplama kapasitesi sırasıyla 50.5 ve 31.8 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. UGT ve MAT'ın maksimum R6G adsorpsiyon kapasitesi, literatürde daha önce R6G uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanlarla karşılaştırılmıştır (Senturk ve ark., 2010; Ashrafi ve ark., 2017; Yang ve ark., 2017; Suwunwong ve ark., 2020; Abdullah ve ark., 2021; Salzano de Luna ve ark., 2021; Sharma ve ark., 2021; Suppaso ve ark., 2021). Çizelge 5'ten de görüldüğü gibi UGT ve MAT'ın maksimum R6G adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen pek çok adsorbandan daha iyidir. Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılarak R_L değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç R6G konsantrasyonunun 50 mg L^{-1} 'den 1000 mg L^{-1} 'ye artırılmasıyla UGT ve MAT için R_L değerleri sırasıyla 0.49-0.04 ve 0.27-0.02 aralığında değişim göstermiştir. R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında olması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermektedir (Senturk ve ark., 2010). Ayrıca Freundlich izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen n değerleri; R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonu için sırasıyla 3.09 ve 5.53 olarak tespit edilmiştir. n değerlerinin 1-10 aralığında olması R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonun uygulanması sonucunu desteklemektedir (Khasri ve Ahmad, 2018).

Temkin izoterm modeli, adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlerden dolayı tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğru orantılı olarak azalacağını ifade etmektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940). Temkin izoterminin doğrusal şekli Eşitlik 8'de verilmiştir;

$$q_e = B (\ln A) + B (\ln C_e) \quad (8)$$

$$B = RT/b \quad (9)$$

Bu eşitlikte C_e ; dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1}), B ; adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit (J mol^{-1}), A ; denge bağlanma sabiti (L g^{-1}), R ; gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve T ; sıcaklığı (K) göstermektedir. Temkin izoterm modeli sabitleri, $\ln C_e$ 'nin q_e 'ye karşı grafiğinden faydalanılarak hesaplanmış ve bu sabitler Çizelge 4'te verilmiştir.

Adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında fikir edinmek için deneysel verilere D-R izoterm modeli uygulanmıştır. D-R izoterminin (Dubinin, 1989);

$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon \quad (10)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte q_e ; adsorbanın birim ağırlığı başına tutulan adsorbat miktarı (mol g^{-1}), X_m ; tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1}), β ; adsorpsiyon enerjisi sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), ε ; Polanyi potansiyeli olup değeri Eşitlik 11 yardımıyla hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (11)$$

Bu eşitlikte R ; gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), C_e ; denge durumunda sulu çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonu (mol L^{-1}), T ; sıcaklığı (K) ifade etmektedir. $\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 grafikleri çizilerek, D-R izoterm modeli sabitleri olan β ve q_m değerleri sırasıyla grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan hesaplanmıştır. Daha sonra β değerinden faydalanılarak, adsorpsiyonun kimyasal ya

da fiziksel olup olmadığına karar vermede faydalanılan, ortalama adsorpsiyon enerjisi olan E değerleri Eşitlik 12 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = 1/(-2\beta)^{1/2} \quad (12)$$

Adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmek için E değerinin büyüklüğünden faydalanılabilir. E değeri 8-16 kJ/mol arasında ise mekanizmada kimyasal iyon değişiminin baskın olduğu (Helfferich, 1962; Lin ve Juang, 2002), 8 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca E değeri 21-38 kJ/mol değerleri arasında olduğunda adsorpsiyonun partikül difüzyonu kontrollü ve E değeri 50 kJ/mol'den daha büyük olduğunda ise kimyasal tepkime kontrollü olduğu düşünülmektedir (Boyd ve Saldano, 1953; Kıvanç, 2011). R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonu için E değerleri sırasıyla 12.91 ve 18.26 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal iyon değişiminin etkili olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4. R6G'nin adsorpsiyon izoterm parametreleri

	UGT	MAT
Langmuir izoterm modeli		
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	50.5	31.8
$b(\text{L mg}^{-1})$	0.021	0.055
R^2	0.9940	0.9978
Freundlich izoterm modeli		
$K_f(\text{mg g}^{-1})$	6.15	9.96
n	3.09	5.53
R^2	0.9778	0.9751
D-R izoterm modeli		
$q_m(\text{mg g}^{-1})$	10.36	6.87
$\beta(\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	-0.003	-0.0015
$E(\text{kJ mol}^{-1})$	12.91	18.26
R^2	0.9901	0.9842
Temkin izoterm modeli		
$A(\text{L g}^{-1})$	0.56	13.06
$B(\text{J mol}^{-1})$	7.91	3.43
$b(\text{L mg}^{-1})$	313.2	722.3
R^2	0.9882	0.9743

Çizelge 5. Literatürdeki mevcut adsorbanların R6G adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Ads. Kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Sığır serum albümini mikroküreleri	44.7	Sharma ve ark., 2021
Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen nanomanyetik adsorban	32.02	Abdullah ve ark., 2021
Badem kabuğu (<i>Prunus dulcis</i>)	32.6	Senturk ve ark., 2010
Kitosan/LTA Zeolit hibrit aerogelleri	43	Salzano de Luna ve ark., 2021
Pirinç kabuğundan elde edilen Fe ₃ O ₄ ile kaplanmış biyokömür	9.42	Suwunwong ve ark., 2020
Manyetik ceviz kabuğu	78.53	Ashrafi ve ark., 2017
Grafen oksit (GO)/poliakrilamid (PAM) kompozit hidrojel	288	Yang ve ark., 2017
γ -Fe ₂ O ₃ /NiFe-LDH	97.0	Suppaso ve ark., 2021
Karaağaç talaşı	50.5	Bu çalışma
Dut talaşı	31.8	Bu çalışma

SONUÇ

Bu çalışmada, endüstriyel atık sularda yaygın olarak bulunan, hem çevre hem de canlı sağlığı açısından toksik etkilere neden olan boyarmaddelerden R6G'nin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak doğal karaağaç (UGT) ve dut (MAT) talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorbanlar çeşitli yöntemler ile karakterize edildikten daha R6G'nin

giderim verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi ve başlangıç R6G konsantrasyonu gibi deneysel faktörlerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması çeşitli kinetik ve izoterm modeller uygulanarak yorumlanmıştır. UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonunda optimum sulu çözelti pH'ı 7.0 ve denge süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun ikinci mertebeden kinetik model ile uyum sağladığı ve adsorpsiyon mekanizmasında hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu tespit edilmiştir. R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyduğu ve dolayısıyla adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin hem homojen hem de heterojen dağılıma sahip olduğu görülmüştür. D-R izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri dikkate alındığında, R6G'nin UGT ve MAT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal iyon değişiminin etkili olabileceği görülmüştür. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde doğal karaağaç ve dut talaşının R6G'nin sulardan ve atık sulardan gideriminde ucuz ve etkili adsorbanlar olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Böylece hiçbir ekonomik değeri olmayan, atıl durumda olan ve hatta depolama sorunu oluşturan odun talaşları adsorban olarak değerlendirilmiş olup, kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla yüksek maliyetle hazırlanan ve bu esnada sayısız kimyasal madde kullanımı gerektiren diğer pek çok adsorbana yeni alternatifler sunulmaya çalışılmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdullah PS, Wen LK, Awang H, Azmin SNHM, 2021. Rhodamine 6G removal from aqueous solution with coconut shell-derived nanomagnetic adsorbent composite (Cs-nmac): Isotherm and kinetic studies. *Pertanika Journal of Science and Technology*, 29(3): 1535-1556.
- Abid MF, Zablouk MA, Abid-Alameer AM, 2012. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9(17).
- Ashrafi M, Chamjangali MA, Bagherian G, Goudarzi N, 2017. Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171: 268–279.
- Attademo L, Bernardini F, Garinella R, Compton MT, 2017. Environmental pollution and risk of psychotic disorders: A review of the science to date. *Schizophrenia Research*, 181: 55-59.
- Azzaz AA, Jellali S, Akrouit H, Assadi AA, Bousselmi L, 2017. Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11): 9831-9846.
- Bensalah H, Bekheet MF, Younssi SA, Ouammou M, Gurlo A, 2017. Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 2189–2199.
- Boehm HP, 1966. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16: 179–274.
- Boyd GE, Soldano BA, 1953. Self-diffusion of cations in and through sulfonated polystyrene cation-exchange polymers. *Journal of American Chemical Society*, 75; 60-91.

- Chakraborty R, Verma R, Asthana A, Vidya SS, Singh AK, 2021. Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101(7): 911-928.
- Chang Y.-P, Ren C.-L, Yang Q, Zhang Z.-Y, Dong L.-J, Chen X.-G, Xue D.-S, 2011. Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal. *Applied Surface Science*, 257: 8610–8616.
- Dubinini MM, 1989. Fundamentals of theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Pure and Applied Chemistry*, 61: 1841-1843.
- Duran C, Ozdes D, Gundogdu A, Imamoglu M, Senturk HB, 2011b. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium. *Analytica Chimica Acta*, 688: 75–83.
- Duran C, Ozdes D, Gundogdu A, Senturk HB, 2011a. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent. *Journal of Chemical Engineering Data*, 56: 2136-2147.
- El Hajam M, Idrissi Kandri N, Zerouale A, 2019. Batch adsorption of Brilliant Green dye on raw Beech sawdust: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *Moroccan Journal of Chemistry*, 7(3): 431-435.
- Esmaceli H, Foroutan R, 2019. Adsorptive Behavior of Methylene Blue onto Sawdust of Sour Lemon, Date Palm, and Eucalyptus as Agricultural Wastes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40 (7): 990–999.
- Feng Q, Gao B, Yue Q, Guo K, 2021. Flocculation performance of papermaking sludge-based flocculants in different dye wastewater treatment: Comparison with commercial lignin and coagulants. *Chemosphere*, 262: 128416.
- Freundlich HMF, 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57: 385-470.
- Gad YH, Nasef SM, 2021. Radiation synthesis of graphene oxide/composite hydrogels and their ability for potential dye adsorption from wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(41): 51220.
- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T, 1966. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5: 212–223.
- Haroon M, Wang L, Yu H, Ullah RS, Abdin Z.-ul, Khan RU, Chen Q, Liu J, 2018. Synthesis of carboxymethyl starch-g polyvinylpyrrolidones and their properties for the adsorption of Rhodamine 6G and ammonia. *Carbohydrate Polymers*, 186: 150–158.
- Helferich F, 1962. *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, New York, 260-262.
- Ho YS, McKay G, 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465.
- Januário EFD, Vidovix TB, Bergamasco R, Vieira AMS, 2021. Performance of a hybrid coagulation/flocculation process followed by modified microfiltration membranes for the removal of solophenyl blue dye. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 168: 108577.
- Khasri A, Ahmad MA, 2018. Adsorption of basic and reactive dyes from aqueous solution onto Intsia bijuga sawdust-based activated carbon: batch and column study. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 31508–31519.

- Kıvanç B, 2011. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Lagergren, S, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. Kung Sven. Vetén. Hand., 24: 1-39.
- Langmuir I, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40: 1361–1403.
- Li R, Liu L, Yang F, 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II). Chemical Engineering Journal, 229: 460–468.
- Lin SH, Juang RS, 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. The Journal of Hazardous Materials, 92: 315–326.
- Noh JS, Schwarz JA, 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. Journal of Colloid Interface Science, 130: 157–64.
- Ozdes D, Duran C, Senturk HB, Avan H, Bicer B, 2014. Kinetics, Thermodynamics and Equilibrium Evaluation of Adsorptive Removal of Methylene Blue onto Natural Illitic Clay Mineral. Desalination and Water Treatment, 52: 208–218.
- Rafiq A, Ikram M, Ali S, Niaz F, Khan M, Khan Q, Maqbool M, 2021. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 97: 111-128.
- Ratnamala GM, Deshannavar UB, Munyal S, Tashildar K, Patil S, Shinde A, 2016. Adsorption of Reactive Blue Dye from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Optimization, Kinetic, and Equilibrium Studies. Arabian Journal for Science and Engineering, 41: 333–344.
- Reis C, 2019. Rodamin 6G Boyarmaddesinin Karaağaç (*Ulmus glabra*) ve Dut (*Morus alba*) Talaşı Üzerine Adsorpsiyonla Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Salzano de Luna M, Greco F, Pastore R, Mensitieri G, Filippone G, Aprea P, Mallamace D, Mallamace F, Chen S.-H, 2021. Tailoring Chitosan/LTA Zeolite Hybrid Aerogels for Anionic and Cationic Dye Adsorption. International Journal of Molecular Sciences, 22: 5535.
- Sangon S, Hunt AJ, Ngernyen Y, Youngme S, Supanchaiyamat N, 2021. Rice straw-derived highly mesoporous carbon-zinc oxide nanocomposites as high performance photocatalytic adsorbents for toxic dyes. Journal of Cleaner Production, 318: 128583.
- Senturk HB, Ozdes D, Duran C, 2010. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond Shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. Desalination, 252: 81–87.
- Sharma K, Sadhanala HK, Mastai Y, Porat Z, Gedanken A, 2021. Sonochemically Prepared BSA Microspheres as Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Water. Langmuir, 37(32): 9927-9938.
- Suppaso C, Pongkan N, Intachai S, Ogawa M, Khaorapapong N, 2021. Magnetically recoverable β -Ni(OH)₂/ γ -Fe₂O₃/NiFe-LDH composites; isotherm, thermodynamic and kinetic studies of synthetic dye adsorption and photocatalytic activity. Applied Clay Science, 213: 106115.
- Suwunwong T, Patho P, Choto P, Phoungthong K, 2020. Enhancement the rhodamine 6G adsorption property on Fe₃O₄-composited biochar derived from rice husk. Materials Research Express, 7(2): 025511.
- Şentürk İ, Yıldız MR, 2020a. Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust. Korean Journal of Chemical Engineering, 37(6): 985-999.

- Şentürk İ, Yıldız MR, 2020b. Doğal ve Aktive Edilen Çam Talaşı ile Sucul Çözeltilerden Adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 Giderimi. Niğde Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences, 9(2): 746-759.
- Temkin MJ, Pyzhev V, 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physicochimica USSR, 12: 217-222.
- Theamwong N, Intarabumrung W, Sangon S, Aintharabunya S, Ngernyen Y, Hunt AJ, Supanchaiyamat N, 2021. Activated carbons from waste Cassia bakeriana seed pods as high-performance adsorbents for toxic anionic dye and ciprofloxacin antibiotic remediation. Bioresource Technology, 341: 125832.
- Wang H, Yuan X, Wu Z, Leng L, Zeng G, 2014. Removal of Basic Dye from Aqueous Solution using *Cinnamomum camphora* Sawdust: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, and Mass-Transfer Processes. Separation Science and Technology (Philadelphia), 49(17): 2689-2699.
- Weber Jr WJ, Morriss JC, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, 89: 31–60.
- Wei S, Kamali AR, 2021. Waste plastic derived $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @carbon magnetic nanostructures for efficient dye adsorption. Journal of Alloys and Compounds, 886: 161201.
- Yang M, Liu X, Qi Y, Sun W, Men Y, 2017. Preparation of κ -carrageenan/graphene oxide gel beads and their efficient adsorption for methylene blue. Journal of Colloid and Interface Science, 506: 669-677.