



## Removal of crystal violet dye from aqueous solutions using montmorillonite-based nanoclays: Kinetic and equilibrium studies

Ferda Civan Çavuşoğlu<sup>1\*</sup>, Şahika Sena Bayazit<sup>1</sup>, Mohamed Abdel Salam<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Beykent University, 34396, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Abdulaziz University, 80200, Jeddah 21589, Saudi Arabia

### Highlights:

- Characterization of surface-modified nanoclays and their use for crystal violet dye removal
- Investigation of kinetic and isotherm models for nanoclay-crystal violet adsorption systems
- Obtaining high adsorption capacities by using low-cost and effective adsorbents

### Keywords:

- Adsorption
- Crystal violet
- Isotherm
- Kinetic
- Nanoclay

### Article Info:

Research Article

Received: 12.03.2022

Accepted: 17.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1086194

### Correspondence:

Author: Ferda Civan Çavuşoğlu  
e-mail: ferda.cvn@gmail.com  
phone: +90 444 1997

### Graphical/Tabular Abstract

With the increase and diversification of the use of pollutants, water resources are polluted and damaged. Organic aromatic dyes are one of the main pollutants released from industries and cause various harmful effects on organisms. Crystal violet (CV) dye is a water-soluble, difficult to decompose, toxic organic molecule. For environmental safety, the removal of CV from industrial wastewater is crucial before it is discharged into waste streams. This article presents a study on the removal of CV dye from aqueous solutions with nanoclay-based adsorbents. The graphical abstract of the study is illustrated in Figure A.

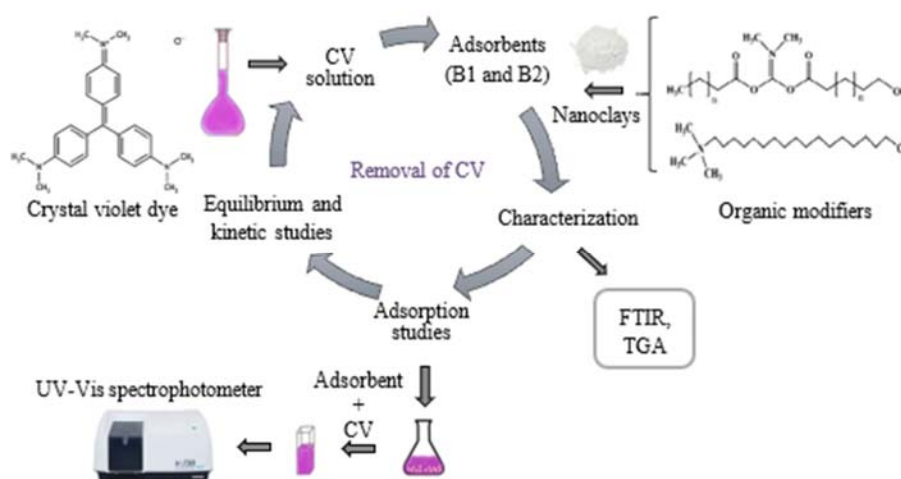


Figure A. Graphical abstract of the study

**Purpose:** The aim of this study is to removal the CV dye from aqueous solutions by adsorption method. Nanoclay materials whose surfaces were modified with methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium (B1, 25-30% wt) and trimethyl stearyl ammonium (B2, 25-30 wt%) were used as adsorbent.

**Theory and Methods:** All parameters that could affect the adsorption process were optimized in a batch system. The effects of various factors (adsorbent amount, contact time, solution pH, coexisting ion effects (NaCl), adsorption temperature, initial dye concentration) on the adsorption process were investigated. The mechanism of the adsorption system and equilibrium conditions were investigated by using Langmuir and Freundlich isotherm models and Pseudo 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order kinetic models, respectively. In addition, FTIR and TGA methods were used for the characterization of adsorbents.

**Results:** The optimum amount of adsorbent was determined as 0.25 g/L, and the time to reach equilibrium was determined as 90 minutes. It was concluded that the reaction kinetics of the CV adsorption system were more compatible with the PSO kinetic model, and the mechanism and equilibrium conditions were more compatible with the Langmuir isotherm model ( $R^2 \geq 0.90$ ). The maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) for B1 and B2 were calculated as 224.63 mg/g (T=25°C) and 360.30 mg/g (T=45°C), respectively.

**Conclusion:** When the results were evaluated, it was seen that surface modified nanoclays, which are used as adsorbent without requiring an extra synthesis step, are low cost, effective and promising adsorbents that can be used for CV dye removal from aqueous solutions.



## Montmorillonit bazlı nanokiller kullanılarak kristal viyoleto boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi: Kinetik ve denge çalışmaları

Ferda Civan Çavuşoğlu<sup>1\*</sup>, Şahika Sena Bayazit<sup>1</sup>, Mohamed Abdel Salam<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Beykent Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34396, Sanyer, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>King Abdulaziz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 80200, Jeddah 21589, Saudi Arabia

### ÖNEÇİKANLAR

- Modifiye nanokillerin karakterizasyonu ve kristal viyoleto boya gideriminde kullanılması
- Nanokil-kristal viyoleto adsorpsiyon sistemleri için kinetik ve izoterm modellerinin araştırılması
- Düşük maliyetli ve etkili adsorbanlar kullanılarak yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmesi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 12.03.2022

Kabul: 17.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1086194

### Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon,  
izoterm,  
kinetik,  
kristal viyoleto,  
nanokil

### ÖZ

Son yıllarda, özellikle artırılmadan farklı sektörlerden deşarj edilen atıklar nedeniyle su kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir. Bunlar arasında tekstil, deri, kâğıt ve kozmetik sektörlerinin kullandığı çeşitli boya atıkları da bulunmaktadır. Kristal viyoleto (CV) yaygın olarak bilinen katyonik bir boyadır ve genellikle endüstrilerde renklendirici olarak kullanılır. CV boyası 1 ppb'de olduğunda insanlar ve hayvanlar için toksik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, endüstriyel atık suların deşarj edilmeden önce kristal viyoleto atılması çevre güvenliği açısından oldukça önemlidir. Bu araştırma, kristal viyoleto boya maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir malzeme olarak, iki farklı montmorillonit bazlı nanokilin (B1 ve B2) etkinliğini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Nanokillerin yapısal karakterizasyonları FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. CV adsorpsiyon prosesini etkileyebilecek tüm parametreler kesikli bir sistemde optimize edilmiştir. Adsorpsiyon süreci üzerinde çeşitli faktörlerin (adsorban miktarı, temas süresi, çözelti pH'ı, farklı iyon etkisi, adsorpsiyon sıcaklığı, başlangıç boya konsantrasyonu) etkileri incelenmiştir. CV-nanokil adsorpsiyon sisteminin mekanizmasını araştırmak üzere yapılan deneylerde, adsorpsiyon kinetiğinin ve denge parametrelerinin, sırasıyla sözde ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. B1 ve B2 adsorbanlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_m$ ) sırasıyla, 25°C'de 224,63 ve 45°C'de 360,30 mg/g olarak elde edilmiştir. Uygun yüzey ve CV iyon yükü kombinasyonu CV çözeltisinin düşük pH ( $\leq 7$ ) değerlerinde elde edilmiştir. Yabancı iyon olarak NaCl iyonlarının varlığı, CV adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilememiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, incelenen montmorillonit bazlı adsorbanların, CV boyasının giderilmesinde etkili ve uygun maliyetli adsorbanlar olduğu görülmüştür.

## Removal of crystal violet dye from aqueous solutions using montmorillonite-based nanoclays: Kinetic and equilibrium studies

### HIGHLIGHTS

- Characterization of surface-modified nanoclays and their use for crystal violet dye removal
- Investigation of kinetic and isotherm models for nanoclay-crystal violet adsorption systems
- Obtaining high adsorption capacities by using low-cost and effective adsorbents

### Article Info

Research Article

Received: 12.03.2022

Accepted: 17.09.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1086194

### Keywords:

Keywords:  
Adsorption,  
crystal violet,  
isotherm,  
kinetic,  
nanoclay

### ABSTRACT

In recent years, water pollution has become a major problem, especially due to the wastes discharged from different sectors without treatment. Among these, there are various paint wastes used by the textile, leather, paper and cosmetics sectors. Crystal violet (CV) is a widely known cationic dye and is often used as a colorant in industries. CV dye is known to be toxic to humans and animals at 1 ppb. For this reason, it is very important for environmental safety to treat industrial wastewater from crystal violet before discharge. This research aimed to evaluate the efficacy of two different montmorillonite-based nanoclays (B1 and B2) as a low-cost material for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions. Structural characterizations of nanoclays were analyzed using FTIR and TGA methods. All parameters that could affect the CV adsorption process were optimized in a batch system. The effects of various factors (adsorbent dose, contact time, solution pH, co-existing ion effects, adsorption temperature, initial dye concentration) on the adsorption process were investigated. Experiments to investigate the mechanism of the CV-nanoclay adsorption system showed that the adsorption kinetics and equilibrium parameters fit better with the Pseudo second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, respectively. The maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) of B1 and B2 adsorbents were obtained as 224.63 mg/g at 25°C and 360.30 mg/g at 45°C, respectively. A suitable combination of surface and CV ion charge was obtained at low pH values ( $\leq 7$ ) of the CV solution. The presence of co-existing NaCl ions did not significantly affect the CV adsorption capacity. When the results were evaluated, it was seen that the montmorillonite-based adsorbents were effective and cost-effective adsorbents for CV dye removal.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : \*ferda.cvn@gmail.com, sahkasena@gmail.com, masalam16@hotmail.com /  
Tel: +90 444 1997

## 1. Giriş (Introduction)

Yaşam kaynağımız olan su, içme, hijyen, tarım, sanayi ve enerji dâhil hayatımızın en önemli parçasıdır. Dünya nüfusunun artması ve aşırı hasat, mevcut tatlı su kaynaklarının yok edilmesine yönelik tehditleri artırmıştır [1]. Tatlı su, farklı endüstrilerden gelen endüstriyel atıklar da dâhil olmak üzere, doğrudan veya dolaylı olarak artırılmamış atık suların deşarjı yoluyla kirlenmektedir [2]. Tekstil, gıda işleme, kozmetik, kauçuk ve plastik gibi farklı endüstrilerden gelen atık sular, çeşitli sentetik boyalar içerir [3]. Organik aromatik boyalar, endüstrilerden salınan ve organizmalar üzerinde çeşitli zararlı etkilere neden olan başlıca kirlenicilerden biridir [2]. Endüstriyel olarak 10.000'den fazla farklı boya ve pigmentin kullanıldığı ve dünya çapında yıllık  $7 \times 10^5$  tona tekabül ettiği tahmin edilmektedir. Ayrıca yılda toplam  $4 \times 10^4$  ton tekstil atıklarına yeterli arıtma yapılmadan deşarj edilmekte ve ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır [4]. İnsanlarda mutajenik ve kanserojenik etki gösteren boyalar, biyoyumlu değildir, kimyasallara dayanıklıdır ve kompleks aromatik halka yapılarının varlığı nedeniyle bozunmaları zordur. Katyonik boyalar daha da zehirlidir; sadece çevreyi kirlenmekle kalmaz, aynı zamanda tüm besin zincirinden geçerek biyomagnifikasyona neden olmaktadır [1, 2]. Çeşitli boyalar arasında, ciddi çevre kirliliği sorunlarına neden olan kristal viyolet (CV), trifenilmetan boyası, suda çözünebilen, zor ayrışabilen, toksik bir organik moleküldür [5]. CV, biyolojik renklendirme, dermatolojik ajan, veteriner ilacı, küf, bağırsak parazitleri ve mantarın yayılmasını önlemek amacıyla kümes hayvanı yemine katkı maddesi vb. gibi çeşitli amaçlar için kullanılan iyi bilinen sentetik bir katyonik boyadır [6]. Ayrıca kâğıt baskıda ve pamuk, yün, ipek ve deri boyamak için tekstil boyamada renklendirici madde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [2, 6]. CV'nin su kütlelerindeki varlığı, su ekosistemini ve insan yaşamını doğrudan etkiler [5]. CV boyasının fazla solunması solunum yollarında tahriş, kusmaya, ishale, ağrıya, fazla dönmeye ve uzun süreli maruziyette mukoza zarında ve sindirim yolunda hasara neden olabilir [1, 2].

Çevre güvenliği açısından, CV'nin endüstriyel atık sudan uzaklaştırılması, atık akımlarına deşarj edilmeden önce çok önemlidir. Son zamanlarda, küresel bilim topluluğu, suyun dekontaminasyonuna, yönetimine ve yeniden kullanımına katkıda bulunan yeni teknolojilerin geliştirilmesine yönelik özel bir çaba göstermiştir [2, 5]. Atık su boyalarını uzaklaştırmak için fotokataliz, ters ozmoz, iyon değişimi ve elektrokimyasal teknikler, koagülasyon flokülasyon, ileri oksidasyon prosesleri, ozonlama, membran filtrasyonu ve biyolojik arıtma dâhil olmak üzere birçok yeni teknoloji geliştirilmiştir [6–8]. Bunların dahil olduğu fiziksel, kimyasal ve biyolojik çeşitli prosesler boya içeren atık suları arıtabilir. Fiziksel prosesler arasında yer alan adsorpsiyon, su içeren boyaların saflaştırılması ve geri dönüştürülmesi için oldukça yetkin bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Yüksek verimlilik, düşük maliyet, uygulama kolaylığı ve geri dönüştürülebilirliği gibi avantajlar, bu işlemi renkli atıkların arıtılmasında öne çıkarmaktadır [5–8].

Ayrıca, adsorpsiyon prosesinin geniş uygulama alanı bulmasının nedeni, sorbent rejenerasyonu sağlamasından ve özellikle boya uygulamaları için, doğal malzeme polimerleri ve karbon bazlı adsorbanlar dahil olmak üzere farklı adsorban türlerinin kullanılabilir olmasıdır. Boyaların uzaklaştırılması için adsorpsiyon işleminin etkinliği büyük ölçüde kullanılan adsorbana bağlıdır. Şimdiye kadar, inorganik malzemelerden (killer, zeolitler, karbon nanotüpler, grafen oksit gibi) sentetik organik bileşiklere (poliüretan, polistiren, polipropilen gibi) kadar çeşitli adsorbanlar atık su arıtımında çalışılmış ve kullanılmıştır [4, 7, 9]. Günümüzde yaygın olarak kullanılan, çoğu ticari sistem adsorbani olarak; zeolitler, aktif karbonlar, endüstriyel yan ürünler, tarımsal atıklar, kaolin ve montmorillonit vb. killer, biyokütle ve polimerik malzemeleri kullanmaktadır [3, 8]. Boyar maddelerin giderilmesi için düşük maliyetli adsorbanlar arasında kil mineralleri alternatif adsorbanlar olarak önerilmiştir. Özellikle bentonit, potansiyel adsorpsiyon

bölgeleri (yüksek yapısal özellikler sağlayan geniş spesifik yüzey alanı), organik bileşikleri yüksek tutma kapasitesi, mükemmel ısı direnci ve termal desorpsiyon yoluyla geri dönüştürülebilirliği, dünya yüzeyinde doğal olarak bulunabilirliği (doğada bol miktarda bulunması) ve çevreye tehdit oluşturmaması (toksik olmayan) gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Killer çoğunlukla katmanlı bir yapıya sahip alümina-silikatlardan oluşur ve atık sudan hemen hemen her türlü kirlenicinin adsorpsiyonu için uygulanan en doğal malzemelerden biridir. K10-Montmorillonit, pirofillit, bentonit ve karışık kil (kaolinit/pirofillit) gibi çeşitli doğal kil yapıları su arıtımına uygulanmıştır [10, 11]. Literatürde de, kristal viyolet boyar maddesinin gideriminde kullanılan nanokil katkılı birçok malzeme ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda; sodyum montmorillonit katkılı hibrit nanokompozitler [12, 13], kil/poli(N-izopropilakrilamid) nanokompozit hidrojel [14], montmorillonit-Fe<sup>3+</sup> nanokil minerali [15], yerel kil [16], poli(akrilik asit)-bentonit-FeCo hidrojel nanokompoziti [17] gibi malzemeler adsorban olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada, nanokil bazlı iki farklı adsorban kullanılarak kristal viyolet boyar maddesi sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Adsorban olarak, metil dihidroksietil hidrojene tallow amonyum (B1, ağ. %25-30) ve trimetil stearyl amonyum (B2, ağ. %25-30) ile yüzeyleri modifiye edilmiş nanokil malzemeler kullanılmıştır. Adsorbanların karakterizasyonları için FTIR ve TGA yöntemleri kullanılmıştır. B1 ve B2 adsorbanları kullanılarak; adsorban miktarı, CV konsantrasyonu, çözelti pH'ı, farklı iyon varlığı (NaCl), temas süresi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon kapasitesine etki eden farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin mekanizması ve denge koşulları, Langmuir ve Freundlich izoterm denge modelleri ve sözde 1. ve 2. dereceden kinetik modelleri oluşturularak incelenmiştir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

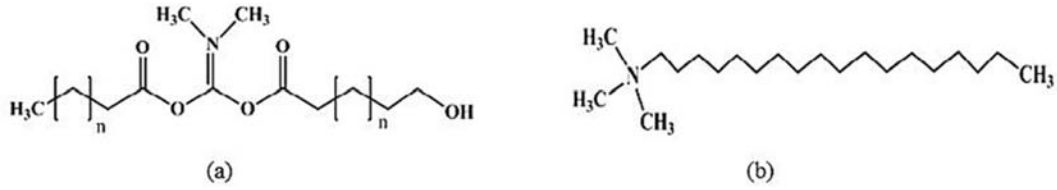
Kristal viyolet (C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>Cl) ve ağırlıkça %25-30 metil dihidroksietil hidrojene tallow amonyum ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) ve ağırlıkça %25-30 trimetil stearyl amonyum ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) ile yüzeyleri modifiye edilmiş montmorillonit nanokil malzemeleri (B1 ve B2) Sigma-Aldrich firmasından; HCl (%36,5), NaOH ( $\geq 99$ ) ve NaCl Merck firmasından temin edilmiştir. Deneylede Millipore Direct-Q3 su arıtma sisteminden gelen yüksek saflıkta su kullanılmıştır. Nanokillerdeki organik modifiye edicilerin kimyasal yapısı Şekil 1'de; kristal viyolet boyar maddesinin fiziksel özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

### 2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

Adsorban olarak kullanılan malzemelerin yapısal ve termal özelliklerini belirlemek için FTIR ve TGA analizleri yapılmıştır. Yapısal özellikleri belirlemek üzere yapılan FTIR analizlerinde, 400-4000 cm<sup>-1</sup> arasındaki IR spektrumlarını kaydeden Bruker Alpha marka cihaz ile KBr yöntemi kullanılmıştır. Termal özellikleri belirlemek için yapılan TGA analizlerinde ise, Hitachi STA-7200 eş zamanlı termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. TGA analizleri, yaklaşık 5-10 mg aralığında numuneler alınarak, azot gazı altında (200 mL/min) 25°C'den 1000°C'ye 10°C/min hızla ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.3. Kristal Viyoleto Adsorpsiyon Çalışmaları (Crystal Violet Adsorption Studies)

Adsorpsiyon çalışmalarında, kristal viyolet boyar maddesinin konsantrasyonları 590 nm'de UV-Vis spektrofotometre (Jasco V-730, Japonya) ile ölçülmüştür. Dene sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasiteleri (qe, mg/g) ve giderim verimleri (%) sırasıyla Eş. 1 ve Eş. 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Co (mg/L) boyar madde başlangıç



**Şekil 1.** Nanokillerdeki organik modifiye edicilerin kimyasal yapısı: a) Metil dihidroksietil hidrojene tallow amonyum b) trimetil stearyl amonyum [18].

(Chemical structure of organic modifiers in nanoclays: a) Methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium and b) trimethyl stearyl ammonium)

**Tablo 1.** Kristal viyolet boyar maddesinin fiziksel özellikleri (Physical properties of crystal violet dye)

Boya	Kimyasal yapısı	Molekül formülü	M (g/mol)	$\lambda_{max}$ (nm)
CV		$C_{25}N_3H_{30}Cl$	407,979 g/mol	590

konsantrasyonu,  $C_e$  (mg/L) denge konsantrasyonu,  $V$  (L) çözelti hacmi ve  $m$  (g) adsorban miktarıdır.

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

$$\% \text{ Verim} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

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

#### 3.1. Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization studies of materials)

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen B1 ve B2 adsorbanlarının FTIR spektrumları Şekil 2 ve Şekil 3'de gösterilmiştir. FTIR spektrumları 400-4000  $cm^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. Spektrum incelendiğinde her iki adsorban için de adsorpsiyon öncesi ve sonrası benzer piklerin olduğu görülmektedir.

Montmorillonit bazlı modifiye nanokillerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 513 ve 517  $cm^{-1}$ 'de görülen pikler Al-O gerilmesini gösterirken, 617 ve 621  $cm^{-1}$ 'de görülen pik Mg-O bağıdır, 1003 ve 1009  $cm^{-1}$ 'deki pikler ise (950-1250  $cm^{-1}$ ) Si-O-Si gruplarının varlığını göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası bu piklerdeki şiddetin adsorpsiyon öncesine göre azaldığı gözlemlenmiştir. CV boyar maddesinin buradaki fonksiyonel gruplara tutunduğu düşünülmektedir. Alkilamonyum katyonlarının C-H germe bantlarının asimetric ve simetricliğine karşılık gelen 2920/2926 ve 2850  $cm^{-1}$  bölgelerinde iki tepe gözlenmektedir. 1467 ve 1472  $cm^{-1}$ 'de aralığındaki bant bölgesi, daha uzun alkil zincirindeki metilen grubunun ( $CH_2$ ) bükülme titreşimlerine ait piklerdir. 1635 ve 1637  $cm^{-1}$ 'de su moleküllerinin hidroksil grubu eğilme titreşim piki ve 3620, 3630  $cm^{-1}$ 'de O-H bağ titreşim piki görülmektedir. Kil tarafından adsorplanan serbest su moleküllerine ait OH gruplarının gerilme pikleri 3431  $cm^{-1}$ 'de görülen yayvan piklerdir [18–21].

B1 ve B2'nin TGA grafikleri Şekil 3'de gösterilmektedir. Killerin termal kararlılığı, malzemenin kristal yapısı ve ara katmanlarda bulunan modifiye edicinin miktarı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Grafikten de görüldüğü gibi, veriler 120°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen ağırlık kaybının, fiziksel olarak killerin aldığı suyun uzaklaştırılmasına ve ardından 120°C ile 220°C arasında ara katman

suyunun kaybına bağlı olduğunu göstermektedir. Kildeki modifiye edici maddelerin termal bozunmasının 200°C ile 470°C sıcaklık bölgesinde olduğunu ortaya koymaktadır. 470°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybı, alüminosilikat dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır [18]. %10 ağırlık kaybında bozunma sıcaklığı B1 ve B2 numuneleri için sırasıyla 325 ve 273°C olarak hesaplanmıştır. 800°C'de elde edilen verilerden, bozunmadan kalan madde içerikleri B1 ve B2 için sırasıyla ağırlıkça %71 ve %63 olduğu görülmektedir. Nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarına göre, B1 numunesinin B2'den bir miktar daha yüksek termal dirence sahip olduğu söylenebilir. Bunun nedeni ise içeriğindeki modifiye edicilerin farklılığından kaynaklanmaktadır.

#### 3.2. Adsorpsiyon Kapasitesine Etki Eden Parametrelerin Araştırılması

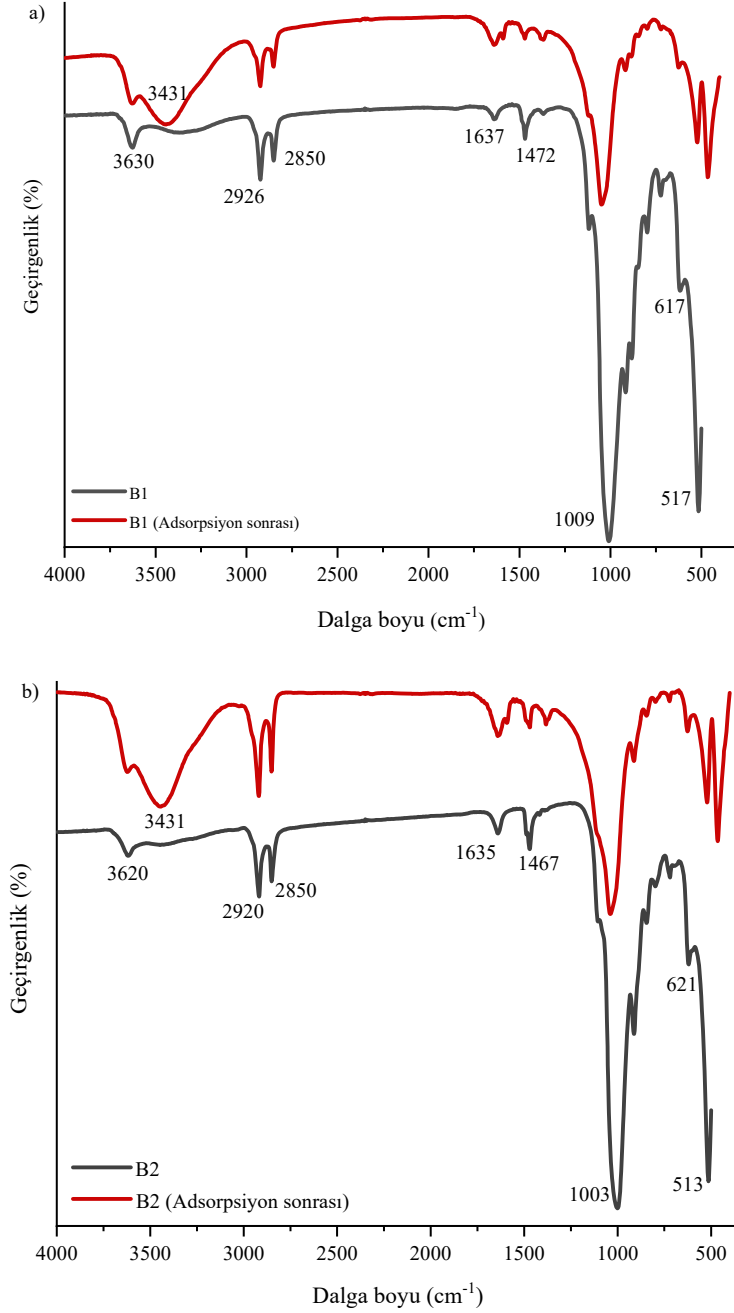
(Investigation of the Parameters Affecting the Adsorption Capacity)

##### 3.2.1. Adsorban miktarının etkisi (Effect of adsorbent amount)

Optimum adsorban miktarını belirlemek üzere, B1 ve B2 adsorbanlarından farklı miktarlarda (0,25; 0,5; 0,75 ve 1 g/L) kullanılarak CV boyar madde çözeltisi ile adsorpsiyona bırakılmıştır. CV boyar madde çözelti hacmi tüm deneylerde 10 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 4a'daki grafikte, B1 ve B2 adsorban miktarları için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri B1'in 11,83-47,00 mg/g arasında değişirken, B2'nin 11,29-32,72 mg/g arasında değişmektedir. Adsorban miktarı azaldıkça, gram adsorban başına düşen boyar madde çözeltisi miktarı artmıştır. 0,25 g/L adsorban kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi B1'de 47,00 mg/g ve B2'de 32,72 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak, optimum adsorban miktarı 0,25 g/L seçilerek diğer deneylerde de bu miktar baz alınmıştır. Şekil 4b'deki grafikte, B1 ve B2'nin farklı adsorban miktarları için hesaplanan giderim verimleri (%) değerleri verilmiştir. B1 ve B2 adsorbanlarının optimum adsorban miktarındaki giderim verimleri (%) sırasıyla %90,34 ve %62,89 olarak elde edilmiştir.

##### 3.2.2. Temas süresinin etkisi (Effect of contact time)

Dengeye gelme süresini bir başka deyişle optimum temas süresini belirlemek üzere, 0,25 g/L B1 ve B2 adsorbanları ile CV boyar madde



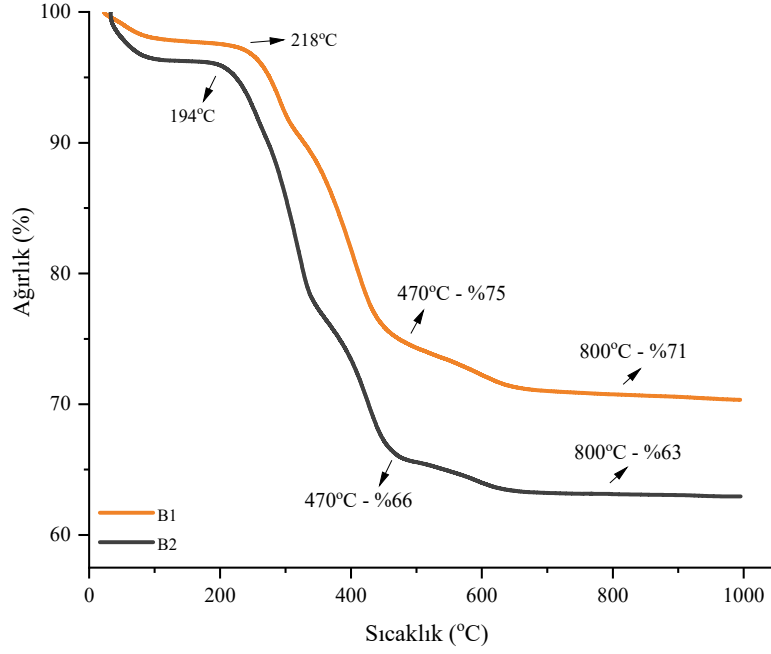
**Şekil 2.** B1 (a) ve B2'nin (b) adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait FTIR spektrumları (FTIR plots of B1 (a) and B2 (b) before and after adsorption)

çözültüsü belirli zaman aralıklarında (1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180 dakika) değişen sürelerde adsorpsiyona bırakılmıştır. Şekil 5 (a)'daki grafikte, B1 ve B2 adsorbanlarına ait farklı zaman aralıklarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri verilmiştir. İlk aşamadaki hızlı adsorpsiyon, CV iyonlarının adsorban yüzeyine hızlı kütle transferini sağlayan yüksek itici gücün yanı sıra aktif alanların sayısı ve kullanılabilirliğinin ilk anda yüksek olmasıyla açıklanabilir [22, 23]. Her iki adsorban da yaklaşık 90 dakikada dengeye ulaşmış olup bu noktadan sonra  $q_e$  değerlerinde çok büyük değişikliklerin meydana gelmediği görülmüştür. Şekil 5b'de de aynı şekilde giderim veriminin 90 dakikadan sonra dengeye geldiği görülmektedir. Bu verilere dayanarak, 90 dakika optimum temas

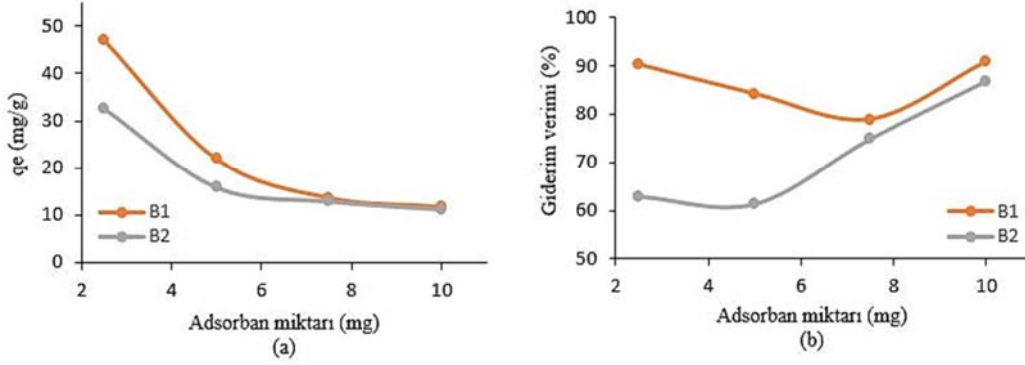
süresi olarak seçilerek, B1 ve B2 adsorbanları için  $q_e$  değeri sırasıyla 47,16 mg/g ve 35,68 mg/g olarak elde edilmiştir. Şekil 6b'deki grafikte, B1 ve B2'nin farklı zaman aralıklarında hesaplanan giderim verimleri (%) değerleri verilmiştir. B1 ve B2 adsorbanları için dengeye gelme süresindeki giderim verimleri (%) sırasıyla %90,65 ve %68,9 olarak elde edilmiştir.

### 3.2.3. Çözelti pH'ı ve yabancı iyon etkisi (Effect of solution pH and co-existing ion)

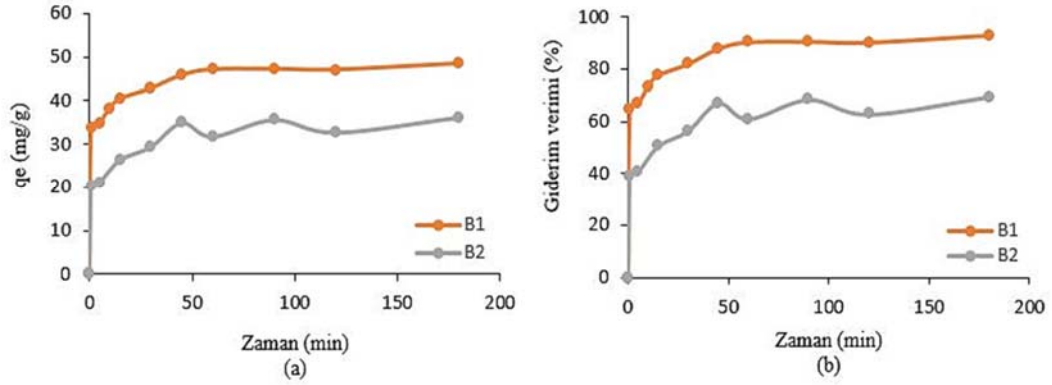
Farklı pH değerlerindeki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisini belirlemek üzere, 0,25 g/L B1 ve B2



Şekil 3. B1 ve B2'nin TGA grafiği (TGA plots of B1 and B2)



Şekil 4. Adsorbant miktarının adsorpsiyon kapasitesi (a) ve giderim verimi (b) üzerindeki etkisi (The effect of adsorbent dose on adsorption capacity (a) and removal efficiency (b))



Şekil 5. Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesi (a) ve giderim verimi (b) üzerindeki etkisi (The effect of contact time on adsorption capacity (a) and removal efficiency (b))

adsorbantları ile farklı pH değerlerindeki boyar madde çözeltileri 90 dakika süresince adsorpsiyona bırakılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 1912

(1, 3, 9, 11) 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Şekil 6a'daki grafikte, B1 ve B2 adsorbantlarına ait



farklı pH aralıklarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri verilmiştir. B1'in  $q_e$  değerleri 12,08–41,63 mg/g arasında değişirken, B2'nin  $q_e$  değerleri 6,36–43,72 mg/g arasında değişmektedir. Şekil 6b'de de görüldüğü gibi pH arttıkça giderim verimi düşmüştür. pH arttıkça, gram adsorban başına düşen boyar madde çözeltisi miktarı düşmüştür. Bu sonuçlar, asidik ortamın CV adsorpsiyon sistemi için daha uygun olduğunu göstermiştir. Literatüre göre bu durum, katyonik boyar maddenin düşük pH değerlerinde daha iyi iyonize olabilmesine ve daha çok sayıda boya molekülünün kil ile etkileşmesine dayandığını göstermektedir [20]. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, B1'de 41,63 mg/g ve B2'de 43,72 mg/g olarak pH 3'de elde edilmiştir. Boyar madde çözeltisinin normal pH değeri de 6,28 ( $T=18,5^\circ\text{C}$ ) civarı olmasından dolayı ayrıca pH ayarlamasına gerek kalmadığını göstermiştir.

Adsorpsiyon işleminde, boyar madde kirleticisi ile birlikte var olan yabancı iyonlar da adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu çalışmada, yabancı iyon olarak NaCl seçilerek boyar madde ile birlikte adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 10 mg/L iken NaCl konsantrasyonları 0,01, 0,05 ve 0,1 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 7'deki grafikte, B1 ve B2 adsorbanlarına ait farklı NaCl konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri verilmiştir. NaCl iyonunun adsorpsiyon kapasitesine önemli bir etkisinin olmadığı; farklı iyonların bulunduğu ortamlarda da B1 ve B2 malzemelerinin adsorpsiyon yapabildiği görülmüştür.

### 3.3. Adsorpsiyon Kinetik Modellemeleri (Adsorption Kinetic Models)

Adsorban ve adsorbat arasındaki reaksiyon mekanizmaları, kovalent kuvvetler olarak elektronların paylaşılması veya iyon değişimi yoluyla değiştirilmesi ile değerlik kuvvetlerini içeren kimyasal tutunmaya bağlı olduğu literatürdeki çalışmalar ile açıklanmıştır [24].

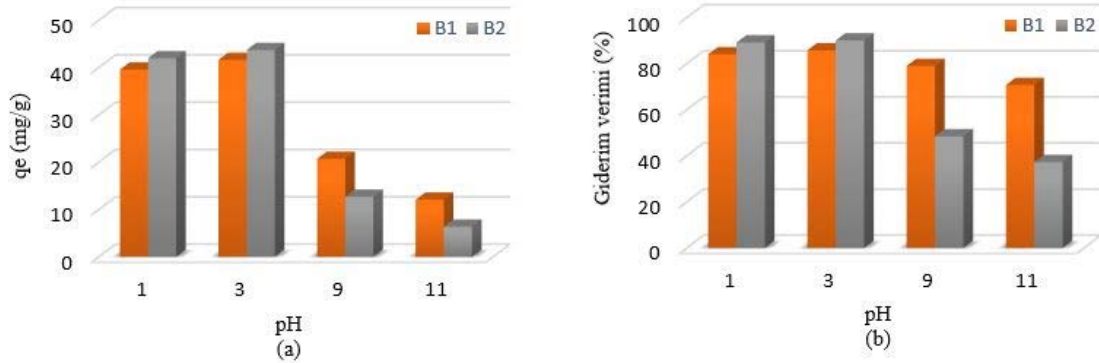
Adsorpsiyon sistemlerinin dengeye gelme süreleri oda sıcaklığında ( $25^\circ\text{C}$ ) belirlenmiş ve B1 ve B2 adsorbanları ile CV boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların verileri ve doğrusal olmayan sözde 1.derece (Eş. 3) ve 2.derece kinetik modeller (Eş. 4) [23] kullanılarak oluşturulan grafikler Şekil 8 ve Şekil 9'da, hesaplanan model parametreleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Eş. 3 ve Eş. 4'de,  $q_t$  (mg/g) t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 1.derece kinetik model hız sabiti,  $k_2$  ( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ) 2. derece kinetik model hız sabiti ve t (min) temas süresidir.

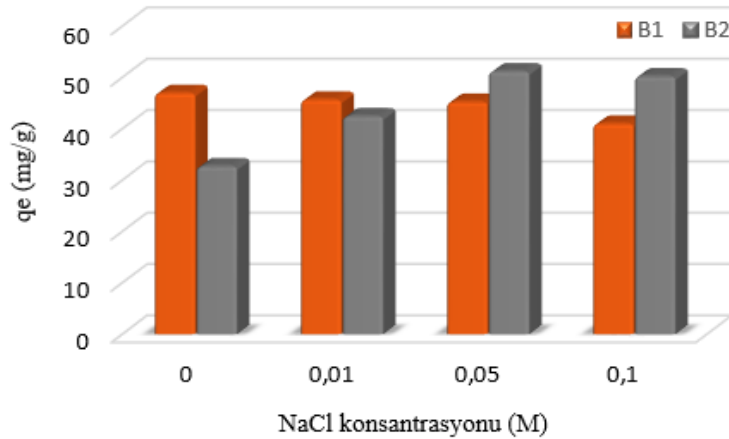
$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

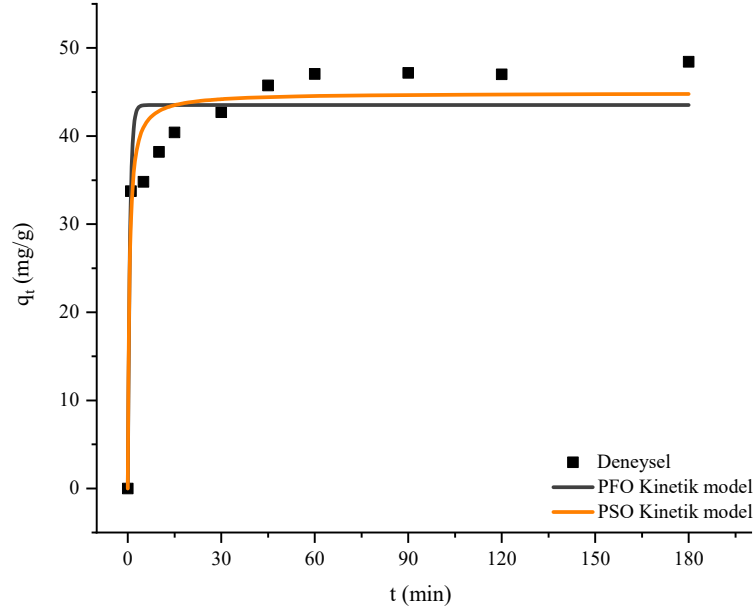
Tablo 2'de görüldüğü gibi, kinetik modellerin parametreleri, her iki adsorban için de adsorpsiyon işleminin 1. derece ve 2. derece kinetik modelleri ile uyumlu olduğunu göstermiştir ( $R^2 \geq 0,90$ ). Sonuçlar



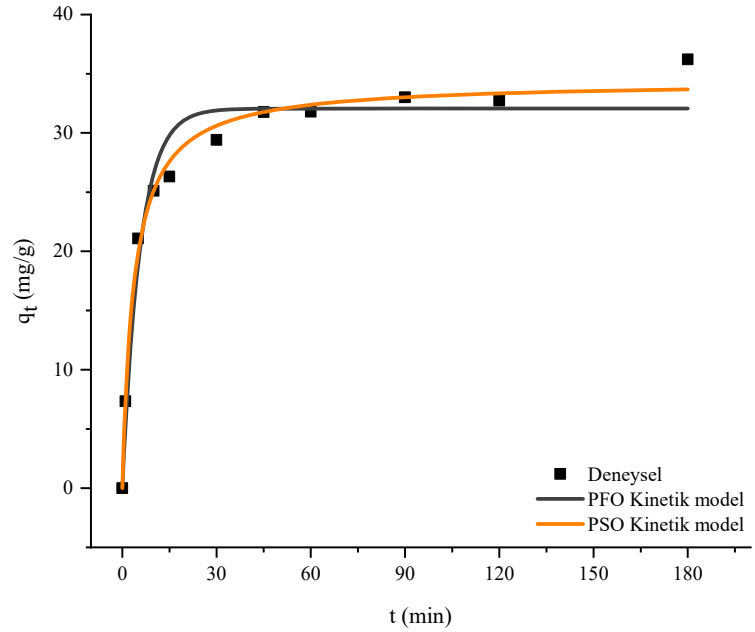
Şekil 6. pH'nin adsorpsiyon kapasitesi (a) ve giderim verimi (b) üzerindeki etkisi (Effect of pH on adsorption capacity (a) and removal efficiency (b))



Şekil 7. NaCl'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (Effect of NaCl on adsorption capacity)



Şekil 8. B1'in sözde 1 ve 2. dereceden kinetik modelleri (Pseudo 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order kinetic models of B1)



Şekil 9. B2'nin sözde 1 ve 2. dereceden kinetik modelleri (Pseudo 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order kinetic models of B2)

Tablo 2. Sözde 1. ve 2. dereceden kinetik model parametreleri (Pseudo 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> kinetic model parameters)

CV Adsorpsiyonu	Sözde 1. derece kinetik model			Sözde 2. derece kinetik model		
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$
B1	43,52	1,4805	0,90	44,89	0,0464	0,94
B2	32,06	0,1764	0,96	34,36	0,0079	0,99

deneyel verilerle karşılaştırıldığında ve korelasyon katsayıları incelendiğinde, 2. derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesinin deneyel verilerinin ve model parametrelerinin sonuçlarının uyumlu olduğu da görülmüştür. (B1:  $q_t=43,52$  mg/g,  $q_e=47,16$  mg/g; B2:  $q_t=32,06$  mg/g,  $q_e=35,68$  mg/g).

### 3.4. Adsorpsiyon Denge Modellemeleri (Adsorption Equilibrium Models)

Adsorpsiyon sistemlerinin mekanizmalarını ve denge koşullarını belirlemek için izoterm deneyleri 25°C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Doğrusal olmayan Langmuir



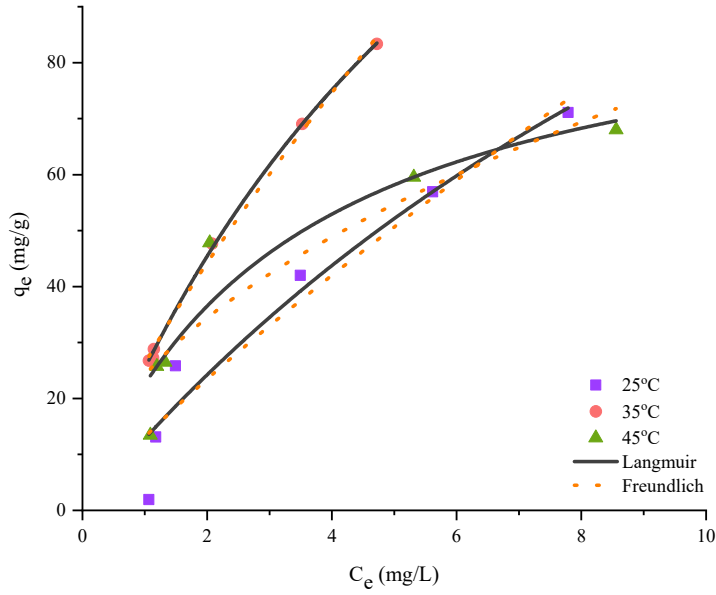
(Eş. 5) ve Freundlich (Eş. 6) [23] denge izoterm modelleri deneysel verilere uygulanarak oluşturulan grafikler Şekil 10 ve Şekil 11’de, hesaplanan model parametreleri Tablo 3’de gösterilmiştir. Langmuir izoterm modeli, yüzeyin pürüzsüz ve homojen olduğu süreçleri açıklarken adsorbanın ulaşabileceği en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesini sağlamaktadır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon sürecini açıklar. Heterojen yüzey terimi, adsorban yüzeyindeki bölgelerin adsorbat için aynı afiniteye sahip olmadığı anlamına gelmektedir [25].

Eş. 5 ve Eş. 6’daki,  $K_L$  (L/mg) Langmuir izoterm sabiti,  $q_m$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $K_F$  ((mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>) Freundlich izoterm sabiti ve  $1/n$  adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren heterojenlik faktörüdür.

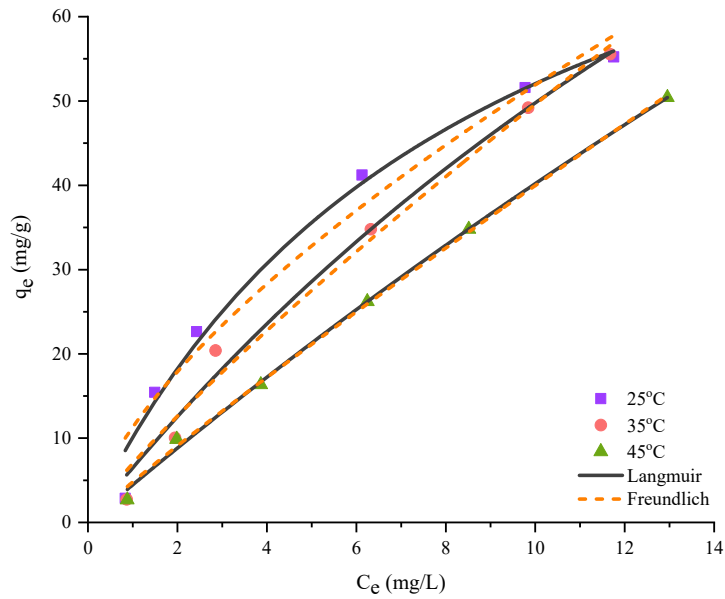
$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Tablo 3’de görüldüğü gibi, maksimum adsorpsiyon kapasitesi B1 adsorbanı ile yapılan denemelerde sıcaklık arttıkça artmış, B2 adsorbanı ile yapılan denemelerde ise azalmıştır. B1 ve B2 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_m$ ) sırasıyla 96,20-224,63 mg/g ve 96,98-360,30 mg/g aralığında çıkmıştır. B1 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C’de 224,63 mg/g iken, B2 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45°C’de 360,30 mg/g’dir. Her iki adsorban için de, Langmuir ve Freundlich izotermelerinde yüksek korelasyon katsayılarına ulaşılsa da Langmuir izoterm modelinin daha iyi uyum



Şekil 10. B1’in Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri (Langmuir and Freundlich isotherm models of B1)



Şekil 11. B2’nin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri (Langmuir and Freundlich isotherm models of B2)

**Tablo 3.** Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri (Langmuir and Freundlich isotherm model parameters)

CV Adsorpsiyonu T	Langmuir izotermi		R <sup>2</sup>	Freundlich izotermi			
	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)		K <sub>F</sub> ((mg/g). (L/mg) <sup>1/n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	
B1	25°C	224,63	0,060	0,94	13,12	1,19	0,93
	35°C	217,29	0,132	0,99	26,20	1,32	0,99
	45°C	96,201	0,306	0,90	24,23	1,98	0,85
B2	25°C	96,98	0,116	0,98	11,30	1,51	0,96
	35°C	192,62	0,035	0,99	6,99	1,18	0,98
	45°C	360,30	0,013	0,99	4,81	1,09	0,99

sağladığı söylenebilir (R<sup>2</sup>=0,90-0,99). n parametresi 1 ile 10 arasında değer aldığı adsorpsiyon işleminin olumlu olduğu bilinmektedir. Her iki adsorban için de n değerleri 1 ile 2 arasında değişmektedir ve bu doğrultuda boyar madde adsorpsiyonunun başarılı bir sonuca vardığı söylenebilir.

#### 4. Simgeler (Symbols)

- B1 : Montmorillonit bazlı nanokil (ağ. %25-30 metil dihidroksietil hidrojen tallow amonyum)  
 B2 : Montmorillonit bazlı nanokil (ağ. %25-30 trimetil stearil amonyum)  
 C<sub>0</sub> : Boyar madde başlangıç konsantrasyonu (mg/L)  
 C<sub>e</sub> : Denge konsantrasyonu (mg/L)  
 k<sub>1</sub> : 1.derece kinetik model hız sabiti (min<sup>-1</sup>)  
 k<sub>2</sub> : 2. derece kinetik model hız sabiti (g/mg.min)  
 K<sub>L</sub> : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)  
 K<sub>F</sub> : Freundlich izoterm sabiti (mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>  
 m : Adsorban miktarı (g)  
 n : Heterojenlik faktörü  
 R<sup>2</sup> : Korelasyon katsayısı  
 q<sub>e</sub> : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  
 q<sub>m</sub> : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  
 q<sub>t</sub> : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  
 V : Çözelti hacmi (L)  
 T : Sıcaklık (°C)  
 T : Temas süresi (min)

#### 5. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, kristal viyoletin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi seçilmiş ve kil bazlı adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon sistemini etkileyen çeşitli parametreler incelenmiştir. Malzemelerin yapısal ve termal özelliklerini belirlemek için FTIR ve TGA analizleri yapılmıştır ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Deney koşulları optimize edilmek üzere yapılan denemeler sonucunda, her iki adsorban için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,25 g/L adsorban miktarında elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, B1 ve B2 adsorbanlarının CV adsorpsiyonunda dengeye gelme süreleri 90 dakika olarak belirlenmiştir. Birinci ve ikinci dereceden kinetik model parametreleri incelendiğinde, CV adsorpsiyonunun reaksiyon kinetiğinin ikinci dereceden kinetik model ile daha uyumlu sonuçlar verdiği ve yine kinetik çalışmaların verilerine göre, B1 (k<sub>2</sub>=0,0464 g/mg.min) adsorbanının B2'den (k<sub>2</sub>=0,0079 g/mg.min) daha hızlı reaksiyon verdiği görülmüştür. CV-adsorpsiyon sisteminin mekanizmasını ve denge koşullarını tanımlamak için 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich denge izoterm modelleri uygulanmış olup, Langmuir model parametreleri adsorpsiyon sistemiyle daha uyumlu (R<sup>2</sup>≥0,90) olduğu sonucuna varılmıştır. B1 ve B2 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q<sub>m</sub>) sırasıyla 224,63 mg/g (T=25°C) ve 360,30 mg/g (T=45°C) olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan kristal viyolet giderim çalışmalarına göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığı görülmüştür. B1

adsorbanı düşük sıcaklıklarda, B2 adsorbanı daha yüksek sıcaklıklarda etkinlik göstermiştir. Farklı pH değerlerinin etkileri incelendiğinde, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. CV çözeltilerinin pH değeri (pH=6,28; T=18,5°C) adsorpsiyon çalışmaları için uygun olup pH değişikliğine ihtiyaç duyulmamıştır. Boyar madde ile birlikte var olan yabancı iyon etkisinin araştırılması üzerine, NaCl ile farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır ve NaCl'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı; farklı iyonların bulunduğu ortamlarda da adsorban malzemelerinin adsorpsiyon yapabildiği görülmüştür. Tüm deney sonuçları değerlendirildiğinde; B1 ve B2'nin, sulu çözeltilerden CV boyar maddesinin uzaklaştırılması için kullanılabilecek uygun maliyetli, etkili ve gelecek vaadeden adsorbanlar olduğu görülmüştür.

#### Kaynaklar (References)

- Rahmat M., Rehman A., Rahmat S., Bhatti H.N., Iqbal N., Khan W.S., Bajwa S.Z., Rahmat R., Nazir A., Highly efficient removal of crystal violet dye from water by MnO<sub>2</sub> based nanofibrous mesh/photocatalytic process, J. Mater. Res. Technol., 8 (6), 5149-5159, 2019.
- Rai P., Gautam R.K., Banerjee S., Rawat V., Chattopadhyaya M.C., Synthesis and characterization of a novel SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution, J. Environ. Chem. Eng., 3 (4), 2281–2291, 2015.
- Jayasantha Kumari 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, Int. J. Biol. Macromol., 96, 324–333, 2017.
- Sellaoui L., Dotto G.L., Peres E.C., Benguerba Y., Lima É.C., Ben Lamine A., Erto A., New insights into the adsorption of crystal violet dye on functionalized multi-walled carbon nanotubes: Experiments, statistical physics and COSMO–RS models application, J. Mol. Liq., 248, 890–897, 2017.
- Druzian S.P., Zanatta N.P., Borchardt R.K., Côrtes L.N., Streit A.F.M., Severo E.C., Gonçalves J.O., Foletto E.L., Lima E.C., Dotto G.L., Chitin-ψyllium based aerogel for the efficient removal of crystal violet from aqueous solutions, Int. J. Biol. Macromol., 179, 366–376, 2021.
- Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina, Sep. Purif. Technol., 44 (2), 139–144, 2005.
- Fabryanty R., Valencia C., Soetaredjo F.E., Putro J.N., Santoso S.P., Kurniawan A., Ju Y.H., Ismadji S., Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite, J. Environ. Chem. Eng., 5 (6), 5677–5687, 2017.
- Huo Y., Wu H., Wang Z., Liu Y., Feng Y., Zhao Y., Preparation of core/shell nanocomposite adsorbents based on amine polymer-modified magnetic materials for the efficient adsorption of anionic dyes, Colloids Surf., A, 549, 174–183, 2018.
- Hui M., Shengyan P., Yaqi H., Rongxin Z., Anatoly Z., Wei C., A highly efficient magnetic chitosan “fluid” adsorbent with a high capacity and fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification, Chem. Eng. J., 345, 556–565, 2018.
- El R., Ouachtak H., El A., Amedlous A., Amaterz E., Haounati R., Ait A., Akbal F., El N., Labd M., Cationic dyes adsorption by Namtomorillonite nano clay: Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations, J. Mol. Liq., 290, 111139, 2019.

11. Alorabi A.Q., Hassan M.S., Alam M.M., Zabin S.A., Alsenani N.I., Baghdadi N.E., Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity, *Nanomaterials*, 11, 2789, 2021.
12. Mahdavinia G.R., Hasanpour J., Rahmani Z., Karami S., Etemadi H., Nanocomposite hydrogel from grafting of acrylamide onto HPMC using sodium montmorillonite nanoclay and removal of crystal violet dye, *Cellulose*, 20, 2591–2604, 2013.
13. Mahdavinia G.R., Aghaie H., Sheykhloie H., Vardini M.T., Etemadi H., Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet, *Carbohydr. Polym.* 98 (1), 358–365, 2013.
14. Zhang Q., Zhang T., He T., Chen L., Removal of crystal violet by clay/PNIPAm nanocomposite hydrogels with various clay contents, *Appl. Clay Sci.* 90, 1–5, 2014.
15. Boudjema S., Preparation and characterisation of montmorillonite-Fe<sup>3+</sup> (Mmt-Fe<sup>3+</sup>) nanoclay mineral for crystal violet (cv) removal from aqueous solutions, *Rev. Roum. Chim.* 65 (10), 943–953, 2020.
16. Loqman A., El Bali B., Lützenkirchen J., Weidler P.G., Kherbeche A., Adsorptive removal of crystal violet dye by a local clay and process optimization by response surface methodology, *Appl. Water Sci.* 7, 3649–3660, 2017.
17. Shirsath S.R., Hage A.P., Zhou M., Sonawane S.H., Ashokkumar M., Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water, *Desalination*. 281, 429–437, 2011.
18. Pugazhenth G., Suresh K., Vinoth Kumar R., Kumar M., Rajkumar Surin R., A simple sonication assisted solvent blending route for fabrication of exfoliated polystyrene (PS)/clay nanocomposites: role of various clay modifiers, *Mater. Today Proc.*, 5 (5), 13191–13210, 2018.
19. Chaisamphao J., Kiatphuengporn S., Faungnawakij K., Donphai W., Chareonpanich M., Effect of modified nanoclay surface supported nickel catalyst on carbon dioxide reforming of methane, *Top. Catal.* 64, 431–445, 2021.
20. Günay A., Dikmen S., Ersoy B., Evcin A., Adsorption of basic blue-16 dye onto clay abstract, *Environ. Eng. Manag. J.*, 13 (2), 395–405, 2014.
21. Halim N.A., Ibrahim Z.A., Ahmad A.B., Intercalation of water and guest molecules within Ca<sup>2+</sup>-montmorillonite: DSC studies in low temperature range, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102 (3), 983–988, 2010.
22. Chekwube N., Onukwuli O.D., Adsorption study of kinetics and equilibrium of basic dye on kola nut pod carbon, *Gazi Univ. J. Sci.*, 30 (4), 86–102, 2017.
23. Yürekli Y., Determination of adsorption capacities of NaX Nanoparticles against heavy metals and dyestuff, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2113–2124, 2019.
24. Civan Çavuşoğlu F., Akan S., Arı E.A., Çetinkaya E., Çolak E., Daştan G.N., Deniz S., Erdem D., Köksal M., Korkmaz S., Onsekiz N., Oruçoğlu B., Özkaya D., Uslu H.B., Ünal Ç., Yıldız O., Özkara-Aydinoğlu Ş., Bayazit Ş.S., Preparation of magnetic activated carbon-chitosan nanocomposite for crystal violet adsorption, *Korean J. Chem. Eng.*, 36, 1915–1921, 2019.
25. Göçenoğlu Sarıkaya A., Biosorption of Remazol Marine Blue textile dye by *Lactarius salmonicolor* biomass: Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 1121–1137, 2022.

