

## Araştırma Makalesi / Research Article

**Kaolin Yüzeyine Dekore Edilmiş Bakır Katkılı Çinko Oksit Nanokompoziti Kullanılarak Reaktif Mavi 21 Tekstil Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu, Kinetiği ve Termodinamiği**Eda KELEŞ GÜNER<sup>1</sup>, Agah Oktay ÖZDEMİR<sup>2</sup>, Bilge DOĞAN<sup>3</sup>, Bülent ÇAĞLAR<sup>4</sup><sup>1</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzincan.<sup>2</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Tasarım Bölümü, Erzincan.<sup>3</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Erzincan.<sup>4</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzincan.

Corresponding Author e-posta\*: eda.guner@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4421-1315>  
aoozdemir@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4488-746X>  
bilgedgn89@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7552-3461>  
bcaglar@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6087-3685>

Geliş Tarihi: 09.09. 2022

Kabul Tarihi: 14.06.2023

**Öz****Anahtar kelimeler**

Adsorpsiyon; Boyar madde; Reaktif Mavi 21; Bakır Oksit; Çinko Oksit; Kaolin

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boyarmadde olan Reaktif Mavi 21 (RM21)'in atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Adsorpsiyon üzerine, başlangıç RM21 derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve adsorpsiyon denge süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri ve kinetik modelleri kullanılarak değerlendirildi ve RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun en iyi Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci derece kinetik eşitliğini takip ettiği bulunmuştur.  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri de hesaplanarak adsorpsiyon işleminin endotermik ve istemli olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, RM21 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**Adsorption, Kinetics and Thermodynamics of Reactive Blue 21 Textile Dyestuff Using Copper Doped Zinc Oxide Nanocomposite Decorated on Kaolinite Surface****Abstract****Keywords**

Adsorption; Dyestuff; Reactive Blue 21; Copper Oxide; Zinc Oxide; Kaolinite

The aim of this study is to investigate the potential use of copper-doped zinc oxide nanocomposites decorated on kaolinite surfaces as an adsorbent for the removal of Reactive Blue 21 (RM21), a commonly used dye in the textile industry, from wastewater via the adsorption method. The effects of various experimental parameters such as initial RM21 concentration, adsorbent dosage, temperature, and adsorption equilibrium time on the adsorption process were examined. The adsorption data were evaluated using various adsorption isotherm and kinetic models, and it was found that the adsorption of RM21 dye onto the copper-doped zinc oxide nanocomposite decorated on kaolinite surfaces followed the Redlich-Peterson isotherm model and the adsorption kinetics followed a pseudo-second-order kinetic equation. Thermodynamic adsorption parameters such as  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  were also calculated, and the adsorption process was found to be endothermic and spontaneous. The results of this study demonstrate that copper-doped zinc oxide nanocomposites decorated on kaolinite surfaces can be effectively used as an adsorbent for the removal of RM21 dye from aqueous solutions.

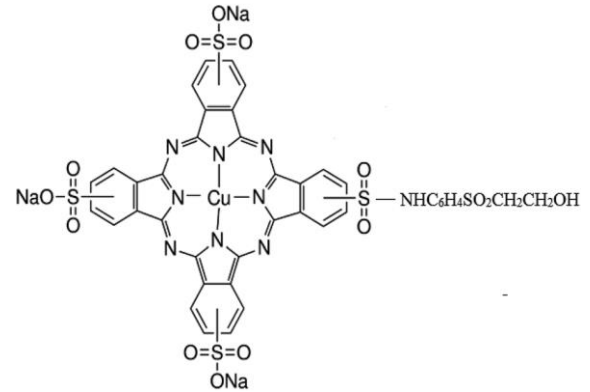
## 1. Giriş

Son yıllarda, hızlı nüfus artışı ve sanayileşmenin ilerlemesi, çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğurmakta ve doğal kaynakların tükenmesine yol açmaktadır. Sanayileşmenin bir sonucu olarak birçok kirletici türünün çevreye salınması çevrenin kalitesini düşürmüştür. Endüstriyel atıklar, atık sular, ağır metaller, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, pestisitler ve tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler doğal dengeyi bozan birçok faktörler arasındadır (Markandeya *et al.* 2022, Velusamy *et al.* 2021, Xu *et al.* 2020, Mia *et al.* 2019). Tekstil endüstrileri, nihai ürünlerini renklendirmek için boyarmaddeler kullanmakta ve büyük miktarlarda organik madde ve renk içeren atıklar üretilmektedir (Lellis *et al.* 2019). Karmaşık aromatik yapılara sahip bu maddelerin varlığı fotosentez aktivitesini azaltarak sulu ortamı olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, bu aromatik bileşiklerin çoğu cilt tahrişine ve solunum problemlerine neden olmakta ve insanlarda kanser ile hücre mutasyon risklerini de artırmaktadır. Bu sebeple, boyarmadde içeren atık sular, çevreye atılmadan önce etkin bir arıtma işleminden geçirilmesi gerekmektedir (Al-Tohamy *et al.* 2022, Hassan and Carr 2018).

Reaktif boyarmaddeler tekstilde, başta selülozik lifler olmak üzere, yün, ipek ve poliamid gibi birçok lifin renklendirilmesinde kullanılan bir boyarmadde sınıfıdır. Yüksek haslıkları, kolay uygulama yöntemleri ve görünür spektrumda tüm renkleri başarılı bir şekilde verebilmeleri reaktif boyarmaddeleri selülozik lifler grubunun en önemli üyesi olan pamuk lifinde öne çıkarmaktadır (Özdemir ve Tutak 2016). Reaktif boyarmaddeler, pamuk lifinde özellikle yıkama haslığı başta olmak üzere iyi haslık özellikleriyle birleştiren önemli bir boyar madde sınıfı olarak görülmektedir. Boyarmadde molekülünde bulunan fonksiyonel gruplar ile selülozik lif üzerindeki hidroksil gruplar arasında bir kovalent bağ oluşmaktadır. Boyar maddeler boyama ortamında bulunan su molekülü ile hidroliz reaksiyonu vererek lifleri boyama

yeteneğini kaybetmektedir ve bu durum reaktif boyarmaddelerin en önemli dezavantajı olarak görülmektedir (Ghaffar *et al.* 2019, Bamfield 2001, Broadbent 2001).

C<sub>40</sub>H<sub>25</sub>CuN<sub>9</sub>O<sub>14</sub>S<sub>5</sub> formülüne sahip Reaktif Mavi 21 (RM21) boyar maddesinin yüksek kararlılık, optimum çözünürlük ve uzun raf ömrü gibi özellikleri sebebiyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Aksu ve Isoglu 2007, Vaghela and Nath 2020). Oldukça kararlı aromatik yapısı nedeniyle RM21 boyarmaddesinin yapısını bozmak zordur. RM21 boyarmaddesinin çeşitli tekstil endüstrilerinden su kaynaklarına karışması, biyolojik olarak bozunmamaları, toksisiteleri ve mutajenlikleri nedeniyle ciddi bir endişe haline gelir. Böylece canlıların ölümüne neden olacağı için ekosisteme zarar verir. RM21 boyasının kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir (Ahmad *et al.* 2019).



Şekil 1. RM21 boyasının kimyasal yapısı

Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için pıhtılaşma/flokülasyon, membran filtrasyonu, ters ozmoz, foto bozunma, ozonlama ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Liu *et al.* 2019, Bilińska *et al.* 2019, El-Bindary *et al.* 2016, Luo *et al.* 2022, Kızıldağ 2022, Tekin *et al.* 2020). Belirtilen bu yöntemlerin bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, uygulanabilirliği kolay, yüksek verimli, diğer geleneksel yöntemlere göre daha zahmetsiz, düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebepleriyle en çok tercih edilen yöntemdir (Senthil Rathi ve Senthil Kumar 2021, De Gisi *et al.* 2016).

Boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan giderimi için birçok adsorban kullanılmaktadır. Aktif karbon, alümina, zeolitler ve silika jel ticari olarak kullanılan bazı adsorbanlardır. Bu tür adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri beklentileri karşılamaına rağmen hem yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip hem de düşük maliyetli adsorban malzemeler geliştirme ihtiyacı hala bulunmaktadır. Bu sebeple birçok araştırma gurubu bu alandaki laboratuvar çalışmalarını devam ettirmektedir (Hamad and Idrus 2022, Nasar and Mashkooor 2019, Bayramoğlu *et al.* 2020, Zhou *et al.* 2019, Yagub *et al.* 2014). Son zamanlarda, küçük parçacık boyutuna, büyük yüzey alanına ve çok sayıda aktif merkez sayısına sahip nanoyapılı metal oksitlerin adsorban olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar git gide artmaktadır (Sun *et al.* 2012, Naseem and Durrani, 2021). Kil, zeolit, aktif karbon, grafen ve karbonnanotüp gibi çeşitli destek yüzeylerinde dekore edilen nanometal oksitler kullanılarak elde edilen adsorbanların bu yolla adsorplama kapasitesi artırılmıştır (Kibanova *et al.* 2012, Alswat *et al.* 2022, Pala *et al.* 2022, Gan *et al.* 2019). Elde edilen bu nano metal kompozitlerin sinerjik etkisinden ötürü, bireysel metal oksitlere nispeten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesilerine sahip olduğu görülmüştür (Eskandari *et al.* 2021, Ayanda *et al.* 2013, Lu ve Chiu 2006). Kadmiyum sülfür, tungsten trioksit, titanyum oksit ve çinko oksit gibi nanometal oksitler, düşük maliyetleri, yüksek yüzey alanı, iyi kararlılıkları, az toksisiteyi, uzun süre bozulmadan kalabilmeleri ve mükemmel adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle nanokompozitlerin sentezinde en yaygın olarak tercih edilen metaloksitlerdir (Mahmood 2022, Patra *et al.* 2022, Chandrabose *et al.* 2021, Binaeian *et al.* 2020, Stengl and Kr̃alov'a 2011, Muthuvela *et al.* 2020).

Kaolin, bentonit ve montmorillonit gibi killer nanokompozit sentezinde yaygın olarak kullanılan başlıca desteklerdir (Ewis *et al.* 2022, Fadillah *et al.* 2020). Kaolin, oldukça termik karalılığa, iyi bir yüzey alanına ve tabakalı yapıya sahip olmasından dolayı kil destekli nanokompozitlerin sentezinde tercih edilen önemli bir kil türüdür. Nanometal oksitlerin kaolin yüzeyinde dağılımıyla; nanoyapıların saf

haline nispeten gerek agregasyonlarının ve parçacık boyutlarının azalması gerekse destek olarak kullanılan kaolinin uygun bir yüzey sağlamasından ötürü elde edilen kaolin destekli nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır (Khan *et al.* 2015, Rind *et al.* 2023).

Bu çalışmada kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti kullanılarak tekstil sanayisinde kullanılan RM21 boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve temas süresi gibi çeşitli parametreler ile RM21 boyar maddesinin giderilmesi için en uygun şartların belirlenerek adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik verileri elde edilerek değerlendirilmiştir.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Materyal**

Adsorpsiyon çalışmaları için boyar madde olarak Reaktif Mavi 21 (Sigma-Aldrich) katı formda ve toz halinde alınmıştır. Belirli derişimlerde boyarmadde çözeltileri hazırlamak için stok çözeltiler kullanılarak gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken de-iyonize su kullanılmıştır.

### **2.2. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompozitinin üretilmesi**

Adsorban olarak kullanılan kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompoziti, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanmıştır ve sentez yöntemi önceki çalışmamızda ayrıntılı olarak verilmiştir (Keleş Güner ve Çağlar 2020).

### **2.3. Adsorpsiyon Çalışması**

Daha önce üretilen kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompoziti üzerinde RM21 boyar maddesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri manyetik karıştırıcıda homojen karışım sağlanarak yapılmıştır (Keleş Güner ve Çağlar 2020). Temas süresinin belirlenmesi için aynı başlangıç RM21 derişimi ( $25\text{mgL}^{-1}$ ), adsorban miktarı ( $30\text{mgL}^{-1}$ ) ve sıcaklıktaki ( $25^{\circ}\text{C}$ ) boyar madde ve adsorban farklı erlenler içerisine konularak kendi pH'sında

(pH7) manyetik karıştırıcıya yerleştirilip belirli zaman aralıklarında (0-120 dakika) boya derişimi ölçümleri UV-Vis spektrofotometre (PG Instruments T80+) ile yapılmıştır. Denge süresinin belirlenmesinin ardından, adsorpsiyon deneylerinde, başlangıç RM21 derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Spektrofotometrik okumalar RM21 boya maddesinin maksimum dalga boyu olan 666 nm' de absorbans değerleri ölçülerek yapılmıştır. Çözeltide kalan boya madde miktarlarının tespit edilmesi amacı ile belirli derişimlere karşılık gelen absorbans değerlerinin çizildiği kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde başlangıç boya madde derişimleri 15, 25 ve 35mgL<sup>-1</sup> olarak, adsorban madde miktarı 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve35 mgL<sup>-1</sup> olarak, sıcaklık çalışmaları ise 25, 35 ve45°C olarak çalışılmıştır. Deney esnasında belirlenen zaman aralıklarında numune alınmış ve 5000rpm'de 3 dakika santrifüj edilerek partiküllerin karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra örnekler spektrofotometrede RM21 derişiminin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Numunelerin alınması ve analizleri sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam etmiştir.

% Giderim ve denge adsorpsiyon kapasitesi Denklem (1) ve (2) kullanılarak hesaplanmıştır (Kumbhar *et al.* 2022).

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

burada Co ve Ce (mgL<sup>-1</sup>) sırasıyla RM21 boyasının başlangıç ve denge derişimleri, V (L) çözelti hacmi ve M (g) adsorbanın kütlesidir.

#### 2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen numunenin karakterizasyon kısmı daha önceki yayıнымızda detaylı bir şekilde incelenmiştir (Keleş Güner ve Çağlar 2020). RM21 boyarmaddesinin adsorpsiyonundan sonraki SEM-EDX ve FT-IR analizleri alınmıştır. Bölüm 3.5.' te yorumlanmıştır. Numunelerin SEM/EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron

mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak, FTIR spektrumları ise Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte 4000–400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ölçülmüştür.

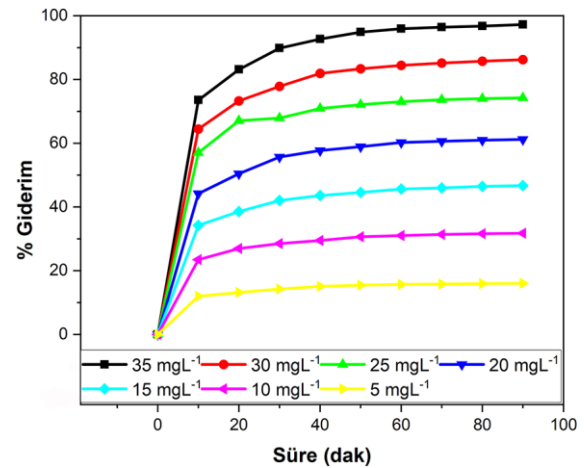
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

##### 3.1.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Kullanılan adsorban miktarının RM21 boyasının giderimi üzerinde büyük etkisi vardır. Adsorban miktarının etkisi 25 mgL<sup>-1</sup> başlangıç RM21 derişiminde, 25°C sıcaklıkta, adsorban miktarının 5 mgL<sup>-1</sup> ila 35 mgL<sup>-1</sup> aralığında değiştiği ortamlarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

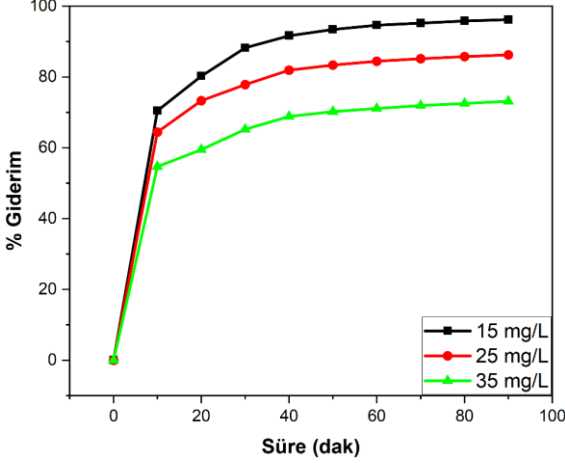
Şekil 2'de görüldüğü gibi, adsorban miktarı arttıkça boya madde giderim oranı da kademeli olarak artmaktadır. 5 mgL<sup>-1</sup> adsorban kullanıldığında RM21 giderimi %16,1 iken; miktar 35mgL<sup>-1</sup>e çıkarıldığında RM21 giderimi %97,2 olarak elde edilmiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla adsorpsiyonda etkili yüzey aktif merkezlerinin sayısı da artacağından adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan boya madde miktarı da artmaktadır (Şekil 2). Adsorban miktarının 35 mg'a kadar artması ile boyanın neredeyse tamamına yakınının giderilmesi sebebiyle, daha sonraki kinetik ve termodinamik çalışmalarının daha verimli devam etmesi amacıyla adsorplayıcı miktarı olarak 30 mgL<sup>-1</sup> seçilmiştir.



Şekil 2. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde adsorban miktarının etkisi

### 3.1.2. Başlangıç RM21 Boyar Madde Derişiminin Etkisi

Başlangıç RM21 derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, çözelti pH'ında (pH 7), adsorban miktarı  $30 \text{ mgL}^{-1}$ , sıcaklık  $25^\circ\text{C}$ , başlangıç RM21 derişimleri  $15$ ,  $25$  ve  $35 \text{ mgL}^{-1}$  ile bir seri deney yapılmış ve sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.



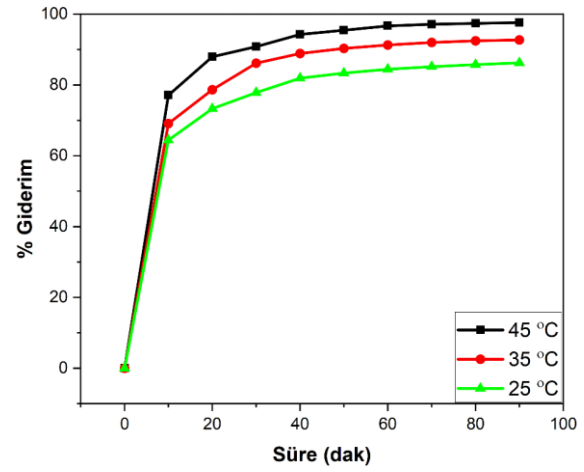
Şekil 3. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde boyar madde derişiminin etkisi

Başlangıç boya derişim miktarının artması, kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit yüzeyindeki tutunma kapasitesinin düşmesine böylece giderimin azalmasına sebep olmuştur (Kul et al. 2022). Başlangıç boya derişiminin  $35 \text{ mgL}^{-1}$ 'den  $15 \text{ mgL}^{-1}$ 'ye düşürülmesiyle, RM21'in giderimi, %73,1'den %96,2'ye (Şekil 3) artmıştır. Bu durum, artan boya derişimiyle adsorban yüzey aktif merkezlerinin işgal edilmesinin artması sonucu adsorpsiyon miktarının azalması ile ilişkilidir. Buna ilaveten, çözelti içerisinde artan boyarmadde derişimi boyarmaddelerin agregasyonuna, dolayısı ile adsorpsiyon alanlarındaki bağlanma kapasitesinin azalmasına sebep olurken, düşük boya madde derişimleri, boya moleküllerinin birbirleri ile etkileşimde bulunmaması nedeniyle yüzey kütle transferinin yüksek olmasına ve boyanın adsorpsiyonunun hızla ilerlemesine sebep olmaktadır (Demir ve Kalpaklı, 2020). Başlangıç boya madde miktarının  $15 \text{ mg}$ 'a azalmasıyla boyanın tamamına yakınının giderilmesi sebebiyle, daha sonraki kinetik ve termodinamik çalışmalarının

daha verimli yürütülebilmesi için başlangıç boyarmadde miktarı olarak  $25 \text{ mgL}^{-1}$  seçilmiştir.

### 3.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Sıcaklıktaki değişiklik, kirletici maddenin sudaki çözünürlüğünü etkilediği gibi kirleticinin giderilme miktarını da etkiler. RM21 giderimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, adsorban miktarı  $30 \text{ mgL}^{-1}$  ve başlangıç boya derişimi  $25 \text{ mgL}^{-1}$  olarak ayarlanmış ve adsorpsiyon giderimi farklı sıcaklıklar ( $25$ ,  $35$  ve  $45^\circ\text{C}$ ) için incelenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde sıcaklığın etkisi

Şekil 4' te görüldüğü gibi, RM21 boya maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitin üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artmıştır; bu durum sulu çözeltiden kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit yüzeyine RM 21 boya maddesinin adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olabileceğini göstermiştir (Bensalah et al. 2021). 90 dakikada, boya giderim verimi  $25^\circ\text{C}$ 'de %86,22 iken,  $45^\circ\text{C}$ 'de %97,61'e yükseldiği görülmektedir.

### 3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Hem teorik hem de pratik açıdan önemli olan adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbe edilen bir maddenin miktarı ile denge çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişkiyi ortaya koyar. Genel

olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorbatların adsorbanlarla nasıl etkileşime girdiğini açıklar. Bu nedenle, denge verilerinin teorik veya deneysel bir denklemle korelasyonu, bir adsorpsiyon sisteminin pratik tasarımı ve çalışması için esastır (Karaoğlu *et al.* 2009, Alkan *et al.* 2005). Birçok izoterm modeli vardır ve bu çalışma için, Langmuir, Freundlich, Temkin, Jovanovich, Halsey ve Redlich-Peterson izoterm modelleri seçilmiştir.

### 3.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin eş değer aktif merkezler içerdiği varsayımıyla ve tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için türetilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi doğrusallaştırılmış matematiksel formu aşağıdaki şekilde ifade edilir (Küçük 2021, Zheng *et al.* 2013).

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

Burada,  $C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişimi grafiğe geçirilerek,  $q_m$  grafiğin eğiminden,  $K_L$  ise y eksenini kestiği noktadan hesaplanır (Şekil 5a).  $K_L$  değeri Langmuir sabitini ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $q_m$  büyüklüğü ise adsorbanın tek tabaka kapasitesini ifade eder.

Langmuir modeline göre RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozite adsorpsiyonunda korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9994 olarak hesaplanmıştır ve  $q_m$  adsorpsiyon tek tabaka kapasitesi  $40,48 \text{ mg} \cdot g^{-1}$  ve Langmuir izoterm sabiti  $K_L$  değeri ise 2,35 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Yapılan deneysel çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi  $25^\circ C$ 'de  $5 \text{ mg} \cdot g^{-1}$  kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit için 90. dakikada  $40 \text{ mg} \cdot g^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Bu durum Langmuir izotermi tahmin ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesinin deneysel çalışma ile uyum içinde olduğunu ortaya koymuştur (Bayramoğlu *et al.* 2009).

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 4).  $R_L > 1$  olması elverişli olmayan,  $R_L = 1$  olması lineer,  $0 < R_L < 1$  olması elverişli ve  $R_L = 0$  olması ise tersinmez adsorpsiyonu gösterir (Sarı ve Soylak 2006):

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

Burada,  $R_L$ , dağılma sabitini, ifade eder.

Elde edilen  $R_L$  değerleri,  $15-35 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ lik farklı boya derişimleri için 0.92-0.98 aralığındaydı; bu durum, RM 21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine elverişli adsorpsiyonunu gösterir.

### 3.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, aktif bölgelerin heterojen dağılımını varsayar ve çok katmanlı adsorpsiyonu destekler (Kalam *et al.* 2021). Freundlich izoterm modeli doğada ampiriktir ve buna göre, daha güçlü bağlanma bölgeleri önce işgal edilir ve artan site işgal miktarı ile bağlanma kuvveti azalır. Freundlich denkleminin lineer formu aşağıda verilmiştir (Kumbhar *et al.* 2022, Ncibi *et al.* 2007):

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

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi Şekil 5b'de gösterildiği gibi grafiğe dökülmesiyle, eğimden  $n$ , doğrunun y eksenini kestiği noktadan da  $K_F$  bulunur.  $K_F$  çok katmanlı adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir. Adsorbanın heterojenliğiyle değişen " $n$ " adsorpsiyon yoğunluğunu belirtir. " $n$ " değerinin 1' den küçük olması çalışılan derişim aralığında adsorpsiyon yoğunluğunun uygun olduğunu, " $n$ " değerinin 1' den büyük olması ise çalışılan ve daha üstündeki derişimler için adsorpsiyon yoğunluğunun daha uygun olduğu anlamına gelmektedir.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur (Eren *et al.* 2010). Birin altındaki  $1/n$  değeri, normal bir Langmuir izotermi gösterirken, birinin üzerindeki  $1/n$  değeri ise kooperatif adsorpsiyonun göstergesidir (Alkan *et al.* 2005).

RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozite adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. 0,0452 olarak elde edilen  $1/n$  değeri, kompozitin yüzey heterojenliğini ifade eder. Korelasyon katsayılarına ( $R^2$ ) bakılırsa gerçekleşen adsorpsiyonun Freundlich izotermine nazaran

Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığını göstermiştir (Nandi *et al.* 2009, Rais 2009).

### 3.2.3. Temkin İzotermi:

Temkin izotermi, çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir (Zewde ve Geremew 2022).

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

Şekil 5c'de gösterildiği gibi  $q_e$  değerinin  $\ln C_e$  değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden  $b$  ve doğrunun grafiğin  $y$  eksenini kestiği noktadan  $K_T$  değerleri elde edilir. Burada  $T$ , sıcaklık (K),  $R$ , evrensel gaz sabiti ( $J.mol^{-1}K^{-1}$ ),  $b$  adsorpsiyon entalpisi ( $J.mol^{-1}$ ) ve  $K_T$ , denge bağlama sabitidir ( $L.g^{-1}$ ).

Bir adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyindeki tutunma arttıkça adsorban moleküllerinin reaksiyon ısısı doğrusal olarak azalır. Bu durum adsorban ve adsorban molekülleri arasındaki etkileşimler nedeniyle olur. Bu izoterm modelinin kullanılmasının sebebi, adsorpsiyon reaksiyonu sırasındaki ısı düşüşünü belirlemektir. Bu izoterm modeli, reaksiyonun bağlanma enerjisinin tahmin edilmesini sağlar (Demir *et al.* 2022). Çizelge 1'de 0,9337  $R^2$  değerlerinden görüldüğü gibi, Temkin izoterm modeli RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için adsorpsiyon ısısı düşüşünü tanımlamada kullanışlıdır.

### 3.2.4. Jovanovich İzotermi:

Jovanovich izotermi, Langmuir izotermine benzer olarak tek tabakalı bir adsorpsiyonu tanımlar fakat Langmuir izotermine olmayan adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimlerin de önemli olduğu varsayılmaktadır (Kiełbasa *et al.* 2021, Saloğlu 2019). Jovanovich izotermine lineer formu aşağıda verilmiştir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_J C_e \quad (7)$$

Şekil 5d'de gösterildiği gibi  $\ln q_e$  değerinin  $C_e$  değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden  $K_J$

ve doğrunun grafiğin  $y$  eksenini kestiği noktadan  $q_m$  değerleri elde edilir. Burada  $K_J$ , Jovanovich sabitini,  $q_m$ , adsorbanın maksimum adsorpsiyon tek tabaka kapasitesini ifade eder.

**Çizelge 1.** Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için izoterm parametreleri (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, başlangıç boyar madde derişimi:  $25mgL^{-1}$ , adsorban miktarı:  $30mgL^{-1}$ , sıcaklık:  $25^\circ C$ ).

Model	Parametre	Değer
Langmuir	$Q_m$	40,48
	$K_L$	2,35
	$R_L$	0,94
	$R^2$	0,9994
Freundlich	$1/n$	0,0452
	$n$	22,12
	$K_F$	34,48
	$R^2$	0,942
Temkin	$b$	1477,1
	$K_T$	$7,78 \times 10^8$
	$R^2$	0,9337
Jovanovich	$K_J$	-0,0071
	$q_m$	35,02
	$R^2$	0,9441
Halsey	$n$	-22,12
	$K_H$	$9,57 \times 10^{-35}$
	$R^2$	0,942
Redlich-Peterson	$\beta$	0,9548
	$A$	34,48
	$R^2$	0,9999

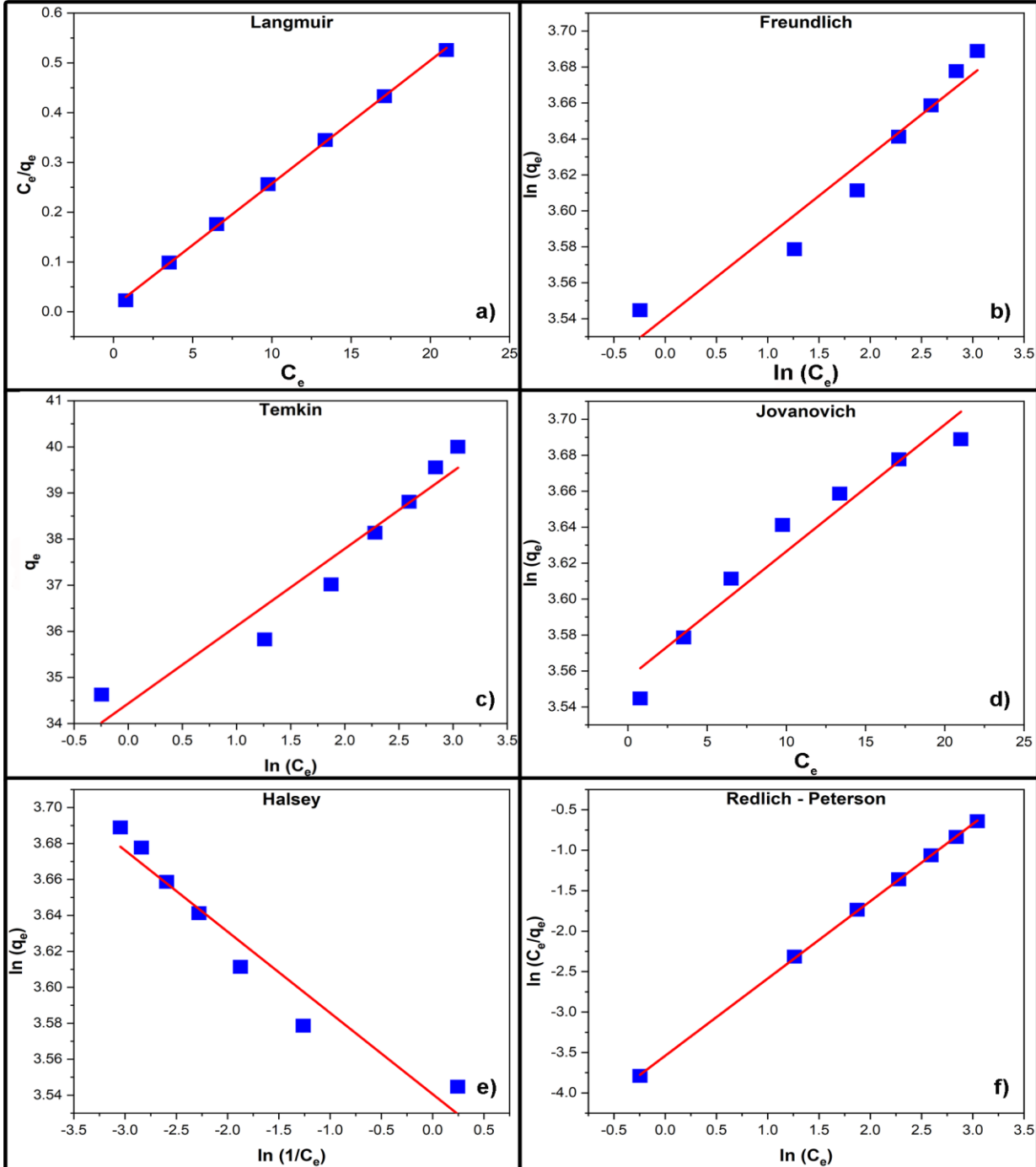
Bu modelin fiziksel adsorpsiyondaki uygulaması sınırlıdır. Bu model, mobil ve tek tabakalı yüzeylerde adsorbat molekülleri arasında gerçek etkileşimlerin olmadığı durumlarda uygulanabilir. Adsorbat derişimi yüksekse, doyuma noktasına ulaşmak mümkün olabilir. Öte yandan, düşük adsorbat derişimlerinde, bu model Henry yasasına indirgenir. Langmuir modeli ile karşılaştırıldığında, Jovanovich modeli doygunluğa daha yavaş bir yaklaşım sergilemektedir (Al-Ghouti ve Da'ana 2020). 0,9441  $R^2$  değerinden de görüldüğü gibi RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu verileri Jovanovich modeli ile eşleşmiştir.

### 3.2.5. Halsey İzotermi:

Halsey izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon sistemini değerlendirir ve yüzeyden nispeten büyük bir mesafede yoğunlaşmasını tanımlar. Halsey modeli, Freundlich izoterm modeline benzer şekilde, çok katmanlı adsorpsiyon ve adsorpsiyon

ısının üniform olmayan bir şekilde dağıldığı heterojen yüzeyler için uygundur (Gholitabar ve Tahermansouri 2017). Halsey izotermine lineer formu:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K_H + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{C_e} \quad (8)$$



Şekil 5. Farklı izoterm modellerinin lineer çizimleri (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) Jovanovich (e) Halsey (f) Redlich- Peterson.

Şekil 5e'de gösterildiği gibi  $\ln q_e$  değerinin  $\ln 1/C_e$  değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden  $n$  ve

doğrunun grafiğin  $y$  eksenini kestiği noktadan  $K_H$  değerleri elde edilir. Burada  $K_H$  ve  $n$  Halsey izoterm



sabitleridir ve hesaplanan değerler freundlich izotermine benzer şekilde 0,9441 R<sup>2</sup> korelasyon katsayısı ile Çizelge 1'de gösterilmiştir. Halsey ve Freundlich izoterm modelleri, diğer izoterm modellerine nispeten, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için verileri makul ölçüde iyi yorumlayamamıştır. Bu sebeple, Halsey ve Freundlich modellerinin çok katmanlı adsorpsiyon varsayımı, çalışılan derişim aralığında deney ile uyum içinde değildir.

### 3.2.6. Redlich – Peterson İzotermi

Redlich – Peterson izotermi, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerini kapsayan melez bir izotermidir. Adsorpsiyon mekanizması ideal bir tek katmanlı adsorpsiyon mekanizmasını izlemez. Bu izoterm hem homojen hem de heterojen ortamlarda çalışır (Simonic et al. 2022). Redlich – Peterson izotermine lineer formu:

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = \beta \ln C_e - \ln A \quad (9)$$

Şekil 5f'de gösterildiği gibi  $\ln C_e q_e^{-1}$  değerinin  $\ln C_e$  değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden  $\beta$  ve doğrunun grafiğinin y eksenini kestiği noktadan A değerleri elde edilir (Çizelge 1). A değeri Redlich – Peterson izoterm sabiti,  $\beta$  ise Redlich – Peterson izotermine 0 – 1 arasında değişen üstel değeridir. Redlich – Peterson izotermi düşük derişimde Langmuir'e yaklaşırken, yüksek derişimde Freundlich'e yaklaşır (El-Desouky et al. 2021, Haladu 2022). 0,9999 R<sup>2</sup> korelasyon katsayısı değerlerinden görüldüğü gibi, Redlich – Peterson izoterm modeli RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm modelidir.

Tüm uygulanan izotermelerin R<sup>2</sup> değerleri karşılaştırıldığında, Redlich-Peterson > Langmuir > Jovanovich > Freundlich = Halsey > Temkin olduğu görülmüştür. Hem Langmuir hem de Redlich-Peterson'ın RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit

nanokompozitine adsorpsiyonunu deneysel verilerini temsil etmek için en uygun izoterm olduğunu doğrular. Bu durum, Langmuir izoterm modelinden hesaplanan q<sub>m</sub> ve deneysel olarak elde edilen q<sub>e</sub> değerlerinin uyumlu olması ile de desteklenmektedir. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine doğrusal olmayan modeller kullanılarak, tek tabakalı adsorpsiyonunun daha iyi gerçekleştiği belirlenmiştir.

### 3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbat gideriminin gerçekleştiği mekanizmayı bilmek için kinetik çalışmalar önem arz eder. Adsorpsiyon prosesinin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının ortaya konulması için önemli bir aşamadır (Kumbhar et al. 2022, Özdemir 2015). Deneysel sonuçlar, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, parçacık içi difüzyon ve Elovich kinetik modellerine göre çalışılmıştır.

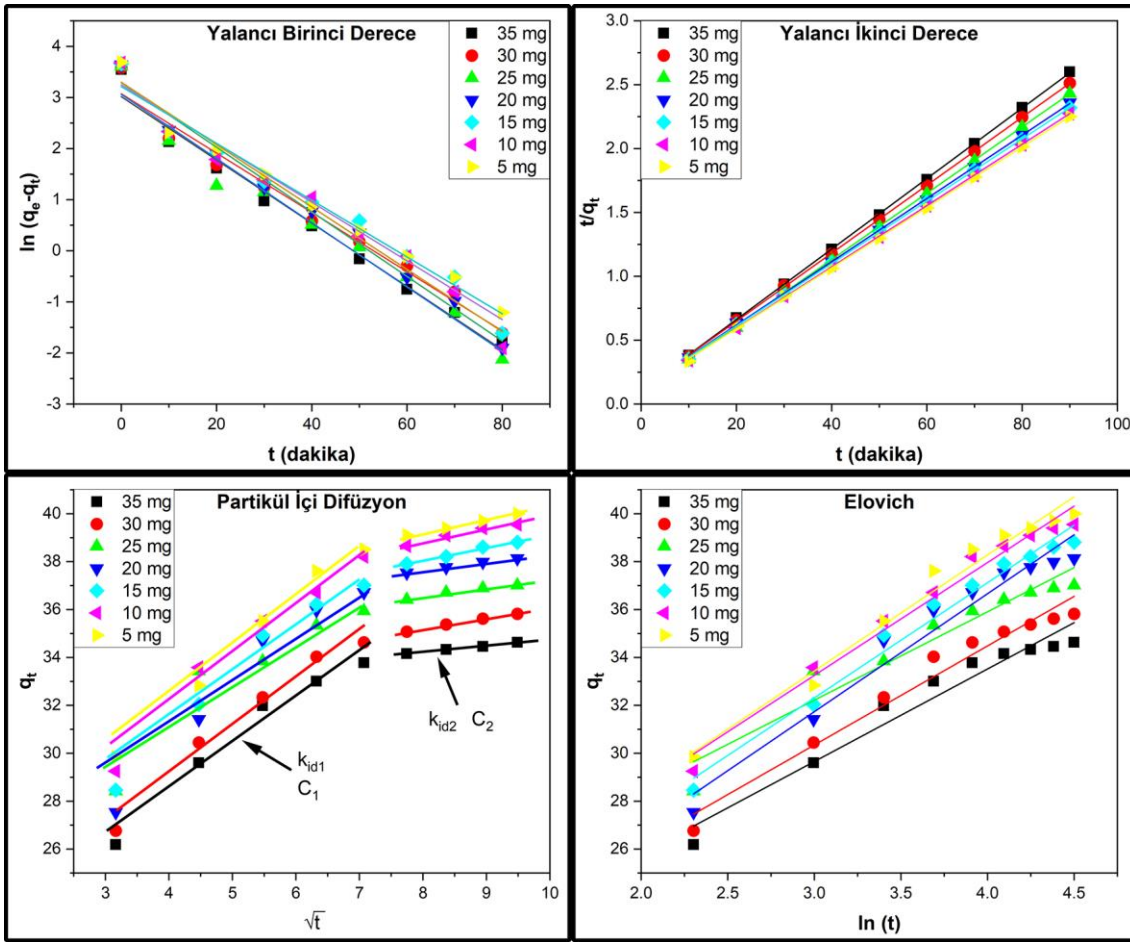
#### 2.6.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren 1898, Nazifa et al. 2017):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Burada, q<sub>t</sub>, herhangi bir anda adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mgg<sup>-1</sup>), k<sub>1</sub>, Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti (dak<sup>-1</sup>), t, temas süresidir. Şekil 6a'da gösterildiği gibi,  $\ln(q_e - q_t)$  değerinin süreye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla k<sub>1</sub> ve teorik q<sub>e</sub> değerleri elde edilir. Hız sabiti k<sub>1</sub> eğimden, teorik q<sub>e</sub> ise doğrunun grafiğinin y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

Hız sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 2 ve 3'de gösterilmektedir. Bunlar, Şekil 6a'da gösterildiği gibi  $\ln(q_e - q_t)$  ile temas süresi grafiği çizilerek elde edilmiştir.



Şekil 6. Kinetik modeller (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon (d) Elovich.

Çizelge 2 ve 3'te, Yalancı Birinci Derece Kinetik modeli için hesaplanan ve teorik  $q_e$  (mg/g) değerlerinin birbirine örtüşmediği açıktır. Ayrıca korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri Yalancı İkinci Derece Kinetik modele nazaran düşüktür, bu da adsorpsiyon verilerinin, Yalancı birinci dereceden kinetik modeline kötü uyum sağladığını göstermiştir.

### 2.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilir (Saeed et al. 2022).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

Burada,  $k_2$ , yalancı ikinci derece kinetik hız sabitidir ( $\text{dak}^{-1}$ ). Şekil 6b'de olduğu gibi,  $t/q_t$  değerinin süreye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla  $k_2$  ve teorik  $q_e$  değerleri elde edilir. Teorik  $q_e$  eğimden,  $k_2$  ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Hız sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 2 ve 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2 ve 3'ten görüldüğü gibi yalancı ikinci dereceden kinetik korelasyon katsayıları tüm adsorban miktarları ve başlangıç boyar madde derişimlerinde  $\sim 0.999$  olarak belirlenmiştir. Ayrıca deneysel çalışma ile elde edilen  $q_e$  değerleri ile teorik olarak elde edilen  $q_e$  değerlerinin benzer oldukları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu kanıtlanmıştır.

### 2.6.3. Partikül İçi Difüzyon

Weber ve Morris tarafından önerilen partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyonun adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine kütle transferi yoluyla gerçekleştiği esasına dayanır. Bu denklemin lineer formu aşağıdaki denklemde olduğu gibi yazılır

(Weber ve Morris 1963, Baldermann and Stamm 2022, Demir et al. 2022).

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (12)$$

Burada,  $k_{id}$ , hız sabiti, C, sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren model sabitlerdir. Şekil 6c'de gösterildiği gibi,  $q_t$  değerinin  $\sqrt{t}$ 'ye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla  $k_{id}$  ve C değerleri elde edilir.  $k_{id}$  eğimden, C ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Şekil 6c' de, yedi derişimin hepsi için, grafikler iki adımlı çoklu doğrusallık göstermiştir. Doğrusal çizimin ilk kısmı, sınır tabakası difüzyonuna, ikincisi

ise partikül içi difüzyona ve kimyasal reaksiyona atfedilir. Her iki eğim çizgisinin orjinden geçmemesi, film difüzyonu ve partikül içi difüzyonun aynı anda meydana geldiğini göstermiştir (Nandi *et al.* 2009, Gad ve El Sayed 2009).

Çizelge 2 ve 3'de şekil 6c'de ki doğrulardan elde edilen  $k_{id1}$ ,  $k_{id2}$ ,  $C_1$  ve  $C_2$  sayısal değerleri verilmiştir. Bu değerlerden, adsorpsiyonun ilk adımı olan sınır tabakası difüzyonunun, ikinci adım olan partikül içi difüzyon adımı nazaran daha hızlı ( $k_{id1}>k_{id2}$ ) ve nispeten daha kolay ( $C_1<C_2$ ) gerçekleştiği görülmektedir.

**Çizelge 2.** Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için kinetik parametrelerinde adsorban miktarının etkisi (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, başlangıç boyar madde derişimi: 25mgL<sup>-1</sup>, sıcaklık: 25°C).

Kinetik Parametreleri	Adsorban Madde Miktarı							
	5 mg	10 mg	15 mg	20 mg	25 mg	30 mg	35 mg	
DeneySEL Değerler	$q_e$	40	39,55	38,8	38,13	37,01	35,82	34,62
	$k_1$	0,0556	0,061	0,0574	0,0632	0,0628	0,058	0,0619
Yalancı Birinci Derece	$q_e$	24,86	27,06	25,75	26,87	21,33	21,58	20,42
	$R^2$	0,9787	0,9742	0,9738	0,986	0,9687	0,9769	0,9803
Yalancı İkinci Derece	$k_2$	0,0047	0,0050	0,0048	0,0049	0,0074	0,0060	0,0069
	$q_e$	42,19	41,67	40,98	40,32	38,46	37,59	36,23
	$R^2$	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999
	$k_{id1}$	2,2993	2,2163	2,2432	2,4187	1,815	2,034	1,9638
	$C_1$	22,676	22,907	21,839	20,446	23,775	20,859	20,497
	$R^2$	0,9916	0,9702	0,9714	0,9636	0,8851	0,9726	0,966
Partikül içi Difüzyon	$k_{id2}$	0,5142	0,5176	0,5324	0,3479	0,3414	0,4296	0,2645
	$C_2$	35,112	34,709	33,785	34,85	33,812	31,762	32,109
	$R^2$	0,9991	0,9644	0,9888	0,9958	0,9704	0,9965	0,9962
	$\alpha$	233,13	275,77	196,89	156,59	1143,15	317,35	411,99
Elovich	$\beta$	0,21	0,21	0,21	0,20	0,27	0,24	0,26
	$R^2$	0,9765	0,9783	0,9795	0,961	0,9296	0,9679	0,9522

**Çizelge 3.** Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için kinetik parametrelerinde başlangıç RM21 boyar madde derişimi etkisi (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, adsorban miktarı:30mgL<sup>-1</sup>, sıcaklık: 25°C).

Kinetik Parametreleri		RM21 Miktarı		
		15 mg	25 mg	35 mg
Deneysel Değerler	q <sub>e</sub>	23,98	35,82	42,63
	k <sub>1</sub>	0,0622	0,058	0,0537
Yalancı Birinci Derece	q <sub>e</sub>	15,49	21,58	25,86
	R <sup>2</sup>	0,9839	0,9769	0,9735
	k <sub>2</sub>	0,0087	0,0060	0,0044
Yalancı İkinci Derece	q <sub>e</sub>	25,25	37,59	45,04
	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9999	0,9999
	k <sub>id1</sub>	1,5071	2,034	2,4531
Partikül İçi Difüzyon	C <sub>1</sub>	13,145	20,859	24,129
	R <sup>2</sup>	0,9651	0,9726	0,9842
	k <sub>id2</sub>	0,2319	0,4296	0,6788
	C <sub>2</sub>	21,79	31,762	36,215
	R <sup>2</sup>	0,9958	0,9965	0,9957
Elovich	α	133,88	317,35	261,87
	β	0,34	0,24	0,19
	R <sup>2</sup>	0,9508	0,9679	0,9728

#### 2.6.4. Elovich Kinetik Model

Genellikle heterojen adsorpsiyon yüzeylerine sahip sistemler için geçerli olan Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon sürecini açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Boulika, et al. 2022). Elovich denklemi:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (13)$$

Burada, α, ilk adsorpsiyon hızı, β, desorpsiyon sabitidir. Şekil 6d'de olduğu gibi, q<sub>t</sub> değerinin ln t' ye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla α ve β

değerleri elde edilir. β eğimden, α ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Yapılan izoterm çalışmalarında en iyi uyumu Redlich-Peterson izotermi göstermiştir. Bu izoterm düşük derişimlerde çalışmamızda da olduğu gibi Langmuir izotermine indirgenirken yüksek derişimlerde Freundlich izotermine indirgenmektedir. Ayrıca Freundlich izotermine bulunan sıfıra yaklaşan 1/n değeride kompozitimizin yüzey heterojenliğini işaret etmiştir. Bu bilgiler ışığında Elovich kinetik modelin uygulanmasına karar verilmiştir. Elovich denklemi, reaksiyon sırasında aktivasyon enerjisinde büyük değişiklikler olan süreçleri iyi tanımlayabilen ampirik bir denklemdir (Xu *et al.* 2023). Şekil 6d de görüldüğü gibi elovich kinetik model grafiği, partikül içi difüzyon model grafiğine benzerdir. Bu uyum, farklı difüzyon aşamalarına karşılık gelen çoklu doğrusal segmentlerin tanımlanabileceğini ispatlamıştır (Viana *et al.* 2023).

Çizelge 2 ve 3'te Elovich kinetik denklem parametreleri α ve β değerleri ile korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) verilmiştir. Çizelge 2 ve 3'te verilen korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) karşılaştırıldığında RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun kinetik uyumu yalancı ikinci derece > Partikül İçi Difüzyon > Yalancı Birinci Derece > Elovich olarak tespit edilmiştir.

#### 3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon işleminin sonucunda elde edilen entalpi, entropi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti büyüklüklerinin vasıtasıyla incelenir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Haladu 2022, Bensalah et al. 2021).

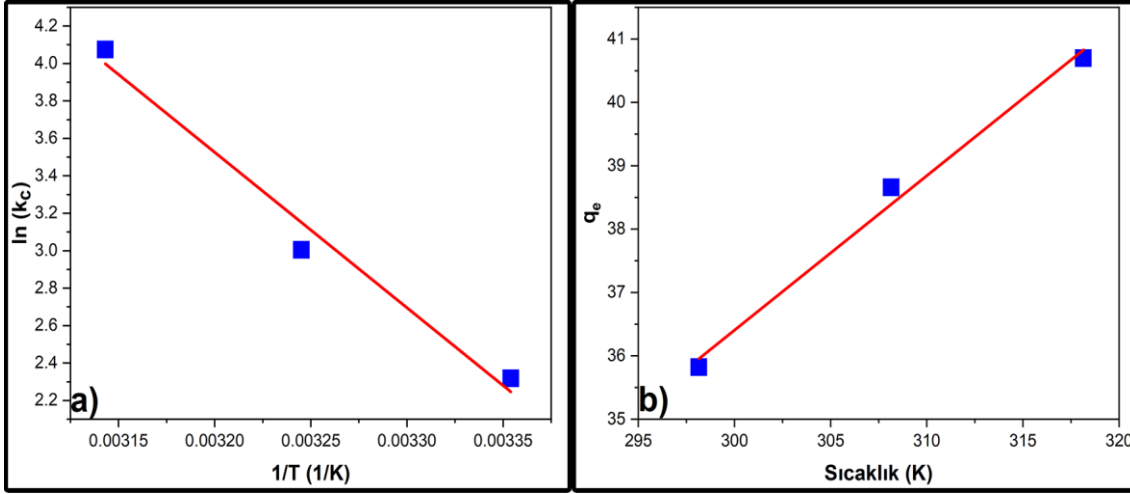
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (16)$$

Burada, ΔG<sup>°</sup>, standart Gibbs serbest enerjisi; T, Sıcaklık (K); K<sub>c</sub>, adsorpsiyon denge sabiti; ΔH<sup>°</sup>, standart entalpi; ΔS<sup>°</sup>, standart entropi değerlerini

ifade etmektedir.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  sırasıyla, şekil 7a'da gösterilen  $\ln K_c$ 'ye karşı  $T^{-1}$ 'nin grafiğinin eğiminden ve doğrunun y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.



**Şekil 7.** RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonunda; a) Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (b)  $\ln(k_c)$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği

Tüm sıcaklıklarda elde RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G^\circ$ ) Çizelge 4'te listelenmiştir.  $\Delta G^\circ$  değerleri tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuş ve negatif bulunan bu değerler, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu doğrulamıştır (Chowdhury *et al.* 2011). Sıcaklık yükseldikçe  $\Delta G^\circ$ 'ın mutlak değerinin artması, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerindeki afinitesinin yüksek sıcaklıkta daha yüksek olduğunu

göstermiştir. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla arttığı Şekil 7b'de gösterilmiştir (Chowdhury *et al.* 2011, Kumbhar *et al.* 2022).  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değeri, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu doğrulamıştır (Kaveeshwar *et al.* 2018).  $\Delta S^\circ$ 'ın pozitif değeri, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti için afinitesi olduğunu ve adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzünde düzensizliğin arttığını yansıtmıştır (Naseem *et al.* 2021)

**Çizelge 4.** 25-35-45 °C için RM21 adsorpsiyon kinetiği sayısal verileri.

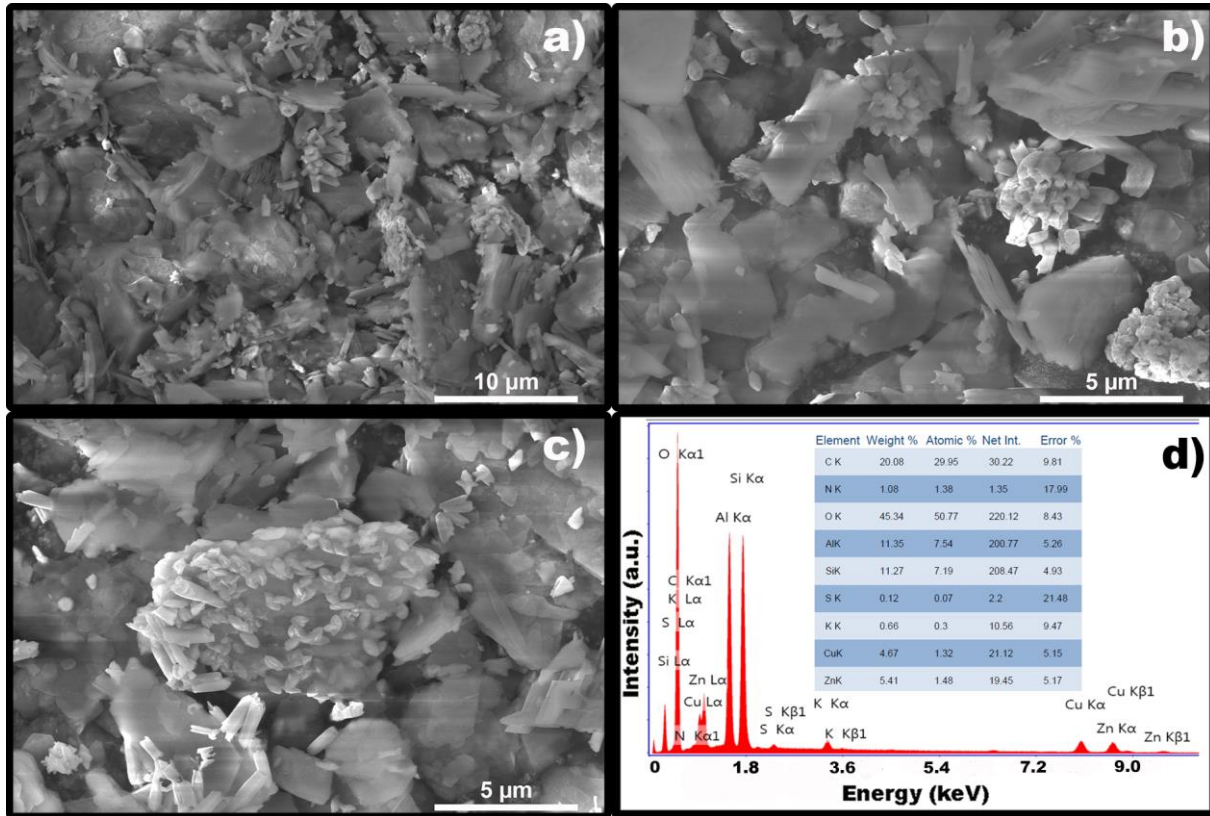
	Termodinamik Sabitleri				
	Sıcaklık (K)	$\ln K_c$	$\Delta G^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30 mg Adsorban 25 mg RM21	298,15	2,317	-5566,56	69054,42	250,28
	308,15	3,004	-7829,276		
	318,15	4,073	-10774,91		

### 3.5. Adsorpsiyon Sonrası SEM-EDX ve FT-IR Verilerinin Değerlendirilmesi

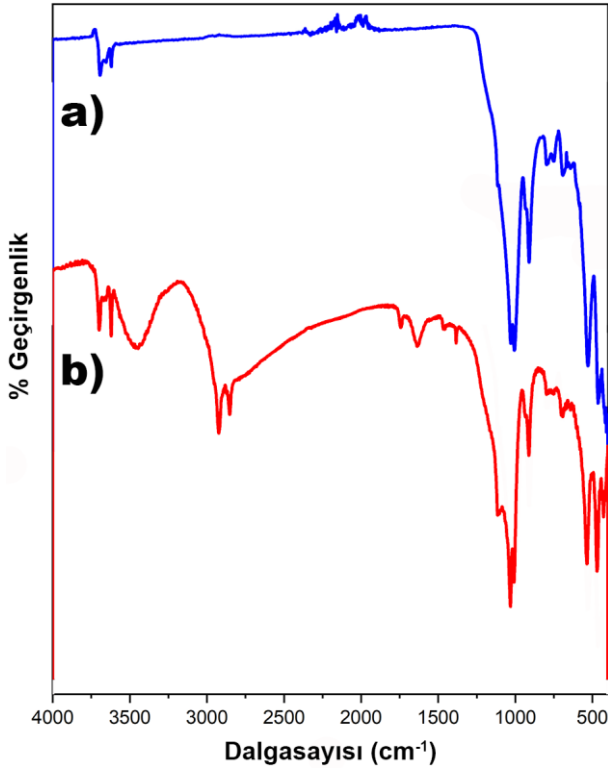
RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu sonrası SEM-EDX spektrumları ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerinde kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitin morfolojik yapısının değişmediği, kaolin tabakaları üzerinde bakır katkılı çinko oksit nanoçubuklarının varlığı görülmektedir (Keleş Güner ve Çağlar 2020). EDX spektrumunda Si, Al, O ve K elementleri kaolinden, Cu, Zn ve S elementleri bakır katkılı çinko oksitten, C, N, O, Cu ve S elementlerinin varlığı ise adsorbe olan RM 21 boyarmaddesinden kaynaklanmaktadır (Keleş Güner ve Çağlar 2020).

Kaolinin 3688, 3648 ve 3618  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bandları yapısal hidroksillerin gerilmesinden, 935, 910 ve 788

$\text{cm}^{-1}$ 'deki IR bandları ise yapısal hidroksillerin eğilmelerinden, 1024 ve 996  $\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü IR bandları Si-O-Si gerilmelerinden, 750, 641, 523 ve 456  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR pikleri Si-O, Al-O-Si ve Si-O-Si eğilme titreşimlerinden, 475 $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise bakır katkılı çinko oksitin metal-oksijen gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Keleş Güner ve Çağlar 2020). RM21 boyar maddesinin adsorpsiyonundan sonra boya molekülünden kaynaklanan IR pikleri gözlenmiştir (Şekil 9b). 3690 ve 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler RM21'in O-H gerilmelerinden, 3446  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik RM21'in O-H ve N-H gerilmelerinden, 3020  $\text{cm}^{-1}$ 'deki omuz piki RM21'in aromatik C-H gerilmelerinden, 2923 ve 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler RM 21'in alifatik C-H gerilmelerinden, 1650, 1453 ve 1384  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise RM21'in aromatik halka titreşimleri ve C-H eğilmelerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 9b).



Şekil 8. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu sonrası; a-b-c) SEM görüntüleri, d) EDX verileri



**Şekil 9.** RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) FT-IR spektrumları

#### 4. Sonuç

Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti bu çalışmada RM21 boyasını su ortamından uzaklaştırmak için başarıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun, Redlich-Peterson izotermi tarafından daha iyi açıklandığı bulunmuştur. İzotermilerin RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun korelasyon katsayılarına ( $R^2$ ) göre uyum sıralamasının Redlich-Peterson > Langmuir > Jovanovich > Freundlich = Helsey > Temkin olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalara göre, adsorpsiyon süreci, yalancı ikinci derece kinetik modele 0,9999 korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile uyum sağlamıştır.  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri adsorpsiyon işleminin uygun, endotermik ve kendiliğinden olduğunu gösterir.

RM21'u atık sudan uzaklaştırmak için kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit

nanokompozitini kullanımının etkili bir adsorban seçimi olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 5.Kaynaklar

Ahmad, I., Kan C., Yao Z., 2019. Photoactive cotton fabric for UV protection and self-cleaning. *RSC Advances*, **9**, 18106-18114.

Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **393**, 122383.

Alkan M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., Doğan, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, **65**, 251-259

Al-Tohamy R., Ali S.S, Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J., 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **231**,113160.

Alswat, A.A., Al-shorifi, F. T., Ali, S. L., 2022. Preparation of Nanohybrid CuO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zeolite Nanocomposite as Potential Adsorbent for Toxic As (V) and Pb(II) from Water Solution. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **19 (3)**, 1-13.

Aksu Z, Isoglu I.A., 2007. Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper (II) ions: equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* **127**, 177-188.

Ayanda, O. S., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., 2013. Activated Carbon-Fly Ash-Nanometal Oxide Composite Materials: Preparation, Characterization, and Tributyltin Removal Efficiency. *Journal of Chemistry*, 148129.

Baldermann A., and Stamm F.M., 2022. Effect of kinetics, pH, aqueous speciation and presence of ferrihydrite on vanadium (V) uptake by allophanic and smectitic clays. *Chemical Geology*, **607**, 121022.



- Bamfield, P., 2001. *Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry*. Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry.
- Bayramoğlu, G., Altintas, B., Arica, M.Y., 2009. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, **152(2-3)**, 339-346.
- Bayramoğlu G, Kunduzcu G, Arica MY., 2020. Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polymer Engineering & Science*, **60(1)**, 192-201.
- Bensalah, J., Habsaoui, A., Dagdag, O., Lebkiri, A., Ismi, I., Rifi, E. H., Warad, I., Zarrouk, A., 2021. Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins Amberlite®IRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Data Collections*, **35**, 100756.
- Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., Ledakowicz, S., 2019. Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, **358**, 992-1001.
- Binaeian E., Zadvarzi S.B., Yuan D., 2020. Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles; comprehensive adsorption studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, **162**, 150-162.
- Boulika, H., El Hajam, M., Nabih, M. H., Karim, I. R., Kandri, N. I., Zerouale A., 2023. Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on Almond shells activated carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Today: Proceedings*, **72**, 3336-3346.
- Broadbent, A.D. 2001. *Basic Principles of Textile Coloration*. West Yorkshire, UK, Society of Dyers and Colourists.
- Chandrabose G., Dey A., Gaur S.S., Pitchaimuthu S., Jagadeesan H., Braithwaite N.J., Selvaraj V., Kumar V., Krishnamurthy S., 2021. Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Chemosphere*, **279**, 130467.
- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, **9**, 10-40.
- Demir, B., Kalpaklı, Y., 2020. İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10(1)**, 309-319.
- Demir, Ö., Gök, A., Kırbaşlar, Ş. A., 2022. Optimization of protocatechuic acid adsorption onto weak basic anion exchange resins: kinetic, mass transfer, isotherm, and thermodynamic Study, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **138**.
- El-Bindary, A.A., Abd El-Kawi, M.A., Hafez, A.M., Rashed, I.G.A and Aboelnaga, E.E., 2016. Removal of reactive blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash. *Journal of Materials and Environmental Science*, **7 (3)**, 1023-1036.
- El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A., El-Bindary, M. A., 2021. Low-Temperature Adsorption Study of Carbon Dioxide on Porous Magnetite Nanospheres Iron Oxide. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **12(5)**, 6252-6268.
- Eren, E., Çağlar, B., Eren, B., Tabak, A., 2010. Equilibrium and kinetic studies on the removal of basic dye using raw and thermal-activated Fatsa bentonite. *Fresenius Environmental Bulletin*, **19 (5)**, 773-782.
- Eskandari, P., Farhadian, M., Nazar, A. R. S., Goshadrou, A., 2021. Cyanide adsorption on activated carbon impregnated with ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> nanometal oxides: a comparative study, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **18**, 297-316
- Ewis D., Ba-Abbad M.M., Benamor A., Mahmud N., Nasser M., El-Naas M., Mohammad A.W., 2022. Adsorption of 4-Nitrophenol onto Iron Oxide Bentonite Nanocomposite: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Mechanism. *International Journal of Environmental Research*, **16**, 23.
- Fadillah G., Yudha S.P, Sagadevan S., Fatimah I., Muraza O., 2020. Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. *Open Chemistry*, **18**, 1148-1166.



- Gad, H. M. H., El-Sayed, A. A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 1070–1081.
- Gan, W., Shang, X., Li, X.H., Zhang, J., Fu, X., 2019. Achieving high adsorption capacity and ultrafast removal of methylene blue and Pb<sup>2+</sup> by graphene-like TiO<sub>2</sub>@C. *Colloids and Surfaces A*. **561**, 218-225.
- Ghaffar, A., Adeel, S., Habib, N., Jalal, F., Atta-ul-Haq, Munir, B., Ahmad, A., Jahangeer, M., Jamil, Q., 2019. Effects of Microwave Radiation on Cotton Dyeing with Reactive Blue 21 Dye. *Pol. J. Environ. Stud.* **28(3)**, 1687-1691.
- Gholitabar, S., Tahermansouri, H., 2017. Kinetic and multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by carboxylated multi-walled carbon nanotubes in the presence and absence of ultrasound. *Carbon Letters*. **22**, 14-24.
- Haladu, S. A., 2022. Highly efficient adsorption of malachite green dye onto a cross-linked pH-responsive cyclotriphosphazene resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, **357**, 119115.
- Hamad H.N. and Idrus S., 2022. Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. *Polymers*, **14**, 783.
- Hassan M.M., Carr C.M., 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere* **209**, 201-219.
- Kalam, S., Abu-Khamsin S.A., Kamal, M.S. and Patil S., 2021. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, **6**, 32342-32348.
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M., Alkan, M., 2009. Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **122**, 20-27.
- Keleş Güner E. ve Çağlar B., 2020. Cu<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>O Nanoparçacıklarıyla Dekore Edilmiş Kaolin Nanokompozitinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **13(2)**, 369-383.
- Khan T.A., Khan E.A., Shahjahan, 2015. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modelling, *Applied Clay Science*, **107**, 70-77.
- Kızıltaş, H., 2022. Production of highly effective adsorbent from tea waste, and its adsorption behaviors and characteristics for the removal of Rhodamine B. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1**, 1-20.
- Kibanova, D., Sleiman, M., Cervini-Silva, J., Destailats, H., 2012. Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO<sub>2</sub> composite. *Journal of Hazardous Materials*. **211-212**, 233–239.
- Kielbasa, K., Kaminska, A., Niedoba, O., Michalkiewicz, B., 2021. CO<sub>2</sub> Adsorption on Activated Carbons Prepared from Molasses: A Comparison of Two and Three Parametric Models. *Materials*, **14**, 7458.
- Kul, A. R., Benek, V., Erge, H., Demirci, S., Adıgüzel, V., 2022. Van Pomzası Üzerine Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunun İzoterm Çalışması. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **15 (1)**, 12-19.
- Kumbhar P., Narale D., Bhosale R., Jambhale C., Kim J.H., Kolekar S., 2022. Synthesis of tea waste/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite (TWMC) for efficient adsorption of crystal violet dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 107893.
- Küçük, İ., 2021. Methylene blue adsorption capacity and coherent isotherm model of commercial activated carbon, *Cumhuriyet Science Journal*, **42(4)**, 843-851.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24**, 1–39.
- Lellis, B., Fávoro-Polonio, C.Z. Pamphile J.A., Polonio, J.C., 2019. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* (3), **2**, 275-290.
- Liu S, Li B, Qi P, Yu W, Zhao J, Liu Y, 2019. Performance of freshly generated magnesium hydroxide (FGMH) for

- reactive dye removal. *Colloid and Interface Science Communications*, **28**, 34-40.
- Lu, C., Chiu, H., 2006. Adsorption of Zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*. **61 (4)**, 1138-1145
- Luo C., Yao W., Gao X., 2022. Degradation of a Reactive Orange 16 in textile wastewater treatment using CuO/ZnO nanocomposite as photocatalyst. *International Journal of Electrochemical Science*, **17**, 220732.
- Mahmood R.S, 2022. The uptake of Eriochrome Black T dye from Wastewater utilizing synthesized Cadmium Sulfide Nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, **65(6)**, 699-706.
- Markandeya, Mohan D., Prasad Shukla S., 2022. Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches. *Cleaner Engineering and Technology*, **7**, 100434.
- Mia, R., Selim, M., Shamim, A., Mugdho, M. C., Sultana, S., Armin, M., Naznin, H., 2019. Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation. *Journal of Textile Engineering*, **5**, 220-226.
- Muthuvela A., Jothibasa M., Manoharan C., 2020. Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using Solanum nigrum leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and invitro antioxidant activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 103705.
- Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait M. K., 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, **42**, 583–590.
- Nasar, A. and Mashkoor, F., 2019. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26 (6)**, 5333-5356.
- Naseem T., and Durrani T., 2021. The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **3**, 59-75.
- Nazifa, T. H., Habba, N., Salmiati, Aris, A., & Hadibarata, T., 2017. Adsorption of Procion Red MX-5B and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solution onto Corncob Activated Carbon. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **65(2)**, 259-270.
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen M., 2007. Adsorptive removal of textile reactive dye using posidonia oceanica (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **4 (4)**, 433-440.
- Özdemir, A.O., 2015. Pamuk Liflerinin Renklendirilmesinde Boyama Verimi ve Kinetiğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 160.
- Özdemir, A.O., Tutak, M., 2016. Reaktif Siyah 5 Boyasının Pamuklu Kumaşı Boyama Davranışı: K/S Renk Verimi, Fiksaj ve Haslıklar. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **5 (1)**, 83-88
- Pala, S. L., Mekala, S., Ravindhranath K., 2022. Novel adsorbents for simultaneous extraction of lead and cadmium ions from polluted water: based on active carbon, nanometal (Zr-Ce-Sm)-mixed oxides and iron-alginate beads. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Early Access
- Patra T., Mohanty A., Singh L., Muduli S., Parhi P.K., Sahoo T.R., 2022. Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption. *Chemosphere*, **288**, 132472.
- Rais, A., 2009. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*. **171**, 767–773.
- Rind, I.K., Tuzen, M., Sari, A., Lanjwani, M.F., Memon, N., Saleh, T.A., 2023. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles loaded on magnetite nanoparticles modified kaolinite clay (KC) and their efficiency for As(III) adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*. **191**, 523-536.
- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., Malik, T., 2022. Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, **427**, 127902.

- Saloğlu, D., 2019. Mikro Kirlenici Naproksenin Atık Sulardan Spirulina platensis ile Modifiye Edilmiş Kitosan-Polivinilalkol Biyokompozitleri ile Adsorpsiyonu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, **8(2)**, 506-520.
- Sarı, A., Soylak, M., 2006. Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on Celtek clay. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **72 (5)**, 485-494.
- Senthil Rathi B., Senthil Kumar P., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, **280**, 116995.
- Simonic, M., Flucher, V., Luxbacher, T., Vesel, A., Zemljic, L. F., 2022. Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions by Waste Wool. *Journal of Natural Fibers*, 1-14.
- Stengl V. and Králová D., 2011. TiO<sub>2</sub>/ZnS/CdS Nanocomposite for Hydrogen Evolution and Orange II Dye Degradation, *International Journal of Photoenergy*, 532578.
- Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L., Liu J.Y., Jin Z., Kong L.T., Liu J.H., 2012. Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, **12**, 2610-2631.
- Tekin, D. Tekin, T. Kızıldağ H., 2020. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalysts and their efficiency in the photocatalytic degradation kinetics of Orange G dyestuff. *Desalination and Water Treatment*, **198**, 376-385.
- Vaghela N.R., Nath K., 2020. Reduced graphene oxide coated graphite electrodes for treating Reactive Turquoise Blue 21 rinse water using an indirect electro-oxidation process. *SN Applied Sciences*, **2**, 1839.
- Velusamy S., Roy A., Sundaram S., Mallick T.K., 2021. A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *Chemical Record*, **21**, 1570-1610.
- Viana, T., Henriques, B., Ferreira, N., Pinto R. J. B., Monteiro, F. L. S., Pereira E., 2023. Insight into the mechanisms involved in the removal of toxic, rare earth and platinum elements from complex mixtures by Ulva sp. *Chemical Engineering Journal*, **453**, 139630.
- Weber, J.W.J., Morriss, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* **89**, 31-60.
- Xu, R., Zou, W., Rao, B., Zhao, W., Wang, T., Zhang, Z., 2023. In situ kinetics and flocs conformation studies of kaolinite flocculated by Chi-g-CPAM. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **30 (5)**, 813-823.
- Xu, S., Niu, X., Hou, Z., Gao, C., Lu, J., Pang, Y., Joshy, K. 2020. A multifunctional gelatine-quaternary ammonium copolymer: An efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, **383**, 121142.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **209**, 172-184.
- Zewde, D., and Geremew, B., 2022. Removal of Congo red using Vernonia amygdalina leaf powder: optimization, isotherms, kinetics, and thermodynamics studies, *Environmental Pollutants And Bioavailability*, **34(1)**, 88-101.
- Zheng, S., Sun, Z., Park, Y., Ayoko, G. A., Frost, R. A., 2013. Removal of bisphenol a from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants, *Chemical Engineering Journal*, **234**, 416-422.
- Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y., 2019. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, **252**, 352-365.