

## Kimyasal Modifiye Nar Kabuğu ile Anyonik Boyanın Biyosorpsiyonu: Modifikasyonun Uzaklaştırma Verimliliği Üzerine Etkisi

Çiğdem Ay<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0002-8283-0678>

\*yazışılan yazar: [cigdem.ay@dpu.edu.tr](mailto:cigdem.ay@dpu.edu.tr)

(Alınış / Received: 20.09.2022, Kabul / Accepted: 10.05.2023, Yayınlanma / Published: 22.06.2023)

**Öz:** Su kirliliğinin kontrolü son yıllarda artan bir önem kazanmıştır. Boyaların çevreye salınması su kirliliğinin sadece küçük bir bölümünü oluşturur. Bu çalışmada, sulu ortamdan Reaktif Siyah 5 (RS5) boyasının giderimi için tarımsal atık olan nar kabukları (*Punica granatum* L., PGL) biyosorban olarak kullanılmış ve biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla heksametilendiamin (HMDA) ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. RS5 biyosorpsiyonu pH, etkileşim zamanı ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş; bunun yanı sıra, deneysel veriler kullanılarak biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm verileri çıkartılmıştır. Biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm modellemesiyle deneysel verilerin yalancı-ikinci-derece kinetik ve Langmuir izotermine modellerine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile biyosorpsiyon kapasitesi artmış ve 40 °C'de PGL için 54,64 mg/g, HMDA@PGL için 161,3 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorbanların potansiyel performansını değerlendirmek için hazırlanan sentetik atık su ile yapılan çalışmalarda biyosorpsiyonda önemli bir matris etkisinin gözlemlenmediğini tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre RS5 giderimi için HMDA@PGL biyosorbanının PGL'ye göre daha etkin bir biyosorban olduğu bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Biyosorpsiyon, Hekzametildiamin, Modifikasyon, Tarımsal atık.

### Biosorption of an Anionic Dye onto Chemically Modified Pomegranate Peel: Effect of Modification on Removal Efficiency

**Abstract:** Control of water pollution has gained increasing importance in recent years. Released dyes into the environment account for only a small part of water pollution. In this study, agricultural waste pomegranate peels (*Punica granatum* L., PGL) were used as biosorbent for the removal of Reactive Black 5 (RS5) dye from aqueous media, and hexamethylenediamine (HMDA) was chemically modified to increase its biosorption capacity. Reactive Black 5 (RS5) biosorption was investigated depending on pH, interaction time, and temperature; kinetic and isotherm biosorption data were extracted using experimental data. The biosorption kinetic and isotherm modeling determined that the experimental data conformed to the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm models. The biosorption capacity increased with the increase in temperature, and it was found to be 54.64 mg/g for PGL and 161.3 mg/g for HMDA@PGL. In studies with synthetic wastewater prepared to evaluate the potential performance of biosorbents, it was determined that no significant matrix effect was observed in biosorption. According to the results, HMDA@PGL biosorbent was a more effective biosorbent than PGL for RS5 removal.

**Keywords:** Biosorption, Hexamethylenediamine, Modification, Agricultural waste.

## 1. Giriş

Sanayileşme ve modernleşme, çevre/su kirliliğini küresel bir sorun haline getirmektedir. Su, dünyadaki tüm canlıların hayatta kalması için vazgeçilmez öneme sahiptir [1]. Sınırlı doğal kaynaklardan biri olduğu için kalitesini korumak, günümüzün en önemli sorumluluklarından biridir. Birçok insan faaliyetleri, kullanılabilir suyun özelliklerinde ve kalitesinde düşüşe neden olmaktadır [2]. Su kaynaklarının tekstil, kimya, ilaç, matbaacılık vb. gibi sanayilerde kullanılan endüstriyel boya ile kirlenmesi yeterli ısı ve ışık alımını azaltarak aerobik çürümeye, fotosentetik aktivitenin azalmasına ve oksijen eksikliğine yol açmaktadır [3–5]. Ayrıca sudaki boya molekülleri, insanlarda kanserojenik, mutajenik, böbrek, beyin, karaciğer ve üreme sisteminin işlev bozukluğu oluşturmaktadır [5–8]. Yapılan araştırmalarda, yılda 700 bin ton/yıl üretime sahip 10 binden fazla farklı ticari boya çeşidinin herhangi bir uygun işleme tabi tutulmadan su akıntularına deşarj edildiği tespit edilmiştir [5,9]. Büyük ve karmaşık yapılara sahip olan boya molekülleri, rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve boyanın liflere olan afinitesini artıran oksokromlardan oluşmaktadır [10]. Genel olarak boyalar üç gruba ayrılır; (1) ( $\text{SO}_3^-$ ) grubu nedeniyle negatif yüklü anyonik (asit, reaktif ve direkt boyalar), (2) protonlanmış amin grubu nedeniyle katyonik (bazik boyalar) ve (3) sulu çözeltilerdeki ayrışma davranışlarına göre noniyonik (dispers boyalar) [11]. Reaktif boyalar anyonik yapıya sahip, suda çözünürlüğü yüksek olması dolayısıyla tekstil sektöründe sık tercih edilen en büyük boya sınıfını oluşturmaktadır [12]. En az bir reaktif grup içeren reaktif boyaların çoğu pamuk, yün gibi yüzeylere kovalent bağlarla bağlanır. Ancak su fazındaki reaktif grupların hidrolizi nedeniyle sabitlenme derecesi düşük olduğundan çevreye salınımı yüksek oranda olmaktadır [12]. Bu nedenle atık suların çevreye bırakılmadan önce kirliliklerin ortadan kaldırılması ve etkisinin azaltılması gerekmektedir. Biyolojik ve kimyasal olarak parçalanmaya karşı dirençli olan reaktif boyalar, atık ortamında kalıcılığa neden olmaktadır. Kovalent bağlarla bağlanmaları bakımından diğer tüm boya sınıflarından farklıdır ve bu nedenle, geleneksel atık su arıtma işlemlerine oldukça dirençlidir [13]. Boyaları atık sulardan uzaklaştırmak için pıhtılaştırma, kimyasal oksidasyon, membran ayırma işlemi, elektrokimyasal, aerobik ve anaerobik mikrobiyal bozunma gibi birçok teknik bulunmasına rağmen; bu yöntemler pahalı, etkisiz yada zaman alıcı olmalarından dolayı çok başarılı olamamaktadır [14–16]. Geleneksel yöntemlere umut verici bir alternatif olan biyosorpsiyon, atık sulardan organik [17–19] ve inorganik [20,21] kirliliklerin giderimi için en etkili yöntemlerden biridir [22]. Ayrıca çevre dostu, ekonomik ve verimli bir teknik olarak kabul edilmektedir.

Biyolojik kökenli malzemeler (biyosorban) kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon, hem biyosorbanın hem biyosorbatın (kirlilici) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin de etkili olduğu bir süreçtir. Genel olarak, biyosorban yüzeyinde bulunan çok sayıda fonksiyonel grubun varlığı, boyaların biyosorpsiyon sürecini kolaylaştırır. Biyosorbanları üç sınıfta toplamak mümkündür. Bunlar; ağaç kabukları, mısır koçanı, zeytin çekirdeği gibi cansız biyosorbanlar; algler ve bakteri, mantar ve maya gibi mikrobiyal biyosorbanlardır [23]. Son yıllarda araştırmacılar, algler ve mantarlar gibi canlı biyosorbanların büyüme ortamlarının yüksek maliyetli olması ve endüstriyel atık sulardaki toksik düzeyde bulunan bileşenlerin, aktif mikrobiyal üremeyi olumsuz yönde etkilemesi nedeniyle cansız biyosorbanlara yönelmişlerdir [24]. Cansız biyosorbanlar; ölü alg, fungus, bakteri gibi cansız mikroorganizmaların yanı sıra mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu, soya fasulyesi kabuğu, pamuk sapı gibi tarımsal atıkları da içermektedir. Tarımsal atıklar; kolay bulunabilmeleri, özel olarak üretimine ihtiyaç duyulmaması ve düşük maliyetli olmalarından dolayı atık sulardan boya gideriminde sık tercih edilmektedirler [25]. Boya gideriminde biyosorban olarak çok verimli olabilecek bir diğer tarım atığı ise nar kabuğudur. Ülkemiz nar üretiminde dünyada Hindistan, İran ve Çin'den sonra dördüncü sırada yer almaktadır [26,27]. Ayrıca birçok gıda endüstrisinde (sirke, meyve suyu, şarap, reçel vb.), kimya, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. TÜİK bitkisel üretim

istatistikleri verilerine göre 2021 yılında üretilen nar miktarı 647 676 ton iken 2022 yılında bu miktar 681 460 ton olarak açıklanmıştır [28]. Ülkemizde bol miktarda üretilen ve geniş endüstriyel kullanım alanına sahip olan nar meyvesi önemli ve değerlendirilmesi gereken bir tarım atığıdır.

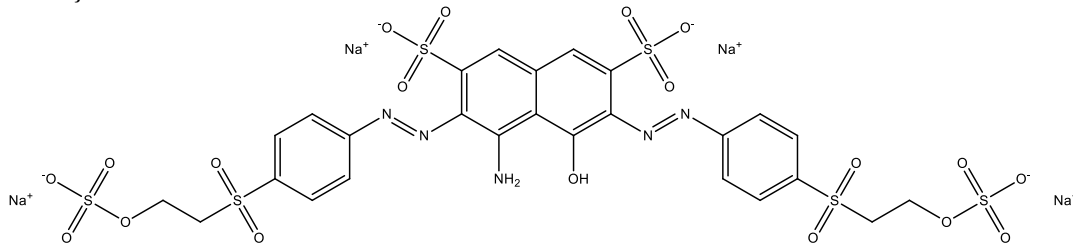
Biyosorbanlar kirleticilerin yüzeylerine çekilmesine ve bağlanması yardımcı olan –COOH, –OH, –NH, –OCH gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Biyosorbanlara fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar uygulanarak fonksiyonel grupların aktifliği/sayısı artırılarak biyosorpsiyon kapasiteleri iyileştirilebilir. Modifikasyon ajanlarına örnek olarak; baz çözeltileri (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vb.), mineral ve organik asit çözeltileri (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tartarik asit, sitrik asit, tiyoglikolik asit vb.), organik bileşikler (etilendiamin, formaldehit, epiklorohidrin, metanol vb.) ve yükseltgen maddeler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vb.) verilebilir.

Bu çalışmada, reaktif siyahı 5 (RS5) gideriminde, düşük maliyetli, kolay bulanabilir bir tarım atığı olan nar kabuğu (*PGL*, *Punica granatum L.*) biyosorban olarak kullanılmıştır. Ayrıca PGL yüzeyindeki fonksiyonel gruplarının artırılması biyosorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesi amaçlanmış ve heksametilendiamin (HMDA) ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyosorbanların biyosorpsiyon süreçleri farklı parametreler (pH, sıcaklık, temas süresi) ile incelenerek kinetik ve izoterm verileri çıkartılmış ve biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Biyosorban ve Boyanın Temini

Deneylerde kullanılan biyosorban, *P. granatum L.* kabuğu (*PGL*), nar kabuğu, yerel marketlerden temin edilmiştir. Reaktif Siyah 5 (RS5, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>, 991,8 g/mol, λ<sub>max</sub> = 595 nm,) boyarmaddesi Dystar firmasından temin edilmiş ve biyosorpsiyon deneylerinde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. 1000 mg/L' lik stok boya çözeltisi RS5'in deiyonize su içerisinde çözünmesiyle hazırlanmış ve kinetik (200 mg/L), izoterm (100-300 mg/L) çalışmaları için istenen derişimlerde boyarmadde çözeltileri stoktan seyreltilmiştir. RS5 boyarmaddesinin molekül yapısı Şekil 1' de verilmiştir.



Şekil 1. RS5 nin molekül yapısı

### 2.2 Biyosorbanın Hazırlanması ve Modifikasyonu

Çekirdeklerinden ayrılan *PGL*, deiyonize su ile yıkanarak, oda koşullarında kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutulan biyosorban öğütüldükten sonra çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar deiyonize su ile yıkanmış ve 80°C'deki etüvde (Binder) 48 saat kurutulmuştur. Daha sonra 150 µm elekten (Fritsch) elenerek etüvde tekrar kurutulmuş ve deneylere hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan biyosorbanın bir kısmı modifikasyon öncesi biyosorpsiyon çalışmaları için kullanılmış, diğer kısmı ise modifiye biyosorban hazırlanması için ayrılmıştır. Hekzametildiamin (HMDA) kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon işleminde 0,1 M 600 mL'lik HMDA çözeltisi ile 20 g *PGL* 24 saat karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir [29]. Hazırlanan biyosorban (*HMDA@PGL*)

süzülmüş, birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve 80°C’de 24 saat kurutularak 150 µm’lik elekten geçirilmiştir.

### 2.3 Karakterizasyon yöntemleri

*PGL* ve *HMDA-PGL* elementel analiz (Vario EL III, Almanya), SEM-EDX (Zeiss Ultra Plus Model), FT-IR (Bruker Alpha, Almanya), termogravimetrik (TGA; Setaram) analiz ve zeta potansiyel (ZEN 3600 Model Zetasizer Nano-ZS, Malvern, UK ölçüm teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir [29]. Bu çalışmada ise RS5 biyosorpsiyonu sonrası *PGL* ve *HMDA@PGL* yüzey karakterizasyonu FT-IR ve FE-SEM-EDX (QUANTA 400F Field Emission Scanning Electron Microscope, ABD) ile incelenmiştir.

### 2.4 Biyosorpsiyon deneyleri

Biyosorpsiyon deneylerinde sistem koşullarının optimizasyonu, boya giderim verimliliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle çalışmada uygun giderim koşulları belirlendikten sonra kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

Biyosorpsiyon deneyleri için uygun pH aralığı belirlemek için 200 mg/L RS5 içeren çözeltilere 0,1 g *PGL* ve 0,05 g *HMDA@PGL* eklenerek 20 °C sıcaklıkta ve 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışımın pH değerleri pH metre (Mettler Toledo S20) yardımıyla ölçülmüş ve pH ayarlamalarında farklı derişimlerdeki HCl/NaOH çözeltileri kullanılmış ve deneyler 1,5–5,0 pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışımlar kaba süzgeç kâğıdından süzülerek süzüntülerin absorbans değerleri UV-Visible spektrofotometresinde (Shimadzu UV-2550) RS5 için belirlenen maksimum dalga boyunda (595,0 nm) ölçülmüştür.

Uygun pH değerleri belirlendikten sonra RS5 çözeltilerinin *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine biyosorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi incelenerek, kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kinetik çalışmalarda; 200 mg/L RS5 içeren çözeltilere belirli miktarlarda biyosorban eklenmiş, çözeltiler her iki biyosorban için uygun pH’lara ayarlanmış ve 120 dk boyunca sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde belirli zaman aralıklarında karışımdan alınan örnekler süzülerek, süzüntüler UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Kinetik çalışmalar *PGL* ve *HMDA@PGL* için 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen izoterm deneyleri için RS5 derişimleri 100-300 mg/L alınmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlardan hesaplanan parametreler ile biyosorbanların RS5 giderimindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

*PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5’nin biyosorpsiyonu için denge biyosorpsiyon kapasiteleri ( $q_d$ ) ve biyosorpsiyon verimleri Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{(C_0 - C_d) V}{m} \quad (1)$$

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

Burada  $C_0$  ve  $C_d$  (mg/L), sırasıyla RS5 çözeltilisinin başlangıç ve denge derişimini göstermektedir.  $V$  (L) çözelti hacmini ve  $m$  (g) ise biyosorban miktarını ifade etmektedir.

### 2.5 Sentetik atık su

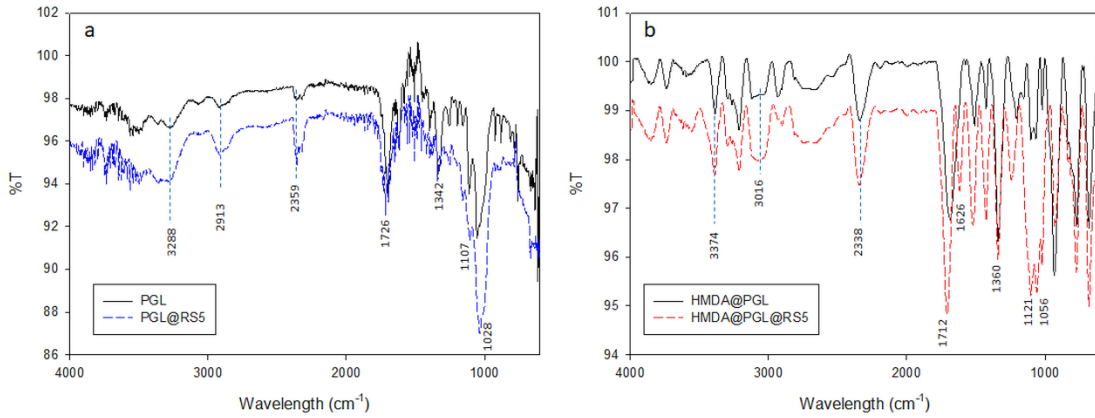
Atık suları bileşenlerinin RS5 biyosorpsiyonuna etkilerinin incelenmesi için sentetik atık su ortamı oluşturulmuştur [30]. Bunun için 0,50 g glikoz; 0,30 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 0,02 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,10 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,10 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,04 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;

0,02 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,006 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,004 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,03 g  $\text{ZnCl}_2$  ile 200 mg/L RS5 içeren sentetik atık su örneği hazırlanmıştır. 50,0 mL sentetik atık suya biyosorbanlardan 0,01 g eklenmiş uygun pH ortamında, 20 °C’ de bir saat süreyle karıştırılmış ve RS5 biyosorpsiyonunun verimi incelenmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1 Karakterizasyon Çalışmaları

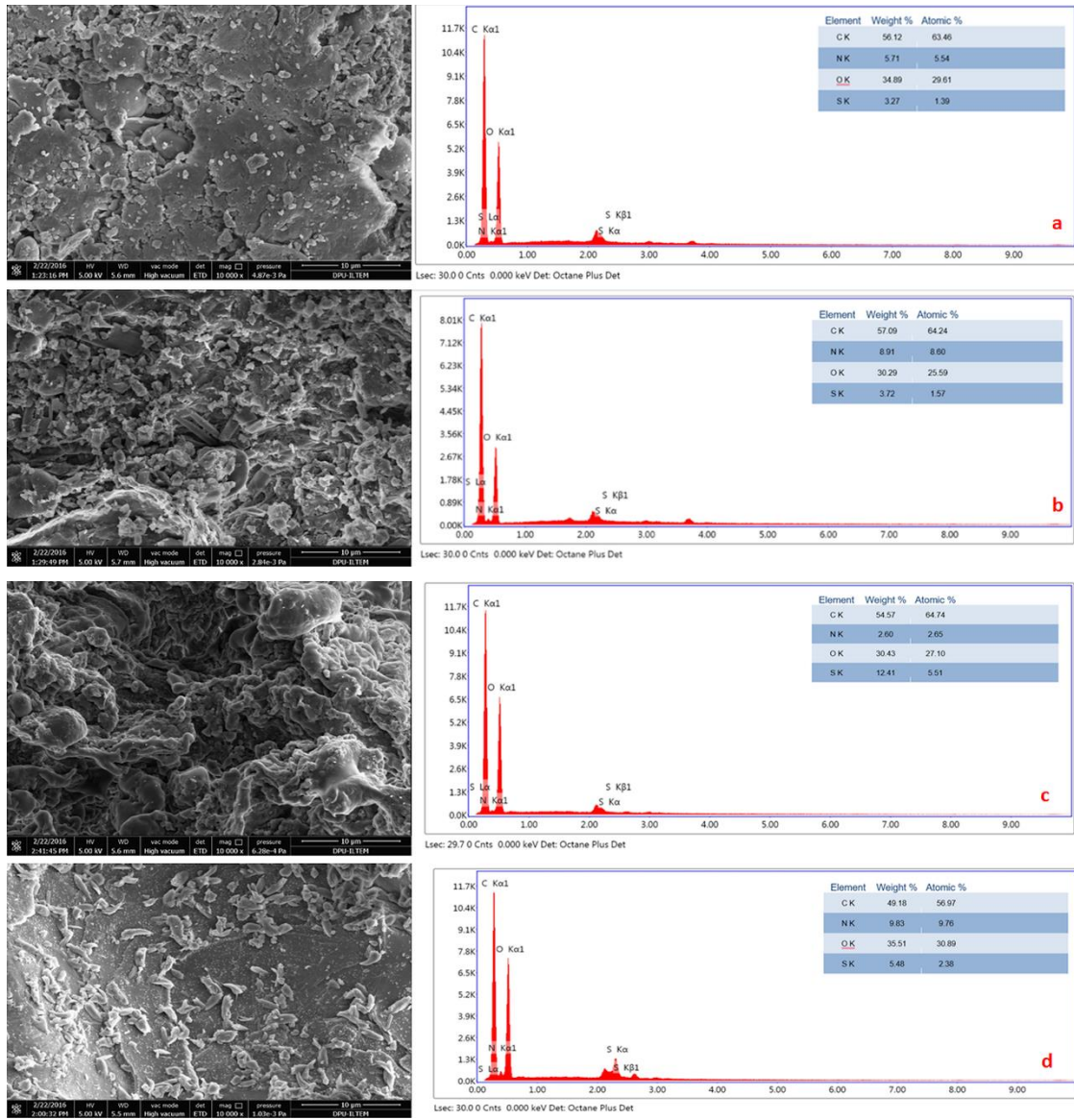
PGL ve HMDA@PGL karakterizasyon çalışmaları daha önce gerçekleştirilen çalışmada detaylı bir şekilde açıklanmış ve PGL üzerine modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği rapor edilmiştir [29]. RS5 biyosorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen FT-IR analizleri Şekil 2 verilmiştir.



Şekil 2. (a) PGL ve PGL@RS5; (b) HMDA@PGL ve HMDA@PGL@RS5 'e ait FT-IR Spektrumları

PGL yüzeyindeki  $-\text{NH}$  ve  $-\text{OH}$  gruplarından kaynaklanan  $3288 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bant modifikasyonla  $3374 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymış ve anyonik boyanın yüzeye bağlanmasıyla pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir [13].  $2913\text{-}1342 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $-\text{CH}_3$  veya  $-\text{CH}_2$  gruplarının gerilme ve eğilme titreşimleri modifikasyon ile  $3016\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır [29]. Bu kayma RB5'in biyosorbanlar üzerine yerleşmesi sonucu oluşan aromatik halka birikiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca aromatik yapıların biyosorban yüzeyine eklenmesiyle  $3000\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki aromatik C-H esnemelerinin artması beklenen bir durumdur.  $1107\text{-}1028 \text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan pikler, PGL ve HMDA@PGL'nin C-C ve C-N gerilme titreşimine atanabilir. Ayrıca  $1726\text{-}1712 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksil gerilme bantları, biyosorbanların yüzeyine RS5 yerleşmesiyle  $1676\text{-}1651 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu da aminlerin N-H gruplarının, amid  $-\text{CHO}$  gruplarının ve karboksilik grupların biyosorpsiyon işlemine dahil olduğunu göstermiştir [29,31].

Biyosorbanların yüzey morfolojisini belirlemek için kurutulan numuneler ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 s)  $200 \text{ \AA}$  kalınlığındaki karbon bant üzerine alınmış ve noktasal odaklamalar yapılarak SEM görüntüleri ve EDX analizleri alınmıştır.



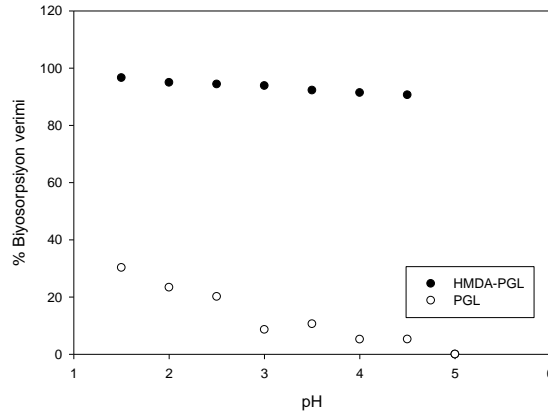
Şekil 3. SEM görüntüleri ve EDX analizleri (a) PGL (b) HMDA@PGL (c) RS5 yüklü PGL (d) RS5 yüklü HMDA@PGL

PGL'nin SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 3a) yüzeyin homojen olmadığı ve yapının büyük partiküllerden oluştuğu görülmektedir. PGL'nin HMDA ile modifikasyonu sonrasında elde edilen SEM görüntüsünde (Şekil 3b) ise modifikasyon ile yüzeyde yeni oluşumların meydana geldiği ve yüzeyin nispeten daha homojen bir hale geldiği görülmektedir. Bu durum biyosorban yüzeyinin, biyosorpsiyon açısından daha uygun hale gelmesi şeklinde yorumlanabilir. RS5 biyosorpsiyonundan elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3c ve Şekil 3d) RS5 boyarmaddesinin HMDA@PGL yüzeyini büyük kitleler halinde kapladığı ve biyosorpsiyondan sonra PGL yüzeyindeki gözeneklerin büyük oranda tıkandığı görülmektedir.

### 3.2 RS5 biyosorpsiyonu üzerine pH etkisi

Biyosorpsiyon ortamının pH'sı biyosorbanın yüzey yükünü, farklı kirleticilerin iyonlaşma derecesini, biyosorbanın aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışmasını ve boyarmaddenin moleküler yapısını etkileyebileceği bilinmektedir. Bu nedenle çözelti pH'sı, biyosorbanın hem sulu kimyasını hem de yüzey bağlanma bölgelerini etkilediğinden biyosorpsiyonda önemli bir parametredir [32]. PGL ve HMDA@PGL üzerine RS5'in biyosorpsiyonu pH 1-5 aralığında incelenmiş ve biyosorpsiyonun pH artışıyla azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4). PGL'nin HMDA ile

modifikasyonu sonucunda *PGL* yüzeyinde bulunan (–) yüklü grupların (karboksil, hidroksil vb.) etkisi azalmış ve *PGL* yüzeyi daha pozitif yüklü hale gelmiştir. Böylece düşük pH değerlerinde *HMDA@PGL*, reaktif boyarmadde gibi anyonik yapıdaki bileşiklerin biyosorpsiyonu için cazip hale gelmiştir. Bunun doğal bir sonucu olarak da pH 1,50’de en yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmış ve *PGL* için % 30,3 ve *HMDA@PGL* için %96,6 olarak bulunmuştur. Tersine pH değeri arttığında ortamda bulunan –OH<sup>–</sup> iyon derişimleri artar ve dolayısıyla anyonik boyarmadde yapısındaki (–) yüklü gruplar ile ortamın bazik olmasından kaynaklanan –OH<sup>–</sup> grupları yarışır hale gelir. Negatif yüklü gruplar arasındaki itme kuvveti artar ve biyosorpsiyon kapasitesi düşer. Sonuç olarak, RS5’in *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine biyosorpsiyonu için en uygun pH değerinin 1,50 olduğu bulunmuş ve deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Reaktif boyaların tarımsal atıklar üzerine biyosorpsiyon çalışmaları incelendiğinde asidik pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu bildirilmiştir [12,33].

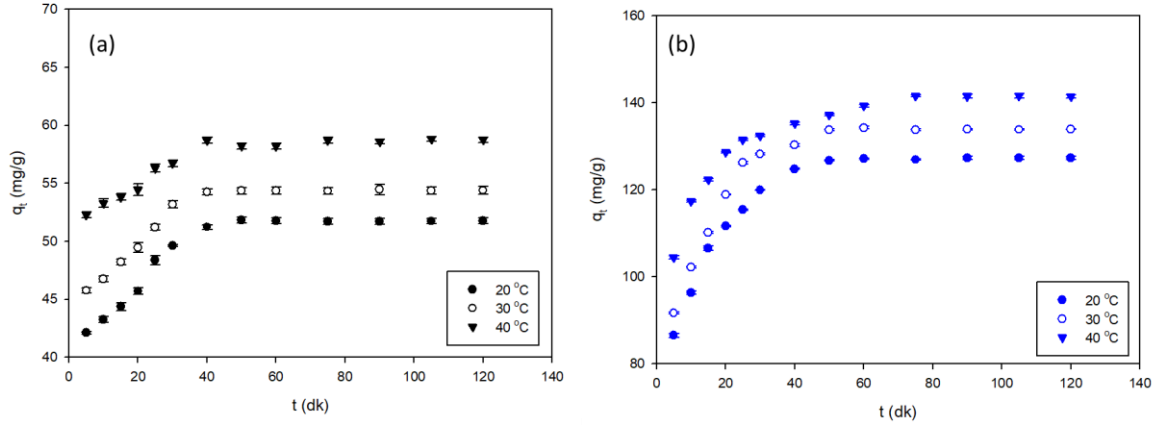


Şekil 4. *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5'in biyosorpsiyonunun pH ile değişimi

Tunç ve akd. [34] RS5 boyasının atık sulardan giderimi için pamuk bitkisinin sap ve kabuklarını kullanmışlardır. pH=1,0’de 100 mg/L başlangıç boya derişiminde maksimum denge miktarın pamuk kabuk ve sapsarı için sırasıyla 43,3 ve 27,5 mg/g olarak bildirilmiştir. Pamuk tohumu kabuğu üzerine RS5 biyosorpsiyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada [35] maksimum biyosorpsiyon miktarına (12,19 mg/g) pH 2,0’ da ulaşılmıştır.

### 3.3 RS5 biyosorpsiyonu üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisi

Şekil 5a ve 5b’den de görüldüğü gibi *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonunun başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve tüm sıcaklıklar için yaklaşık 50 dk’ da dengeye ulaştığı görülmektedir. *PGL* üzerine RS5’ in biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artması ile 51,69±0,26 g/mg değerinden 58,55±0,74 g/mg değerine yükselmiştir. Ayrıca *HMDA@PGL* üzerine RS5’ in biyosorpsiyon kapasitesi 20, 30, 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 127,21±0,18; 133,79±0,17 ve 141,94±1,98 g/mg olarak bulunmuştur. Bu durum biyosorpsiyonun, endotermik süreçle denetlenen kemisorpsiyon olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca *HMDA@PGL* için elde edilen RS5 biyosorpsiyon miktarlarının, *PGL* için elde edilen miktarlardan daha fazla olması *HMDA* modifikasyonu ile *PGL* aktif merkezlerinin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda *PGL* (a) ve *HMDA@PGL* (b) üzerine biyosorplanan RS5 miktarının zamana bağlı değişimi

### 3.4 Kinetik çalışmalar

Biyosorpsiyon sürecinin zamana bağlı olarak değişimi gösteren biyosorpsiyon kinetiği mekanizmanın aydınlatılmasında önemli bir parametredir. Biyosorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok kinetik model türetilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model bunlardan en yaygın olarak kullanılanlardır [36]. Modellere ait denklemler aşağıda verilmiştir;

*Yalancı birinci dereceden kinetik model* [37]

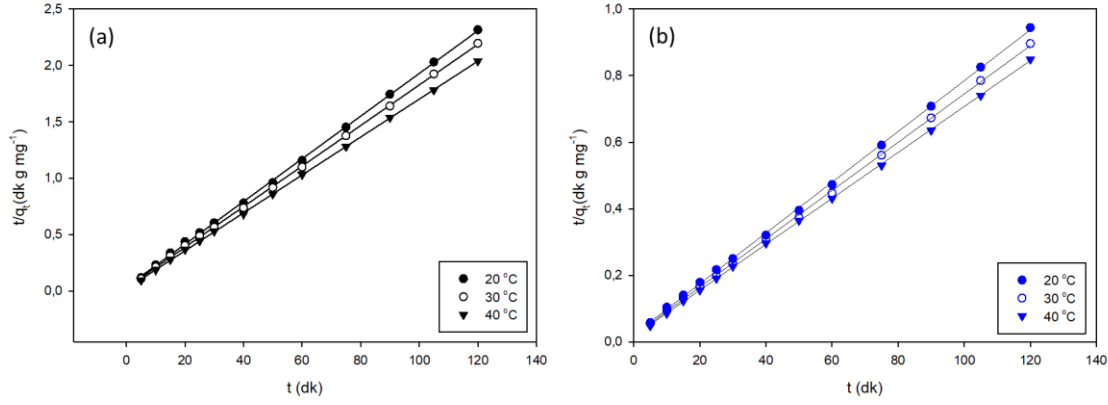
$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (3)$$

*Yalancı ikinci dereceden kinetik model* [38]

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

Burada  $k_1$  (1/dk) ve  $k_2$  (g/mg dk) sırasıyla yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden hız sabitleridir.  $q_t$  (mg/g)  $t$  anında biyosorbat miktarı,  $q_d$  (mg/g) denge zamanında biyosorplanan maksimum biyosorbat miktarıdır. Farklı sıcaklıklarda *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyona ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için hesaplanan değerlere göre çizilen  $t/q_t$  grafikleri Şekil 6a ve Şekil 6b de, grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 1’de verilmiştir. Her iki biyosorban için yalancı-birinci-dereceden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayısı ( $r_1^2$ ) değerinin düşük olduğu, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı ( $r_2^2$ ) değerlerinin ise oldukça yüksek ve bütün durumlar için 0,999 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte her iki biyosorban için hesaplanan  $k_2$  değerlerinin sıcaklık artışı ile çok fazla değişmediği ve biyosorpsiyon hızının sıcaklık değişiminden etkilenmediği gözlenmiştir. Ayrıca *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için çalışılan bütün sıcaklıklarda hesaplanan  $q_d$  değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki  $q$  değerleri ile uyumlu olması biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu desteklemektedir.





**Şekil 6.** Farklı sıcaklıklarda (a) *PGL* ve (b) *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafikleri

**Tablo 1** *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

	Yalancı-birinci-derece					Yalancı-ikinci-derece		
	$q$ (mg/g) deneysel	$t$ (°C)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$q_1$ (mg/g)	$r_1^2$	$k_2$ (g/mg dk)	$q_d$ (mg/g)	$r_2^2$
<i>PGL</i>	51,69±0,26	20	3,89x10 <sup>-2</sup>	8,61	0,824	9,46x10 <sup>-3</sup>	52,87	0,999
	54,23±1,04	30	3,49x10 <sup>-2</sup>	6,66	0,763	1,07x10 <sup>-2</sup>	55,64	0,999
	58,55±0,74	40	3,75x10 <sup>-2</sup>	6,72	0,867	1,30x10 <sup>-2</sup>	59,54	0,999
<i>HMDA@PGL</i>	127,1±0,2	20	7,30x10 <sup>-2</sup>	48,10	0,925	2,67x10 <sup>-3</sup>	131,1	0,999
	133,8±0,2	30	6,08x10 <sup>-2</sup>	45,98	0,944	2,74x10 <sup>-3</sup>	137,8	0,999
	142,0±1,9	40	4,42x10 <sup>-2</sup>	34,24	0,874	2,77x10 <sup>-3</sup>	145,0	0,999

### 3.5 İzoterm çalışmaları

Biyosorpsiyon sırasında yüzeyde biriken biyosorbat ile çözültide kalan biyosorbat arasındaki dinamik denge biyosorpsiyon izotermi ile incelenmektedir [39]. İzoterm geneli olarak belirli miktardaki biyosorban ile farklı derişimlerde biyosorbat çözültülerinin dengeye ulaşmasıyla elde edilir. Biyosorpsiyon sürecinin açıklanmasında önemli bir yere sahip olan izoterm matematiksel olarak denklemlerle ifade edilir. Bu çalışmada boyarmadde biyosorpsiyonu en bilinen izoterm yaklaşımları olan Langmuir [40] ve Freundlich [41] izoterm modelleri ile incelenmiştir.

$$q_d = \left( \frac{q_m K_L C_d}{1 + K_L C_d} \right) \quad (5)$$

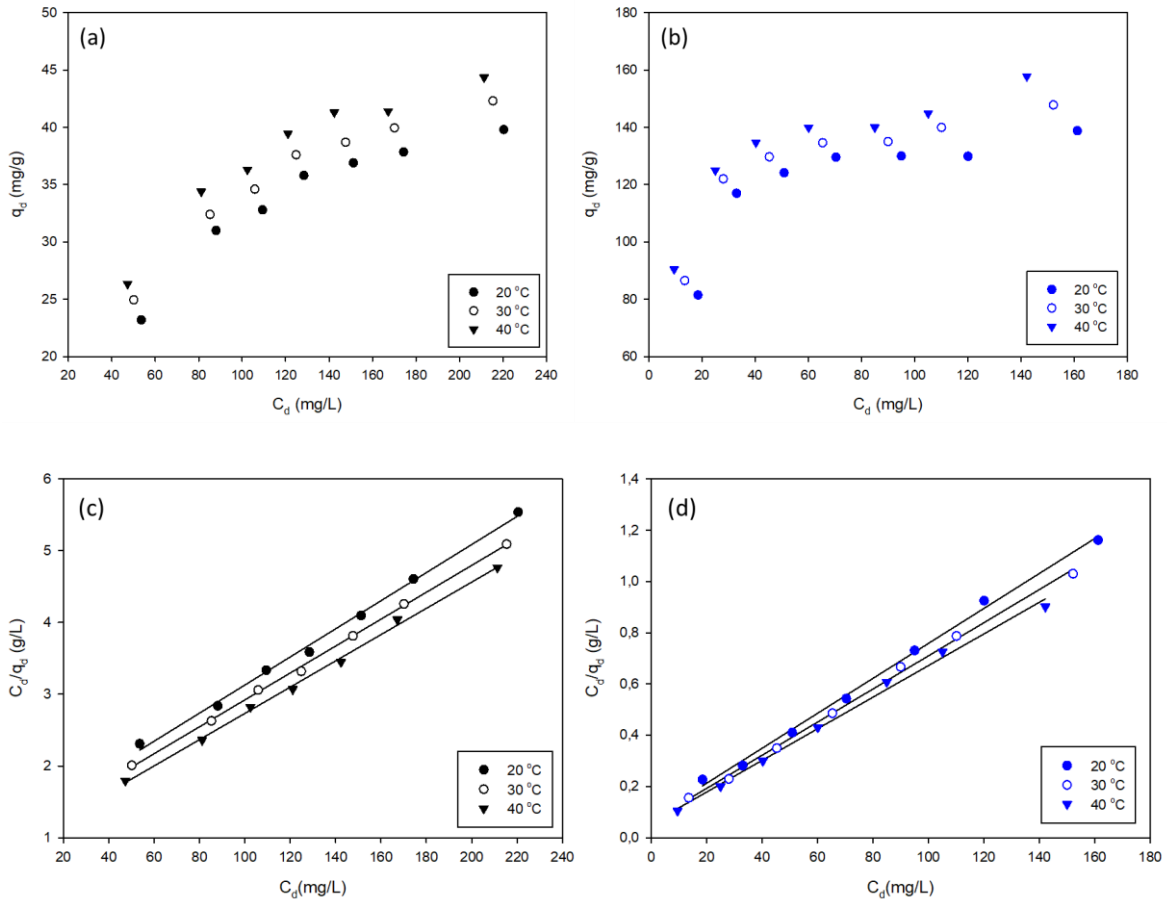
$$R_L = \left( \frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (6)$$

$$q_d = K_F \cdot C_d^{1/n} \quad (7)$$

Burada  $C_0$  ve  $C_d$  (mg/L) RS5'nin başlangıç ve denge derişimleri,  $q_d$  ve  $q_m$  (mg/g) dengedeki ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesidir.  $K_L$  (L/mg) sıcaklık ve biyosorpsiyon entalpisine bağlı Langmuir sabiti,  $R_L$  (birimsiz) ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılır [42].  $K_F$  (L/g) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir.

100-300 mg/L derişimleri aralığında boyarmadde derişimleri ile çalışılarak elde edilen biyosorpsiyon izotermi Şekil 7’de verilmiştir. Ayrıca uygulanan izoterm için hesaplanan sabitler Tablo 2’de listelenmiştir.

Şekil 7 ve Tablo 2 incelendiğinde, *PGL* ve *HMDA–PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için çalışılan tüm sıcaklıklardaki Langmuir izotermi için hesaplanan korelasyon katsayısı ( $r_L^2$ ) değerlerinin Freundlich izotermine  $r_F^2$  değerlerinden oldukça yüksek olması, biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile biyosorplanan madde miktarının ( $q_m$ ) artması ise biyosorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğunu ve sürecin endotermik olarak ilerlediğini desteklemektedir. Ayrıca her iki biyosorban için de tüm sıcaklıklardaki  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) değerlerinin sıfıra çok yakın olması biyosorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu, biyosorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır. *PGL* ve *HMDA–PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için Freundlich izotermine ait grafiklerin eğiminden hesaplanan  $n$  değerlerinin 1’den büyük olması biyosorpsiyonun istemli gerçekleştiğini ve *PGL* ve *HMDA–PGL* biyosorbanlarının RS5 gideriminde oldukça etkili olduklarını göstermektedir.



Şekil 7. Farklı sıcaklıklarda (a) *PGL* ve (b) *HMDA@PGL* üzerine RS5 boyarmaddeşinin biyosorpsiyon izotermi, (c) *PGL* ve (d) *HMDA@PGL* Langmuir izotermi

Tablo 2 *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

	Langmuir				Freundlich			
	t (°C)	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R_L$	$r_L^2$	$n$	$K_F$ (L/g)	$r_F^2$
<i>PGL</i>	20	$1,63 \times 10^{-2}$	52,36	$1,70 \times 10^{-1}$	0,996	2,64	5,45	0,945
	30	$1,80 \times 10^{-2}$	53,19	$1,56 \times 10^{-1}$	0,999	2,77	6,33	0,968

	40	$2,03 \times 10^{-2}$	54,64	$1,41 \times 10^{-1}$	0,997	2,91	7,32	0,959
	20	$8,92 \times 10^{-2}$	147,1	$3,60 \times 10^{-2}$	0,998	4,83	50,9	0,771
<b>HMDA@PGL</b>	30	$1,02 \times 10^{-1}$	153,8	$3,15 \times 10^{-2}$	0,996	5,16	57,9	0,846
	40	$1,12 \times 10^{-1}$	161,3	$2,88 \times 10^{-2}$	0,998	5,48	64,5	0,906

### 3.6 Sentetik atık su çalışmaları

RS5 boyarmaddesinin sentetik atık su örneklerinden uzaklaştırılması için uygun biyosorpsiyon koşullarında deneyler gerçekleştirildi. *PGL* (0,10 g) ve *HMDA@PGL* (0,050 g) ile 20°C’de pH 1,50’de yapılan deneylerde biyosorpsiyon verimi sırasıyla % 28,4 ve %95,2 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, RS5'in atık sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılması da önemli bir matris etkisinin gözlemlenmediğini ve yüksek biyosorpsiyon performansı ile reaktif boya içeren atık suların saflaştırılması için *PGL* ve *HMDA@PGL* kullanılabileceğini açıkça göstermiştir.

## 4. Sonuç ve Yorum

Çalışmada, dünya üretiminde dördüncü sırada yer aldığımız nar meyvesinin kabukları (*PGL*; *Punica granatum* L.) organik yapıları biyosorplama yeteneği ve biyosorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. *PGL*'nin biyosorpsiyon çalışmalarındaki en önemli avantajları yüksek aktif fonksiyonel gruplara sahip olması ve birçok endüstriyel alanda kullanılmasından dolayı ekonomik ve kolay ulaşılabilir bir tarımsal atık olmasıdır. Bu çalışmada *PGL* biyosorban olarak kullanılmış ve biyosorpsiyon kapasitesi kimyasal modifikasyon (*HMDA@PGL*) ile artırılmıştır. Atık sulardan Reaktif Siyah 5 (RS5) giderimi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesine pH 1,50’ de ulaşılmış ve *PGL* için %30,3 olan biyosorpsiyon verimi modifikasyonla %96,6’ ya çıkmıştır. Biyosorpsiyon süreci her iki biyosorban için sıcaklık artışı ile biyosorplanan RS5 miktarının arttığı ve sürecin endotermik olarak ilerlediği bulunmuştur. Ayrıca yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan  $k_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmemesi, biyosorpsiyon hızının sıcaklığa bağlı olmadığını göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulandığında *PGL* ve *HMDA@PGL* üzerine RS5 biyosorpsiyonunun Langmuir tek tabakalı izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. *PGL* ve *HMDA@PGL* için 40 °C’de maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) sırasıyla 54,64 ve 161,3 mg/g olarak bulunmuştur. Özetle, kolay bulunabilen ve düşük maliyetli bir tarımsal atık olan *PGL*’nin biyosorpsiyon verimi modifikasyonla artırılmış ve anyonik boyaların atık sudan giderimi için umut verici bir biyosorban olduğu gözlenmiştir. *PGL*'nin atık suda bulunan diğer kirleticiler için alternatif bir biyosorban olarak potansiyelini keşfetmek ve farklı yöntemlerle (fiziksel/kimyasal aktivasyon, kompozit vb.) biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması için daha fazla araştırma yapılabilir.

### Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

**Ç. Ay:** Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme

### Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

### Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi BAP birimi tarafından 2014/13 Nolu proje olarak desteklenmiştir. Bu çalışmanın FT-IR spektrumları Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı Prof. Dr. Orhan ATAKOL’a çok teşekkür ederim.

### Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

### Kaynakça

- [1] N. Mikosch, R. Becker, L. Schelter, M. Berger, M. Usman, and M. Finkbeiner, "High resolution water scarcity analysis for cotton cultivation areas in Punjab, Pakistan," *Ecol. Indic.* 109, 105852, 2020.
- [2] A. R. C. Richa, "Synthesis of a novel gellan-pullulan nanogel and its application in adsorption of cationic dye from aqueous medium," *Carbohydr. Polym.* 227, 115291, 2020.
- [3] V. K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, and V. K. Saini, "Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques," *J. Colloid Interface Sci.* 307, 326–332, 2007.
- [4] C. I. Pearce, J. R. Lloyd, and J. T. Guthrie, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review," *Dye. Pigment.* 58, 179–196, 2003.
- [5] R. Bushra, S. Mohamad, Y. Alias, Y. Jin, and M. Ahmad, "Current approaches and methodologies to explore the perceptible adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review," *Microporous Mesoporous Mater.* 319, 111040, 2021.
- [6] M. Jain, V. K. Garg, and K. Kadirvelu, "Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass," *J. Hazard. Mater.* 171, 328–334, 2009.
- [7] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, and Q. Kang, "Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems," *J. Hazard. Mater.* 172, 99–107, 2009.
- [8] A. Azari, M. Noorisepehr, E. Dehganifard, K. Karimyan, S. Y. Hashemi, E. M. Kalhori, R. Norouzi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, "Experimental design, modeling and mechanism of cationic dyes biosorption on to magnetic chitosan-lutaraldehyde composite," *Int. J. Biol. Macromol.* 131, 633–645, 2019.
- [9] R. Vinu and G. Madras, "Kinetics of Sonophotocatalytic Degradation of Anionic Dyes with Nano-TiO<sub>2</sub>," *Environ. Sci. Technol.* 43, 473–479, 2009.
- [10] V. K. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review," *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342, 2009.
- [11] O. Sakin Omer, M. A. Hussein, B. H. M. Hussein, and A. Mgaidi, "Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K," *Arab. J. Chem.* 11, 615–623, 2018.
- [12] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination* 280, 1–13, 2011.
- [13] K. Vijayaraghavan and Y. S. Yun, "Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.," *Dye. Pigment.* 76, 726–732, 2008.
- [14] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.* 77, 247–255, 2001.
- [15] A. H. Jawad, A. M. Kadhum, and Y. S. Ngoh, "Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies," *Desalin. WATER Treat.* 109, 231–240, 2018.
- [16] M. T. Sulak, E. Demirbas, and M. Kobya, "Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran," *Bioresour. Technol.* 98, 2590–2598, 2007.
- [17] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, "Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel," *Chem. Data Collect.* 28, 100426, 2020.
- [18] A. Machrouhi, H. Alilou, M. Farnane, S. El Hamidi, M. Sadiq, M. Abdennouri, H. Tounsadi, and N. Barka, "Statistical optimization of activated carbon from *Thapsia transtagana* stems and dyes removal efficiency using central composite design," *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 4, 544–553, 2019.
- [19] K. Samal, N. Raj, and K. Mohanty, "Saponin extracted waste biomass of *Sapindus mukorossi* for adsorption of methyl violet dye in aqueous system," *Surfaces and Interfaces* 14, 166–174, 2019.
- [20] M. Ngabura, S. A. Hussain, W. A. W. A. Ghani, M. S. Jami, and Y. P. Tan, "Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater," *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 2528–2539, 2018.
- [21] G. Ungureanu, S. C. R. Santos, I. Volf, R. A. R. Boaventura, and C. M. S. Botelho, "Biosorption of antimony oxyanions by brown seaweeds: Batch and column studies," *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 3463–3471, 2017.
- [22] A. M. Elgarahy, K. Z. Elwakeel, S. H. Mohammad, and G. A. Elshoubaky, "A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process," *Clean. Eng. Technol.* 4, 100209, 2021.
- [23] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *J. Environ. Manage.* 92, 407–418, 2011.
- [24] P. M. Fernández, S. C. Viñarta, A. R. Bernal, E. L. Cruz, and L. I. C. Figueroa, "Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives," *Chemosphere* 208, 139–148, 2018.
- [25] S. T. Akar, A. S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, and Z. Kaynak, "Biosorption of a reactive textile dye from

- aqueous solutions utilizing an agro-waste,” *Desalination* 249, 757–761, 2009.
- [26] H. Kurt and G. Şahin, “Bir ziraat coğrafyası çalışması: Türkiye’de nar (*Punica granatum* L.) tarımı,” *Marmara Coğrafya Dergisi*, 27,551–574, 2013.
- [27] A. İkinci, İ. Bolat, and M. Şimşek, “International Pomegranate Trade and Pomegranate Standard,” *I. International GAP Agriculture Livestock Congr.* 607-613,2018.
- [28] “TÜİK 2022,” <<https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504>>. Erişim tarihi: 18.04.2023
- [29] Ç. Ay, A. S. Özcan, Y. Erdoğan, and A. Özcan, “Characterization and lead(II) ions removal of modified *Punica granatum* L. peels,” *Int. J. Phytoremediation* 19, 327–339, 2017.
- [30] Ç. Ömeroğlu Ay, A. S. Özcan, Y. Erdoğan, and A. Özcan, “Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 100, 197–204, 2012.
- [31] K. C. Lai, L. Y. Lee, B. Y. Z. Hiew, T. C. K. Yang, G. T. Pan, S. Thangalazhy-Gopakumar, and S. Gan, “Utilisation of eco-friendly and low cost 3D graphene-based composite for treatment of aqueous Reactive Black 5 dye: Characterisation, adsorption mechanism and recyclability studies,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 114, 57–66, 2020.
- [32] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, and J. Jiang, “Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis,” *J. Hazard. Mater.* 198, 282–290, 2011.
- [33] J. F. Osmá, V. Saravia, J. L. Toca-Herrera, and S. R. Couto, “Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.* 147, 900–905, 2007.
- [34] Ö. Tunç, H. Tanacı, and Z. Aksu, “Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye,” *J. Hazard. Mater.* 163, 187–198, 2009.
- [35] D. Uçar and B. Armağan, “The Removal of Reactive Black 5 from Aqueous Solutions by Cotton Seed Shell,” *Water Environ. Res.* 84, 323–327, 2012.
- [36] S. Tunalı Akar, F. Sayin, I. Ozdemir, and D. Tunc, “A Natural Montmorillonite-Based Magsorbent as an Effective Scavenger for Cadmium Contamination,” *Water. Air. Soil Pollut.* 231 Water, Air, & Soil Pollution, 2020.
- [37] S. Lagergren, “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,” *K. Sven. Vetenskapsakademiens, Handl.* 24, 1–39, 1898.
- [38] Y. . Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.* 34, 451–465, 1999.
- [39] W. j. Weber, “Physicochemical Processes: For Water Quality Control,” *WILEY Intersci.* 9, 261–304, 1972.
- [40] I. Langmuir, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,” *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403, 1918.
- [41] H. Freundlich, “Über die absorption in lösungen.,” *Über Die Adsorpt. Lösungen*, 385–470, 1906.
- [42] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, “Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212–223, 1966.