

B-Siklodekstrin Bazlı Kompozitin Sentezi Ve Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı

Synthesis of B-Cyclodextrin-based Composite and Its Use in Cationic Dye Removal

Ayfer Yildirim^{1*}

^{1*} Mardin Artuklu Üniversitesi, SHMYO, Mardin, ayferyildirim@artuklu.edu.tr, ORCID id:0000-0002-2079-4587

MAKALE BİLGİLERİ

Makale geçmişi:

Geliş: 26 Aralık 2019
Düzeltilme: 18 Şubat 2020
Kabul: 19 Şubat 2020

Anahtar kelimeler:

β -siklodekstrin, psödo-ikinci, kompozit, katyonik boya

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, β -siklodekstrin bazlı kompozit sentezlemek ve katyonik boya maddesi gideriminde kullanmaktır. Adsorpsiyon deneyleri beç yöntemi kullanılarak uygun şartlarda gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için kompozitin boya maddesi giderim öncesi ve sonrası spektrumları fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile incelenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonuna temas süresi, başlangıç boya madde derişimi ile pH etkisi gibi parametreler araştırıldı. Adsorpsiyon için en uygun pH'ın 8 olduğu bulunmuştur (deneysel şartlar: başlangıç boya derişimi (Co): 100 mg/L, sıcaklık (T): 25 °C, karıştırma hızı (r): 140 rpm, adsorbent miktarı (m): 10 mg, boya madde çözelti hacmi (V): 50 mL). pH etkisi deneysel koşulları için pH: 3,4, 5, 6, 7, 8 olarak sabitlenmiş 6 farklı boya çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, adsorpsiyon kapasitesinin deneysel değişkenlerine bağımlı ve dolayısıyla adsorpsiyonun pH'a bağımlı olduğunu göstermiştir. Bunun yanında, adsorpsiyon mekanizması psödo-birinci-mertebe ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modellerinde değerlendirilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre, korelasyon kat sayılarının daha büyük olması dolayısıyla ($R^2 > 0.99$), psödo-ikinci-mertebe kinetik modelinin katyonik boya giderimi için psödo-birinci mertbe kinetik modeline göre daha elverişli olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden en yüksek boya adsorpsiyon kapasitesinin 240.12 mg/g olduğu rapor edilmiştir (Co: 300 mg/L, T: 25 °C, r: 140 rpm). Sonuç olarak sentezlenen kompozit maddenin adsorpsiyon kapasitesinin iyi olması nedeniyle katyonik boya gideriminde uygun bir malzeme olduğu söylenebilir.

Doi: 10.24012/dumf.665705

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 26 December 2019
Revised: 18 February 2020
Accepted: 19 February 2020

Keywords:

β -cyclodextrin, pseudo-second, composite, cationic dye

ABSTRACT

The aim of this study is synthesis of β -cyclodextrin based composite and using it for cationic dye removal. The adsorption experiments were carried out under the appropriate conditions using the bath method. For characterization of composite, spectra of composite before and after dye removal were analyzed by fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). Some parameters such as effect of contact time, initial dye concentration, temperature and pH have been investigated. The optimum pH has been found as 8 for adsorption (experimental conditions: initial dye concentration (Co):100 mg/L, temperature (T):25 °C, agitation speed (r):140 rpm, amount of adsorbent: 10 mg, volume of dye solution (V):50 mL). For pH experimental conditions, 6 different dye solutions at pH:3,4,5,6,7 and 8 were used. Adsorption experiments indicated that the adsorption capacity was dependent of operating variables and the process was pH-dependent. Besides, adsorption mechanism has been evaluated by pseudo-first and pseudo-second kinetic models. According to the results obtained from the experimental data, pseudo-second-order kinetic model has been found to be more compatible (because the correlation numbers are larger ($R^2>0.99$) than pseudo-first-order kinetic model. The highest adsorption capacity has been determined as 240.12 mg/g from the data obtained (Co:300 mg/L, T:25 °C, r:140 rpm). In conclusion, it can be said that the synthesized composite material is a suitable material for cationic dye removal due to its good adsorption capacity.

* Sorumlu yazar / Correspondence
Ayfer Yildirim
✉ ayferyildirim@artuklu.edu.tr

Giriş

Son zamanlarda teknolojinin hızla gelişmesinden büyük ölçüde olumsuz etkilenen çevre kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir. Özellikle tekstil endüstrileri atıklarının sulara boşaltılması su kirliliğinin artmasına neden olmuştur [1]. Ayrıca, bu kirlilik sorunu canlı türlerini ve insan sağlığını tehdit eden çevresel risklerin kaynağını teşkil etmektedir [2]. Boyaların uzaklaştırılması, çevrede bulunan toksik boyaların kullanımına bağlı riskleri azaltmak için önemli bir araştırma konusu haline gelmektedir. Bu amaçla başarılı bir şekilde uygulanan adsorpsiyon, fotokataliz, gelişmiş oksidasyon prosesi, koagülasyon, ultra filtrasyon ve biyolojik arıtma gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon yöntemi, tasarım kolaylığı, toksik olmayan materyallerin kullanımı, düşük maliyet ve yüksek verim nedeniyle boyaların giderilmesinde tercih edilen önemli bir atık su arıtma yöntemidir [3,4].

Kil mineralleri, kolay kullanılabilirliği, toksik olmayan, geniş yüzey alanı, yüksek şişme ve kation kapasitesi ve yüzeyde çeşitli aktif alanların varlığı nedeniyle adsorpsiyon işlemine oldukça uygundur. Ayrıca, killer organik kationların ara tabaka yüzeylerine birleştirilmesiyle modifiye edilebilirler [5-8]. Fakat, doğal killerin kristal yapısı ve negatif yüklü olması endüstriyel uygulamalarını sınırladığından kil kompozitlerin oluşumu hız kazanmıştır.

Yedi glikoz ünitesinden oluşan bir makrosiklik molekül olan β -Siklodekstrin (β -CD), eşsiz hidrofobik boşluk yapısı ve makrosiklik halkaların dışındaki çok sayıda değiştirilebilir grupları sayesinde dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, suda yüksek çözünürlüğü nedeniyle kirlenici gideriminde uygulanması sınırlanmıştır, bu nedenle, literatürde çözünmeyen-çapraz-bağlanmış-CD kompozitleri birçok araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde incelenmiştir [9,10].

Bu çalışmada, β -siklodekstrin maddesine bentonit kili eklenerek çapraz bağlayıcı ilavesiyle β -

SDB kompoziti sentezlenmiş ve kationik bir boya olan malahit yeşili (MY, Şekil 1) boya maddesinin giderim çalışmaları araştırılmıştır. adsorpsiyon çalışmaları için temas süresi, başlangıç MY derişimi ile pH etkisi incelenmiştir. Deneysel veriler kinetik modellemelerden psödo-birinci-mertebe ve psödo-ikinci-mertebe mertebelerinde değerlendirilerek hangisiyle uyumlu olduğu araştırıldı.

Materyal ve metot

Kompozit sentezi için başlangıçta 0.25 gr β -siklodekstrin (Sigma, β -SD), 0.25 gr bentonit kili (B), 15 ml dimetilformamid (DMF) çözelti içeren kapalı 250 ml'lik beher içerisine alınarak homojen bir karışım elde edene kadar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çapraz bağlayıcı olarak 0.25 ml etilenglikoldimetakrilat (EGDMA, Sigma) karışımın içerisine eklenerek yaklaşık 4 saat boyunca 60-70 °C'de karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen karışım 50 ml etanol içeren 250 ml'lik behere boşaltılarak çöktürüldü. Böylece oluşan çökelti süzüldü ve 70 °C'de 24 saat boyunca kurutulduktan sonra öğütüldü [11].

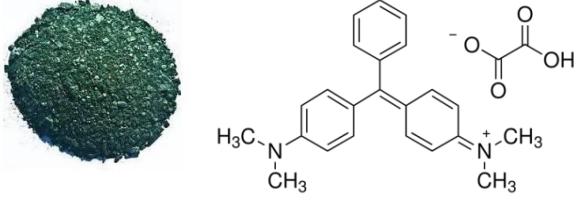
Sentezlenen β -SDB kompozitinin karakterizasyon işlemleri için ALPHA Bruker Spectrometer Platinum-ATR (ZnSe kristal) marka cihazı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile fonksiyonel grupları araştırıldı. Isısal analizlerin yapılması için de DSC250 TA (azot gazı, ısıtma hızı 10 dak⁻¹) marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DCS) cihazı kullanıldı.

Sigma-Aldrich marka toz halindeki malahit yeşili okzalal boya maddesinin öncelikle 1000 mg/lit'lik stok çözeltisi hazırlandı, daha sonra ise çeşitli başlangıç derişimlerin (100, 200, 300 mg/lit) elde edilmesinde de bu stok çözelti kullanıldı.

Giderim deneyleri beç yöntemiyle GFL 1083 çalkalamalı su banyosu cihazında hızı 140 rpm, sıcaklığı 25 °C ile pH:4 deneysel koşullarında yapıldı. Çalkalamalı su banyosundan 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 dak zaman aralıklarında alınan MY boya çözeltilerinin derişimleri PG T80+ model UV-Vis spektrofotometre cihazıyla 617 nm dalgaboyunda araştırıldı. Adsorplanan MY boya derişimleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$q = (C_0 - C_e)V / m$$

Burada q adsorplanan miktarı, C_0 başlangıç MY boya madde miktarı, C_e denge anında MY boya madde derişimi, m ise adsorbent miktarını göstermektedir.



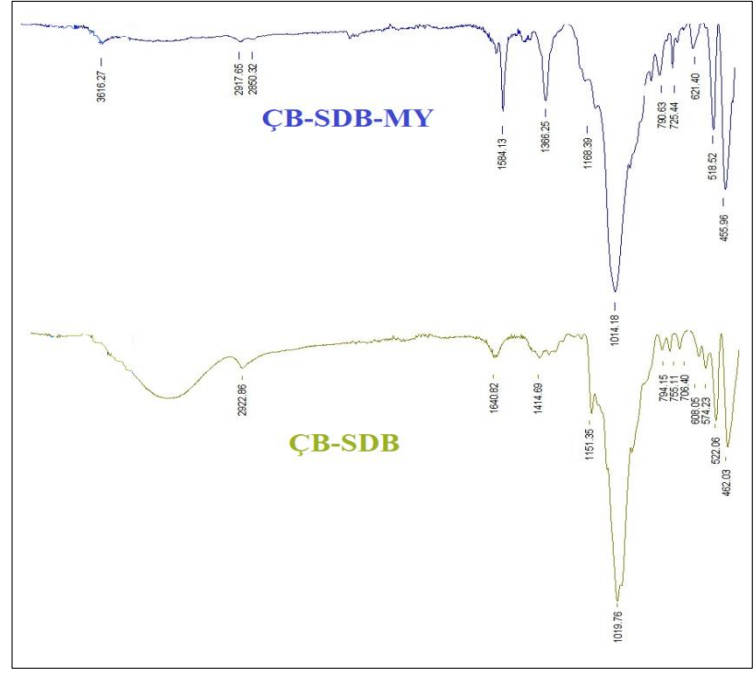
Şekil 1. Malahit yeşili

Bulgular ve tartışma

Karakterizasyon çalışmaları

FTIR analizleri

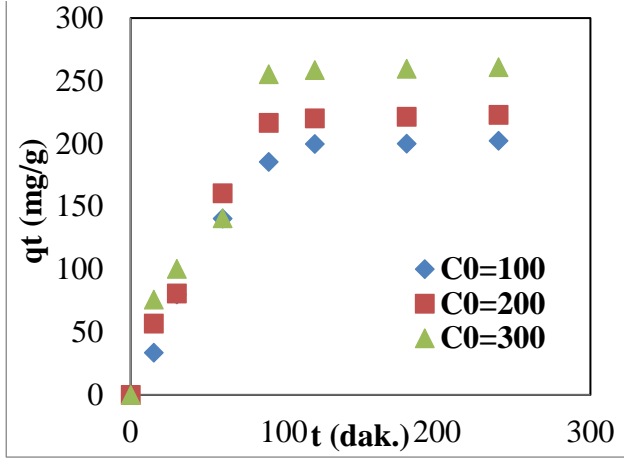
Şekil 2'de $\text{Ç}\beta\text{-SDB}$ kompozitinin MY adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir. $\text{Ç}\beta\text{-SDB}$ kompozitinin spektrumunda yer alan, $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik O-H titreşimine [12-14], 2922 cm^{-1} 'deki pik C-H gerilme titreşimine, 1640 cm^{-1} 'deki pik O-H eğilme titreşimine, 1151 cm^{-1} 'deki pik C-O titreşimine, 1019 cm^{-1} 'deki pik C-O-C (Si-O) kaynaşmasına, 794 cm^{-1} 'deki pik Si-O bağına, 522 cm^{-1} 'deki pik ise C-H bükülmesine aittir [15-17]. MY boya adsorpsiyon sonrası elde edilen spektruma bakıldığında ise, 2922 , 1151 , 1019 , 794 , 522 , cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla 2917 , 1168 , 1014 , 790 , 518 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Ayrıca, 1414 (C-O) cm^{-1} 'deki pikin kaybolduğu ve 1584 , 1366 , 725 cm^{-1} 'de MY boyasına ait olduğu düşünülen ve sırasıyla C=C, C-H, C-C bükülmesine ait yeni pikler oluştuğu gözlenmektedir [18]. Yeni oluşan, kaybolan ve kayan pikler malahit yeşili boya maddesinin kompozit üzerine adsorplandığının kanıtı olduğu düşünülmektedir.



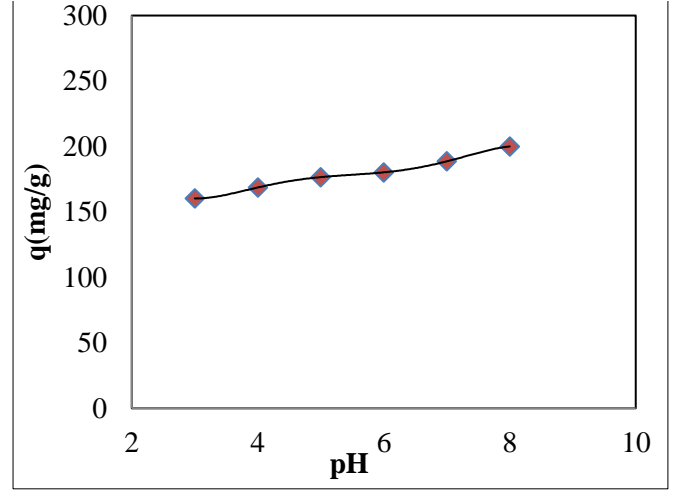
Şekil 2. $\text{Ç}\beta\text{-SDB}$ kompozitinin MY boyası adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Temas süresi ile başlangıç MY boya derişimi etkisi

Giderim çalışmalarında öncelikle MY boyanın $C_0 = 100$, 200 ve 300 mg/Lt olmak üzere 3 farklı derişimi hazırlanarak hem temas süresi hem de başlangıç derişiminin giderim kapasitesi üzerine etkisi $t = 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240$ ve 300 dak zaman aralığında incelendi. Sonuçlar Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 3'te de görüldüğü gibi, başlangıçta adsorpsiyon çok hızlı artmakta ($t = 0-90$ dak), daha sonra yavaşlamış, denge durumunda (120 dak) ise sabit kalmıştır [18]. MY boya derişimi 200 mg/Lt 'den 300 mg/Lt 'ye çıktığında giderim miktarı 180.22 mg/g ' dan 240.12 mg/g 'a arttığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 300 mg/Lt başlangıç derişiminde 240.12 mg/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. Temas süresi ile başlangıç MY boya madde derişimlerinin giderim üzerine etkisi



Şekil 4. pH'nın MY boya giderimine etkisi

pH etkisi

pH'nın MY boya maddesi giderimi üzerindeki etkisini incelemek için boya çözeltisinin başlangıç pH değerleri 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olarak ayarlandı ($C_0=100$ mg/Lt, $T=25$ °C, $r=140$ rpm). Şekil 4, farklı pH'ların giderim üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 4'e göre, boya giderimi pH 6'dan düşük olduğunda elverişsizdir. Bu durumda, sistemin pH'sı düştükçe (asidik ortam), negatif yüklü adsorbent alanların sayısı azalmış ve pozitif yüklü yüzey alanlarının sayısı artmış böylece elektrostatik itme nedeniyle pozitif yüklü boya katyonlarının adsorpsiyonunu desteklememiştir. Bununla beraber, asidik pH'da MY boya gideriminin daha düşük olması, kompozit yüzeyindeki bölgeler için boya katyonlarıyla rekabet eden aşırı H^+ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır [19]. pH 8'de ise maksimum giderim sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesi pH arttıkça artmıştır. pH 5'ten sonra ise çok az artmış olmasından dolayı deneylerin geri kalanında pH ayarlaması gerekmemiştir. Böylece renk giderimi boya moleküllerinin yapısal değişikliklerinden etkileniyor denilebilir. Changzu ve vd. [20] yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Kinetik çalışmalar

MY boya maddesinin Çβ-SDB kompoziti üzerine giderimi kinetik olarak $C_0=100$, 200 ve 300 mg/Lt'de incelendi. Bu amaçla kinetik veriler için hız sabitlerini ve diğer parametreleri hesaplamak için psödo-birinci-mertebe ile psödo-ikinci-mertebe kinetik modelleri kullanıldı. Psödo-birinci-mertebe kinetik modeline ait lineer denklem aşağıda gösterilmiştir [4].

$$\log(qd - qt) = \log qd - k_1 t / 2.302$$

Burada k_1 (dak⁻¹) psödo-birinci-mertebe hız sabitini, qd (mg/gr) denge anında, qt ise t anında gr başına adsorplanan MY boya madde miktarını, t (dak.) zamanı göstermektedir.

Bu model için düz bir çizgi elde etmek için, $\ln(qd - qt)$ 'e karşı t grafiği çizilir, böylece elde edilen düz çizgi denklemdeki eğim ve kesişmesinden k_1 ve qd hesaplanmaktadır (Şekil 5a).

Psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline ait lineer denklem aşağıda verilmiştir [21].

$$t/qt = 1/k_2 qd^2 + t/qd$$

Burada k_2 (gr/moldak) psödo-ikinci-mertebe hız sabitini göstermektedir.

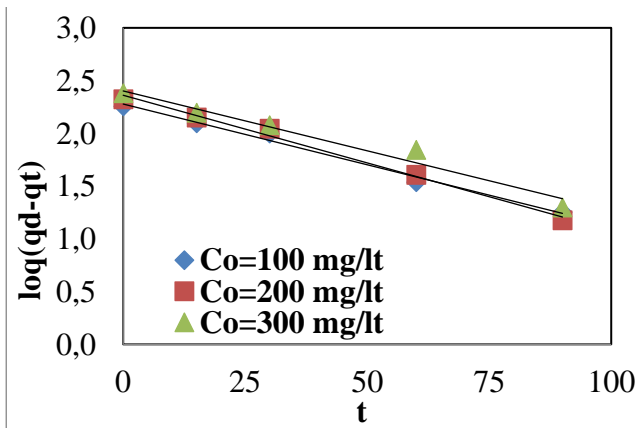
t/qt 'ye karşı t düz çizgi grafiğinin eğimi ve kesişmesinden k_2 ve qd değeri hesaplanmaktadır (Şekil 5b).

Tablo 1. Psödo-birinci ve psödo-ikinci-mertebe kinetik modellerine ait veriler

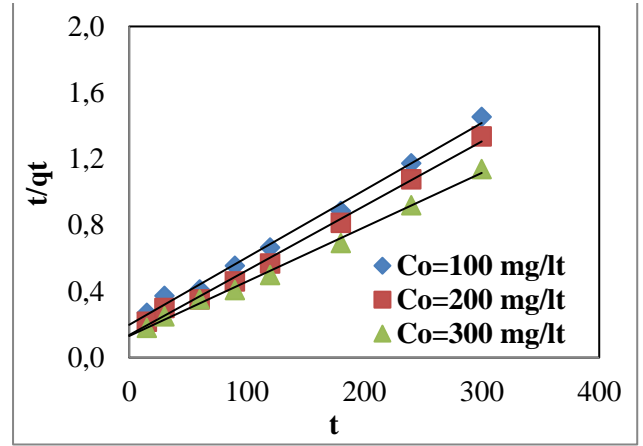
Co (mg/lt)	Psödo-birinci-mertebe				Psödo-ikinci-mertebe		
	qden. (mg/gr)	qhes. (mg/gr)	k1 (1/dak)	R ²	qhes. (mg/gr)	k2 (g/mgdak)	R ²
100	65.50	58.98	0.0230	0.9820	72.46	3.7051	0.9931
200	53.90	42.97	0.0200	0.9757	58.82	3.2819	0.9941
300	46.45	34.47	0.0150	0.9364	51.55	2.3524	0.9896

Kinetik veriler farklı MY boya derişimlerinde (Co=100, 200 ve 300 mg/lt) değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 1' de gösterilmiştir.

Korelasyon katsayılarına (R²) bakıldığında, bu değerlerin psödo-ikinci-mertebe kinetik modelinde, pseudo-birinci-mertebe modeline göre 1'e daha yakın olduğu (R²>0.99), ayrıca teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (qteo.) de deneysel adsorpsiyon kapasite verilerine (qden.) daha yakın olmasıyla Çβ-SDB kompozitinin MY boya maddesi gideriminde psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1) [1]. Psödo-ikinci-mertebe MY boyasının Çβ-SDB kompoziti üzerine gideriminde kemi-sorpsiyon mekanizmasının belirleyici olduğunu göstermektedir [22]. Benzer çalışmalar yapan Saeed [23] ve Yildirim [23] da yaptıkları hesaplamalardan boyar madde giderimlerinin psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uygun olduğunu tespit etmişlerdir.



(a)



(b)

Şekil 5. (a) Psödo-birinci-mertebe (b) Psödo-ikinci-mertebe kinetik modeli

Tablo 2' de literatürde farklı adsorbanların MY adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Tablo 2' ye göre, çalışmamızda kullanılan kompozit maddenin adsorpsiyon kapasitesi literatür değerleriyle kıyaslandığında, sonuçların oldukça iyi olduğu ve böylece boya madde giderim çalışmalarında Çβ-SDB kompozitinin uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 2. MY boyasının farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Kompozit	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Pirinç samanından elde edilen kömür	148.70	[25]
Siklodektrin-bazlı adsorbent	91.00	[26]
Aktif karbon (lignit)	200.00	[27]
Çitosan boncuk	93.50	[28]
Aktif karbon/CoFe ₂ O ₄ kompozitleri	89.29	[29]
Çβ-SDB kompoziti	240.12	Bu çalışma

Sonuçlar

Bu çalışmada MY boya maddesi gideriminde kullanılmak üzere Çβ-SDB kompoziti sentezlenmiş ve FTIR, DSC ile karakterize edildi. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi Co=300 mg/lt ve 120 dak.'da 240.12 mg/gr olarak tespit edildi. pH arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmakta en uygun pH da 8 olarak bulundu. Kinetik çalışmalarda yapılan hesaplamalar ve korelasyon katsayılarının büyüklüklerine bakılarak ($R^2 > 0.99$), adsorpsiyon mekanizmasının psödo-ikinci-mertebe modeline uygun ve kimyasal adsorpsiyon özelliği gösterdiği rapor edildi.

Kaynaklar

- [1] Baran, F., Duz, Z., Uzan, S., Dolak, İ., Celik, S., Kilinc E., (2018). Removal of Hg(II) from Aqueous Solution by Bacillus subtilis ATCC 6051 (B1). *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, **8**, 4, 1-7.
- [2] Hanafy, H., Sellaoui, L., Thue, P. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Alharbi, T., Belmabrouk, H., Bonilla-Petriciolet, A., Lamin A. B., (2019, online). Statistical physics modeling and interpretation of the adsorption of dycemazol black B on natural and carbonized biomasses. *Journal of Molecular Liquids*, **xxx**, xxx.

- [3] Jawad, A. H., Mubarak, N. S. A., Abdulhameed A. S., (2019, online). Tunable Schiff's base-cross-linked chitosan composite for the removal of reactive red 120 dye: Adsorption and mechanism study. *International Journal of Biological Macromolecules*, **xxx** (xxxx) xxx.
- [4] Baran, M. F., Duz, Z., (2019). Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Bacillus licheniformis isolated from Tigris river with a comparative study. *International Journal of Latest Engineering and Management Research*, **4**, 5, 108-121.
- [5] Gamoudi, S., Srasra E., (2019). Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure*, **1193**, 522-531.
- [6] Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darragi, F., (2012). Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **403**, 69-78.
- [7] Onursal, N., Rıza, A., Kul, Yavuz, Ö., (2019). Pb(II) iyonlarının aktive edilmiş karışık tipteki kil ile sudan uzaklaştırılması,

- izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin incelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics-Engineering Natural & Medical Sciences*, **7**, 12-30.
- [8] Onursal, N., Kul, A. R., Baran, M. F., (2019). Cu(II) iyonlarının aktive edilmiş karışık tipteki kil ile sudan uzaklaştırılması, izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin incelenmesi. *Journal of Mathematics-Engineering Natural & Medical Sciences*, **63**, 69-91.
- [9] Ling Y., Klemes, M.J., Xiao, L., Alsbaiee, A., Dichtel, W.R., Helbling, D.E., (2017). Benchmarking micropollutant removal by activated carbon and porous beta-cyclodextrin polymers under environmentally relevant scenarios. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 7590–7598.
- [10] Xiao, L., Ling, Y., Alsbaiee, A., Li C., Helbling, D.E., Dichtel, W.R., (2017). Beta-cyclodextrin polymer network sequesters perfluorooctanoic acid at environmentally relevant concentrations. *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7689–7692.
- [11] Tcheumi H.L., Tassontio V.N., Tonle I.K., Ngameni E., (2019). Surface functionalization of smectite-type clay by facile polymerization of β -cyclodextrin using citric acid cross linker: Application as sensing material for the electrochemical determination of paraquat. *Applied Clay Science*, **173**, 97–106.
- [12] Baran, M. F., Saydut, A., Umaz, A., (2019). Gümüş nanomalzeme sentezi ve antimikrobiyal uygulamaları. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, **10**, 689-695.
- [13] Baran, M. F., Saydut, A., (2019). Altın nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, **10**, 1033-1040.
- [14] Baran, M. F., Acay, H., Keskin, C., Aygün, H., Yıldırım, A., (2019). Çörek otu bitkisi (*nigella sativa* l.) özütü kullanılarak TiO₂ NP'lerin sentezi ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, **7**, 69-75.
- [15] Chen, L.F., Shen, Q, Shen, J.-P., Shi, D.T., Chen, T., Yu H.R., (2012). Studies and comparison of the liquid adsorption and surface properties of α , β and δ -cyclodextrins by FTIR and capillary rise method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **411**, 69–73.
- [16] Jiang, H.L., Xu, M.Y., Xie, Z.W., Hai, W., Xie, X. L., He, F.A., (2019, online). Selective adsorption of anionic dyes from aqueous solution by a novel β -cyclodextrin-based polymer. *Journal of Molecular Structure*, **xxx**, xxx .
- [17] Pentrák, M., Hronský, V., Pálková, H., Uhlík, P., Komade, P., Madejová, J., (2018). Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. *Applied Clay Science*, **163**, 204–213.
- [18] Sharma, G., Bhogal, S., Gupta, V.K., Agarwal, S., Kumar, A., Pathania, D., Mola, G.T., Florian, J., (2019) Stadle. Algal biochar reinforced trimetallic nanocomposite as adsorptional/photocatalyst for remediation of malachite green from aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, **275**, 499–509.
- [19] Dahri, M.K., Kooh, M. R. R., Linda, B.L.L, (2015). Application of Casuarina equisetif olianneedle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria University Journal*, **54**, 1253-63.

- [20] Chanzu, H.A., Onyari, J.M., Shiundu, P.M., (2019). Brewers'spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and malachiteGreen dyes: Batch and continuousflow systems. *Journal of Hazardous Materials*, **380**, 1208972.
- [21] Baran M. F., Duz, M. Z., (2019). Removal of cadmium (II) in the aqueous solutions by biosorption of *Bacillus licheniformis* isolated from soil in the area of Tigris River. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **6**, 96-103.
- [22] Saeed, M., Munir, M., Nafees, M., Shah, S. S. A., Ullah, H., Waseem, A., (2020). Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, **291**, 109697.
- [23] Rajabi, M., Mahanpoor, K., Moradi, O., (2019). Preparation of PMMA/GO and PMMA /GO-Fe₃O₄ nanocomposites or malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *Composites Part B*, **167**, 544–555.
- [24] Yildirim, A., Bulut, Y., (2019, online). Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinkedchitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios. *Environmental Technology & Innovation*, **xxx**, xxx.
- [25] Hameed B.H., El-Khaiary M.I., (2008). Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *J. Hazard. Mater.*, **153**, 701-708.
- [26] Crini G., Peindy H., Gimbert F., Robert C., (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.*, **53**, 97-110.
- [27] Onal Y., Akmil-Basar C., Sarici-Ozdemir C., (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **146**, 194-203.
- [28] Bekci Z., Ozveri C., Seki Y., Yurdakoc K., (2008). Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 254-261.
- [29] Ai L., Huang H., Chen Z., Wei X., Jiang J., (2010). Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 243–249.