



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 12.12.2023
Kabul Tarihi : 10.01.2024

Received Date : 12.12.2023
Accepted Date : 10.01.2024

SENTEZLENEN METAL OKSİT NANOKOMPOZİT YARDIMIYLA SUCUL ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF AZO BOYA GİDERİMİ

REACTIVE AZO DYE REMOVAL FROM AQUATIC SOLUTIONS USING SYNTHESIZED METAL OXIDE NANOCOMPOSITE

İlknur ŞENTÜRK¹ (ORCID: 0000-0002-8217-2281)

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: İlknur ŞENTÜRK, ilknursenturk@cumhuriyet.edu.tr

ÖZET

Bu çalışma, kesikli adsorpsiyon prosesi ile Reaktif Orange 16 boyasının (RO 16) adsorpsiyonu için manyetik nanokompozit materyal olarak $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ 'nin kullanılma olasılığını araştırmaktadır. Adsorban dozajının, temas süresinin, boya başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın RO 16 giderim performansı üzerindeki etkilerini araştırmak için kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Sentezlenen $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ nanokompozitin yüzey özellikleri ve elementel analizi için SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Denge izoterm verileri, 40°C'de 38,61 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir modeli kullanılarak en iyi şekilde ilişkilendirilmiştir. Sözde ikinci dereceden model adsorpsiyon kinetiğini iyi bir şekilde temsil etmiş ve kemisorpsiyonu takip etmiştir. Hazırlanan $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$, reaktif boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilir etkili bir adsorbent adaydır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Reaktif Orange 16, kompozit materyal, manyetik nanopartikül, $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$

ABSTRACT

This work investigates the possibility of utilizing $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ as magnetic nanocomposite materials for the adsorption of reactive orange 16 dye (RO 16) through batch adsorption processing. A batch system was used to investigate the effects of adsorbent dosage, contact time, dye initial concentration, and temperature on the removal performance of RO 16. SEM and EDS analyses were performed for surface properties and elemental analysis of the synthesized $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ nanocomposite. The equilibrium isotherm data were best correlated using the Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 38.61 mg/g at 40°C. The pseudo-second-order model well represented the adsorption kinetics and followed chemisorption. The prepared $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ is an effective adsorbent candidate for the removal of reactive dyes from wastewater.

Keywords: Adsorption, Reactive Orange 16, composite material, magnetic nanoparticle, $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$

GİRİŞ

Boya bazlı çevresel kirleticiler sucül organizma ve ürünlere ciddi zararlar vermektedir. Ayrıca boyalar insan sağlığını da etkilediği için alerji, cilt hastalıkları, kanser ve genetik mutasyonlara sebep olmaktadır. Bu nedenle sucül ortamlardan uzaklaştırılması oldukça önemlidir (Yıldırım, 2021). Farklı boya gruplarından birisi olan Reaktif azo boyalar selüloz materyali boyamak için kullanılır ve geniş renk aralığına sahiptir. Değerlendirmelere göre boyama endüstrisinde kullanılan boyaların yaklaşık %30'u reaktif boyadır (Ravindiran vd., 2022). Reaktif boyalar ile ilgili esas problem yüksek pH, tuz konsantrasyonu, ışığa direnç, stabilite vb. temel özellikleri nedeniyle tipik atıksu arıtma prosesleri aracılığı ile hızlıca giderilememesidir. Çevreye azo bileşiklerin salınımı tehlikelidir. Bu tehlikelilik durumu sadece onların renginden dolayı değildir aynı zamanda onların degradasyon ürünlerinin yaşam için toksik ve mutajenik olmasındandır (Obulapuram vd., 2021; Yıldırım, 2021). Bu yüzden alıcı sulara, nehirlere ve diğer su yapılarına deşarjdan önce atıksu akımlarından azo boyaları gidermek oldukça önemlidir.

Membran filtrasyon, iyon değiştirme, sedimantasyon, elektrokoagülasyon, ters osmoz ve fitoremediasyon çok sıklıkla kullanılan arıtım metotlarından bazılarıdır (Ravindiran vd., 2022). Fakat bu arıtım seçeneklerinin en büyük dezavantajı arıtım maliyeti ve gerekli olan zamandır. Koagülasyon, çöktürme, flokülasyon gibi geleneksel yaklaşımlar da seyreltik çözeltilerden boyaların çoğunu gidermede kesinlikle verimsizdir. Adsorpsiyonla arıtma tekstil endüstrisinden üretilen atıksuyun renksizleştirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Diğer tekniklere göre üstünlükleri daha önce defalarca yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Şentürk, 2023; Şentürk & Alzein, 2020a, 2020b; Şentürk & Yıldız, 2020). Maliyet, özgünlük, kolaylık, işletme basitliği, yüksek konsantrasyonlarda bile boyalı atıksuyu arıtma yeteneği bu teknik ile ilgili avantajdır. Bu amaçla kullanılan adsorbentlerin en bilineni aktif karbondur ancak hala çok pahalı olmasından ötürü farklı alternatifler araştırılmaktadır (Obulapuram vd., 2021).

Son zamanlarda çevresel kirleticilerin giderimi amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal ya da metal oksit nanomateriyaller çok sık tercih edilmektedir. Bu amaçla kullanılan metal oksitlerden birisi olan çinko oksit (ZnO) nanopartiküller, düşük maliyetle büyük ölçekte kolaylıkla üretilerek pek çok alanda uygulanabilir (F. Zhang vd., 2016). ZnO, çevre dostu olması ve sahip olduğu yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle gelecek vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır. Literatürde, boyaların metal oksitler, özellikle de ZnO nanopartiküller tarafından foto-bozunması üzerine çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir (Kansal vd., 2013; Mousavi vd., 2015). Ancak boya giderimi için adsorbent olarak ZnO nanopartikülleri üzerine çok az çalışma mevcuttur (Kataria & Garg, 2017). Diğer bir metal oksit olan titanyum dioksit (TiO₂) kararlı, düşük maliyetli, çevreye dost toksik olmayan bir malzemedir ancak sucül çözeltilerden ayırmak zordur (Canbaz vd., 2019a; Keklikcioğlu Çakmak & Topal Canbaz, 2020). Bu nedenle TiO₂'in verimliliğini artırmak için farklı metal oksitlerle bağlanması gerekir. Bu amaçla tercih edilen metal oksitlerden birisi de demir (II, III) oksittir (Fe₃O₄). Fe₃O₄ nanopartiküller sahip olduğu eşsiz manyetik özelliği sayesinde sudan kolaylıkla ayrıştırılabilir (Fauzian vd., 2016; Taufik & Saleh, 2017). Fe₃O₄ nanopartiküller, basit üretim teknikleri, kararlı özellikleri, düşük toksisiteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle manyetik bir bileşen olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Fang vd., 2021). ZnO ve TiO₂ nanopartiküller (NPs) çok kolay bir şekilde Fe₃O₄ üzerine yüklenebilmektedir (Nemati vd., 2017). Bu bilgilerden yola çıkarak Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ kompozit nanoyapılı adsorbent sentezlenmiştir.

Bu çalışma için seçilen Reaktif Orange 16 (RO 16) biodegrade olmayan, anyonik, sülfonatlı ve reaktif azo boyadır. RO 16 boyanın gideriminde sentezlenen Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ kompozit nanopartikülün adsorpsiyon davranışını incelemek için bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında adsorpsiyon üzerine etkili olduğu bilinen adsorbent dozu, temas süresi, kirletici konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenerek deneylerden elde edilen sonuçlar kinetik ve izoterm modeller yardımıyla irdelenerek adsorpsiyon mekanizması araştırılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Adsorbent

Adsorbent sentezi için birkaç aşamalı yol takip edilmiştir. Bu aşamaların her biri aşağıda açıklanmıştır.

Birinci aşama: 0.2 mol/L FeCl₃.6H₂O ve 0.1 mol/L FeSO₄.7H₂O 100 mL deiyonize su içerisinde ayrı ayrı hazırlandı. Ardından iki çözelti ayrı bir beherde birleştirilerek 200 mL'lik karışım 15 dakika boyunca 50°C'de karıştırıldı. Ardından pH 10-11 ayarlamak için %25'lik NH₄OH çözeltisinden karışıma damla damla eklendi. Bu işlemin

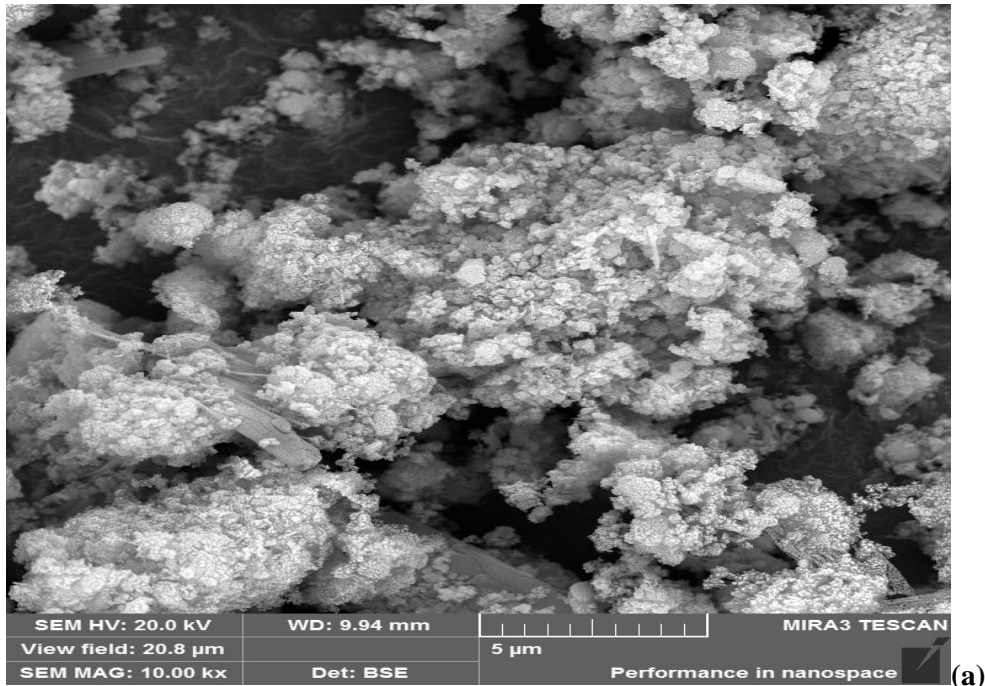
ardından 2 saat 80°C'de karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda oluşan siyah çökelti oda ısısında karıştırmadan çökmesi için bekletildi. Oluşan çökelti mıknaatısla ayrıldıktan sonra fazla NH₄OH'ın uzaklaştırılması için yıkama suyu pH'ı nötr olana kadar saf su ile yıkandı. En sonunda elde edilen manyetik Fe₃O₄ nanopartikülleri 60°C'de gece boyunca kurutularak kullanıma hazır hale getirildi (Zhang vd., 2014).

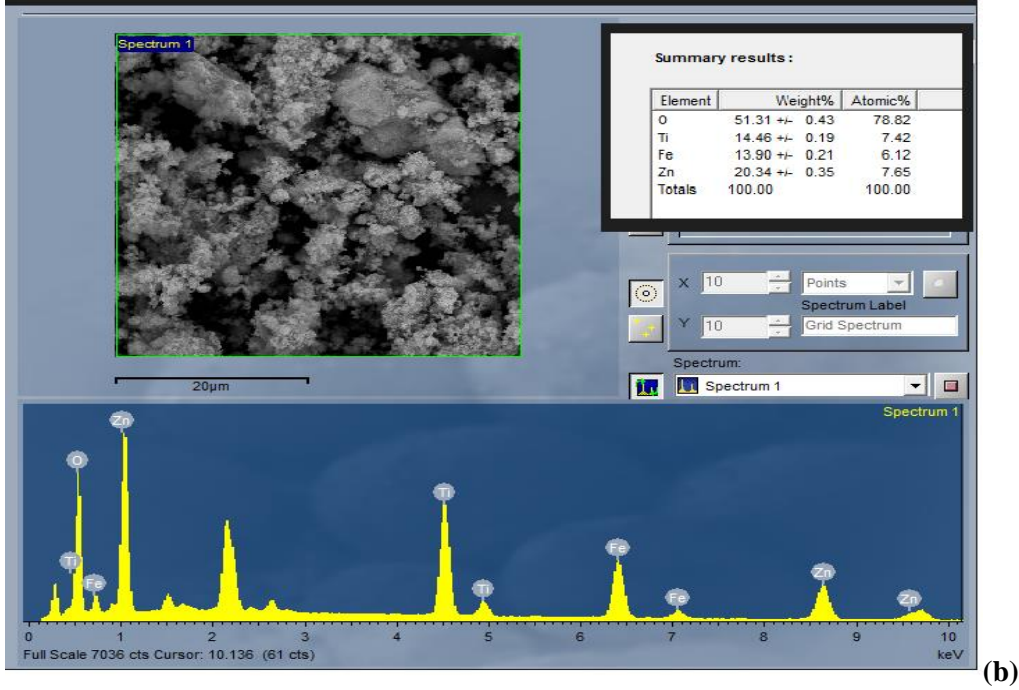
İkinci aşama: 11 g Zn(CH₃COO)₂ 100 mL saf su içinde çözüldü. Ardından ağzı kapalı cam şişe içine yerleştirilen çözeltiye kapak üzerinde açılan küçük bir delikten 2 M NaOH çözelti pH'ı 12 olacak şekilde damla damla ilave edilerek 2 saat boyunca karıştırıldı. İyi bir karışım ve çözünme sağlayabilmek için tüm işlemler 70-80°C'de yapıldı. İşlem sonunda oluşan çökelti safsızlıkların giderilmesi için su ile birkaç kez yıkandı ve santrifüjlendi. En son aşamada oluşan ZnO nanopartiküller etüvde 60°C'de 12 saat boyunca kurutularak kullanıma hazır hale getirildi (Canbaz, Açıkel, & Açıkel, 2023; Topal Canbaz, Açıkel, & Sağ Açıkel, 2022).

Üçüncü aşama: 5 mL Titanium (IV) butoxide (TBT), 40 mL ethanol ve 5 mL iso-propanol manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından deiyonize su ile karışım 100 mL'ye tamamlandı ve beyaz bir çökelti hazırlamak için 2 g cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) çözeltiye eklendi. Karışım 4 saat 80°C'de tutuldu. Karışımındaki fazla su, su banyosu içinde sabit karıştırma altında buharlaştırmayla giderildi. Bu aşamada sentezlenen materyal 12 saat 110°C'de kurutuldu. İşlem sonunda TiO₂ NP elde edildi (Canbaz, Çakmak, Eroğlu, & Açıkel, 2019).

Dördüncü aşama: Sol-gel metodu ile sentezlenen Fe₃O₄, ZnO ve TiO₂ nanopartiküller sırasıyla 1:2:1 ağırlık oranında tartılarak cam şişeye alındı ve üzerine 20 mL ethanol eklenerek ağzı kapalı bir şekilde 40°C'de 9 saat boyunca karıştırıldı. Karışımın ardından süzülüp saf su ile birkaç kez yıkanan partiküller 50°C'de kurutulduktan sonra tam kristalizasyon için 2 saat 500°C'de kül fırınında kalsine edildi (Winatapura, Dewi, Wardiyati, & Fisli, 2015). Elde edilen Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ kompozit nanopartikül adsorbent olarak çalışmalarda kullanıldı.

Çalışmalarda kullanılacak Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ nanopartikülün yüzey özelliklerini belirlemek için SEM görüntüleme ve EDS element analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 1a-b). Şekil 1(a)'da görüldüğü gibi Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NP düzenli, poroz ve tam karışmış bir yüzey yapısına sahiptir. Gözlemlenen yüzey yapısı adsorbent olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Şekil 1(b)'de verilen EDS analiz sonuçlarından NP içerisindeki Fe, Zn ve Ti elementleri ve kompozit içerisindeki % ağırlık oranları görülmektedir. SEM-EDS sonuçları kompozit nanoyapılı adsorbentin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



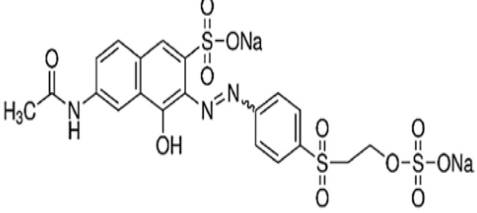


Şekil 1. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NP için a. SEM b. EDS Analiz Sonuçları

Adsorbat

Reaktif orange 16 (RO 16) farklı boyalar arasında en çok üretilen ve kullanılan reaktif azo boyalardan biridir. Stok boya çözeltisi 1 g boyanın tartılarak 1 litre safsu içinde çözülmesiyle hazırlandıktan sonra istenilen konsantrasyona buradan seyreltmeler yapılarak deneylerde kullanılmıştır. Tablo 1’de RO 16 boyanın yapısı ve karakteristikleri verilmiştir.

Tablo 1. RO 16 Boyanın Yapısı ve Karakteristiği (Marrakchi, Ahmed, Khanday, Asif, & Hameed, 2017)

Yapı	Kimyasal formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	λ_{max} (nm)
	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃	617,54	492

Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ nanopartikülün sulu çözeltilerden RO 16 boya maddesi gideriminde temas süresi, adsorbent miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çalışma için gerekli uygun pH aralığını belirlemek için pH_{pzc} değeri belirlenmiştir.

Adsorpsiyon denemeleri 125 mg/L sentetik boya çözeltisi ile 30°C sıcaklık ve 125 rpm karıştırma hızında çalışan orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çözelti içindeki adsorbent maddenin ayrımı için 4000 rpm’de 5 dakika santrifüjleme işlemi yapılmış, ardından süzöntü 492 nm maksimum dalga boyunda spektrofotometrik olarak analiz edilerek artılmadan kalan RO 16 miktarı belirlenmiştir. Bunun için çalışma öncesi elde edilen kalibrasyon doğru denkleminde ($y=0,0291x-0,0287$ $R^2=0,9997$) yararlanılarak deney sonrası okunan absorban değerlerinin

konsantrasyon eşdeğerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verimi ve gram adsorbent başına adsorbe edilen RO 16 boyar madde miktarı sırasıyla Eşitlik (1) ve (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Verim (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Burada, C_i başlangıç RO 16 konsantrasyonu (mg/L), C_t t süresinde okunan RO 16 konsantrasyonu, m adsorbent miktarı (g), V Çözelti hacmi (L) ve q ise adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan RO 16 miktarıdır (mg/g).

Adsorpsiyon Kinetik ve İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon sistemi için ideal çalışma koşullarını seçmek, adsorbent malzemenin davranışını ve adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasını anlamak için adsorpsiyon kinetikleri araştırılmaktadır. Denge de adsorbent yüzeyi üzerine adsorbe olan boyanın miktarı ve dengede sıvı içinde çözünen boyanın konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbentin yüzey mekanizması adsorpsiyon izotermi ile tanımlanır. Endüstriyel ölçekli adsorpsiyon prosesi tasarlayıp kurmak için gerekli bilgi izotermilerden sağlanmaktadır. Bu amaçla farklı kinetik ve izoterm modelleri deney sonuçlarına uyarlanmıştır. Reaktif Orange 16 boyar maddesinin adsorpsiyonunu araştırmak için bilinen kinetik modellerden birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (pseudo first-order reaction), ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (pseudo second-order reaction), partikülüçi difüzyon modeli (intra-particle diffusion) ve Elovich modelleri ile Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır.

Kinetik Modeller

Birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Eşitlik 3), sıvı safhadan uzaklaştırılmak istenen kirleticinin adsorpsiyonunu tanımlamak için en yaygın olarak kullanılan hız eşitliklerinden biridir (Farouq & Yousef, 2015). Modele göre adsorban üzerindeki adsorplama bölgelerinin doluluk oranı ile boş sorpsiyon bölgelerinin sayısı arasında orantı olduğu kabul edilmektedir.

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

Sözde ikinci dereceden kinetik modelde (Eşitlik 4), hız sınırlayıcı aşama, adsorbent ve boya molekülleri arasında elektron alışverişi veya paylaşımı da dahil olmak üzere kimyasal adsorpsiyonu içeren yüzey adsorpsiyonudur.

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

Weber & Morris, (1963) tarafından ileri sürülen partikülüçi difüzyon modeli (Eşitlik 5) adsorpsiyon prosesinde hız sınırlayıcı prosesi araştırmak için kullanılır. Modele göre elde edilen doğru denklemi sıfırdan geçer ve düz bir çizgi oluşturursa içsel difüzyon hız kontrol prosesini tek başına kontrol eder. Fakat eğri multiliner ya da sıfır noktasından geçmiyorsa birçok difüzyon mekanizması adsorpsiyon prosesini kontrol edebilir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (5)$$

Elovich kinetik model (Eşitlik 6), katı sistemler ve heterojen yüzeyler üzerine gazların kemisorpsiyonu için kullanılmıştır ve sucul çözümlerden kirleticilerin giderim çalışmasında da uygulamaları vardır. Modele göre katı yüzey heterojen enerjiye sahiptir ancak adsorpsiyon için herhangi bir mekanizma önermemektedir (Edet & Ifelebuegu, 2020).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

3-6 nolu eşitliklerde geçen,

q_t : t anında adsorbe olan boya konsantrasyonu (mg/g),

q_e : Denge anında adsorbe olan boya konsantrasyonu (mg/g),
 k_1 : Birinci derece hız sabiti (1/min),
 k_2 : İkinci derece hız sabiti (g/mg min),
 K_{id} : Partikülüçi hız sabiti (mg/g min^{1/2}),
 C : Film tabaka kalınlığı,
 α : Adsorpsiyon hız sabiti (mg/g min),
 β : Desorpsiyon hız sabitidir (g/mg).

İzoterm Modeller

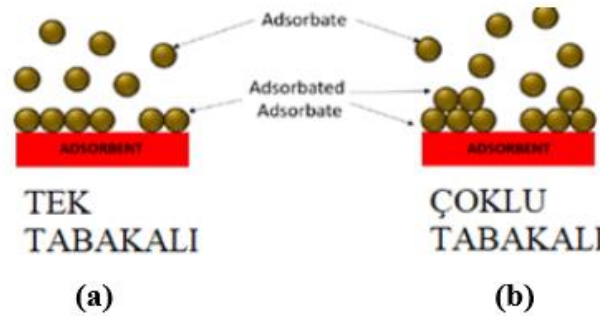
Langmuir izotermi (Eşitlik 7), adsorbent yüzeyindeki bir nokta bir kez dolduğunda o noktada daha fazla sorpsiyon gerçekleşmediğini savunan homojen yüzeylerde katı ve sıvı arasındaki denge dağılımını belirlemek için kullanılan teorik tek katmanlı kimyasal adsorpsiyon modelidir (Şekil 2(a)) (Langmuir, 1918). Langmuir eşitliğinin boyutsuz bir sabiti olan ayırma faktörü (R_L) izotermi hakkında fikir edinmek için hesaplanır (Eşitlik 8).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (8)$$

Freundlich izotermi (Eşitlik 9), heterojen yüzeye sahip adsorbantın her molekülünün farklı adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğunu ve böylece adsorbant yüzeyinde adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşime izin veren çok katmanlı bir yapı oluştuğu varsayımına dayanmaktadır. Çoklu tabaka oluşturan adsorbe moleküller arasındaki etkileşim, bağların güçlü olmadığını varsayar. Şekil 2(b) adsorpsiyonda çok katmanlı oluşumu göstermektedir (Ragadhita & Nandiyanto, 2022).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (9)$$



Şekil 2. Tek Tabaka ve Çok Tabaka Oluşumunun Gösterimi **a.** Langmuir, **b.** Freundlich izotermi (Ragadhita & Nandiyanto, 2022)

Temkin izoterm modeli (Eşitlik 10), adsorpsiyon ısısının artan adsorbant yüzeyi ile ters orantılı olduğu ve adsorpsiyonun maksimum bağlanma enerjisine kadar enerji dağılımının düzgün bir şekilde olduğunu varsaymaktadır (Balarak & McKay, 2021). Bu modele göre, adsorbantın yüzeyi arttıkça, tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı (ΔH , sıcaklığın bir fonksiyonu) logaritmik olarak değil lineer olarak azalır (Edet & Ifelebuegu, 2020).

$$q_e = B \ln(A C_e) \quad (10)$$

Dubinin–Radushkevich modeli (D-R) (Eşitlik 11), adsorbentın gözenek yapısının adsorpsiyon prosesine etkisini incelemektedir. Genellikle heterojen bir yüzey üzerinde Gauss enerji dağılımı ve adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır. D-R izoterm modeli, homojen bir yüzeyi veya sabit adsorpsiyon potansiyelini dikkate almadığı

için Langmuir izoterminden daha üstündür (Hu & Zhang, 2019). Adsorbentler için adsorpsiyon denge ilişkisi adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) kullanılarak sıcaklıktan bağımsız olarak ifade edilir (Eşitlik 12).

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \epsilon^2 \quad (11)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

Adsorbat molekülde adsorpsiyon serbest enerjisi (E = kJ/mol) Eşitlik 13 ile hesaplanır.

Eşitliklerde geçen,

q_e : Denge anında birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g),

K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (L/mg),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_e : Denge anından sonra çözeltideki kirletici konsantrasyonu (mg/L),

K_F : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$),

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabit,

B : Adsorpsiyon ısı sabiti ve $B = RT/b$ ile ifade edilir.

b : Adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol), T : Mutlak sıcaklık (K), R : Gaz sabiti (8.314 J/molK),

A : Temkin denge sabiti (L/g),

q_s : Teorik izoterm doygunluk kapasitesi (mg/g),

β : D-R izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)

ϵ : Polanyi potansiyelidir.

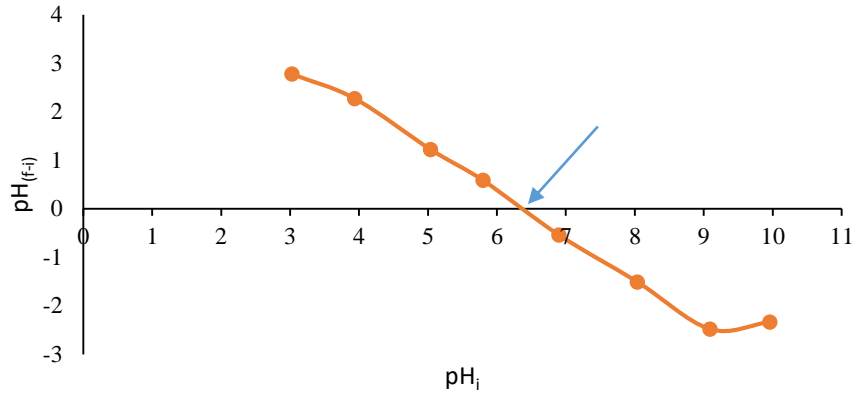
BULGULAR VE TARTIŞMA

pH Etkisi

pH ve pH_{pzc} değerleri adsorpsiyon çalışmalarında oldukça önemlidir. Çözeltinin pH değeri, adsorbent materyal ve boyanın yüzey yükünü etkiler. Sıfır yük noktası (pH_{pzc}), adsorbentlerin yüzey yükünü gösterir ve yüzeyin net yükünün sıfır olduğu pH değeridir. pH_{pzc} , adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için kullanılan bir kavramdır. Bu nedenle pH_{pzc} çalışması yapılmasının daha uygun olduğuna karar verilmiş ve Sadaf & Bhatti, (2014)'e göre pH_{pzc} değeri belirlenmiştir.

pH değeri sıfır yük noktasını aştığında yani $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda net bir negatif ya da anyonik yük adsorbent yüzeyini kaplar. Bu durumda yüzey, kation değişim reaksiyonuna göre pozitif yükleri çeker. Fakat pH değeri sıfır yük noktasının altında kalıyorsa yani $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ise yüzey pozitif yüke sahip olacağından anyon değişim reaksiyonuna göre anyonları yani negatif yükleri yüzeyine çeker. Adsorbent yüzeyi ve yüzeye tutulması istenen adsorbent molekülleri arasındaki etkileşim aslında tamamen kullanılan adsorbent pH_{pzc} değerine bağlıdır. pH_{pzc} değeri Şekil 3'de verilen grafikte eğrinin x eksenini kesim noktası okunarak belirlenmiştir. Bu değer sucul çözülden RO 16 giderimi için optimum pH değeri aralığını vermektedir.

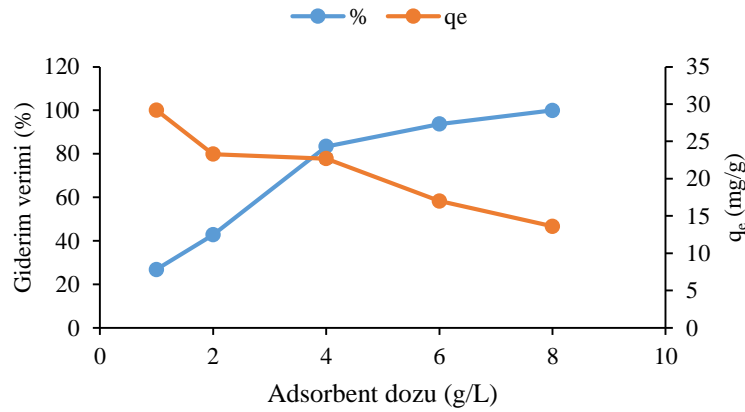
Bu çalışma için seçilen boya çözeltisinin doğal pH değeri 6,03'dür. RO 16 sucul çözelti içinde negatif yükler taşıdığından etkili bir boya giderimi için adsorbent pozitif yüzey yüküne sahip olmalıdır (Calvete vd., 2010). Adsorbent pH_{pzc} değeri (pH_{pzc}) 6,4 olarak bulunmuştur yani çözelti pH değeri ($6,03 < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6,4)). Bu sonuç adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun arttığını bunun sonucunda negatif yüklü RO 16 bileşiklerinin adsorpsiyonunun da arttığını göstermektedir. Bu nedenle işletme kolaylığı ve maliyet parametresi de göz önüne alınarak çözeltinin kendi pH değerinde çalışılmasına karar verilmiştir. Aksi durumda pH 6'dan daha küçük pH değerlerinde adsorpsiyon denemelerinin yapılması gerekirdi ki bu durumda asidik koşulların sağlanması için ilave bir maliyet kalemi demektir.



Şekil 3. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ Nanopartikülün pH_{pzc} Değeri

Adsorbent Dozunun Etkisi

Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ nanokompozit partikülün RO 16 boyar maddesini adsorplama yeteneği üzerine adsorbent dozunun etkisi Şekil 4’de görüldüğü şekilde gerçekleşmiştir. En iyi verimin alındığı adsorbent madde dozunu belirlemek için 1-2-4-6 ve 8 g/L adsorbent dozlarında 125 rpm karıştırma hızı ve 30°C sıcaklıkta, pH ayarlaması olmadan 125 mg/L RO 16 boya çözeltisi ile 4 saat boyunca adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.



Şekil 4. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC Dozunun RO 16 Boyar Maddesi Giderimine Etkisi (C₀: 125 mg/L RO 16, 125 rpm, 30°C, pH 6,03, süre 4 saat)

Adsorpsiyon için elde edilebilir bölgelerin miktarındaki artışla ilişkili olarak artan adsorbent dozu ile giderim veriminin arttığı bilinmektedir. Ancak belli bir noktadan sonra adsorbent dozundaki daha fazla artışta adsorbent yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin agregasyonu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde gözle görülür bir düşüş yada azalma olmaktadır (Jun vd., 2019). Şekil 4’de görüldüğü üzere adsorbent dozundaki artışla birlikte RO 16 boyar maddesinin giderim verimi de artmıştır. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC üzerine RO 16 adsorpsiyonunda belirgin hızlı artış 1-6 g/L adsorbent doz aralığında olmuştur. 6 ve 8 g/L adsorbent dozlarında sırasıyla %93,70 ve %99,95 giderim verimleri elde edilmiştir. 1 g/L adsorbent dozajında bu değer %26,81’dir.

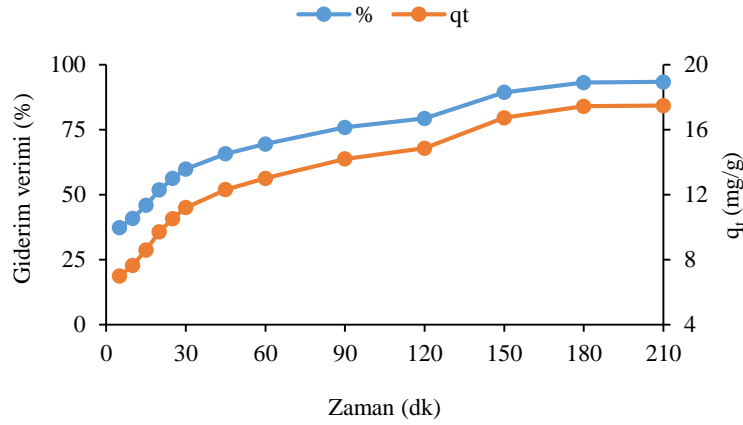
Adsorpsiyon kapasitesi ise artan adsorbent dozu ile birlikte azalmıştır. 1 g/L adsorbent dozajında adsorpsiyon kapasitesi 29,19 mg/g iken 8 g/L adsorbent dozajında bu değer 13,60 mg/g’dır. Adsorbent konsantrasyonundaki artış ile boya molekülleri için daha fazla aktif bölge oluşmaktadır. Ancak aynı koşullarda boya konsantrasyonu sabit kaldığı için adsorpsiyon kapasitesi azalır çünkü bütün bu bölgeleri doldurmak için boya moleküllerinin sayısı yetersiz olduğundan doygun olmayan sorpsiyon bölgelerinin sayısından dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalacaktır (Gamal, Rizk, & El-Hefny, 2021).

Elde edilen sonuçlar ve daha yüksek boya konsantrasyonları ile çalışılması durumunda hedeflenen yüksek arıtım verimleri nedeniyle 6 g/L adsorbent dozajı daha sonraki çalışmalar için seçilmiştir.

Temas Süresinin Etkisi

Sabit bir başlangıç boya konsantrasyonunda adsorpsiyon zamanını optimize etmek, adsorpsiyon denge süresini belirlemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Önceden belirlenen zaman aralıklarında alınan örnekler analiz edilerek çözültide kalan RO 16 boya konsantrasyonu belirlenmiş, bu değerlere göre hesaplanan giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 5’de sunulmuştur. Görselden ilk 30 dakikada yaklaşık %60 arıtım sağlandığı dolayısıyla reaksiyonun ilk aşamalarında arıtımın hızlı olduğu ilerleyen süreçte 150 dakikadan sonra denge durumunun olduğu 180. dakikada %93,13 arıtım sağlandığı görülmüştür. Adsorpsiyonun ilk dakikalarında adsorbent yüzeyinde bulunan bol miktardaki boş alanın süre ilerledikçe dolmasından dolayı giderim veriminde azalma hatta sabitlenme görülmesi son derece normal bir süreçtir (Köklü & Özer, 2018).

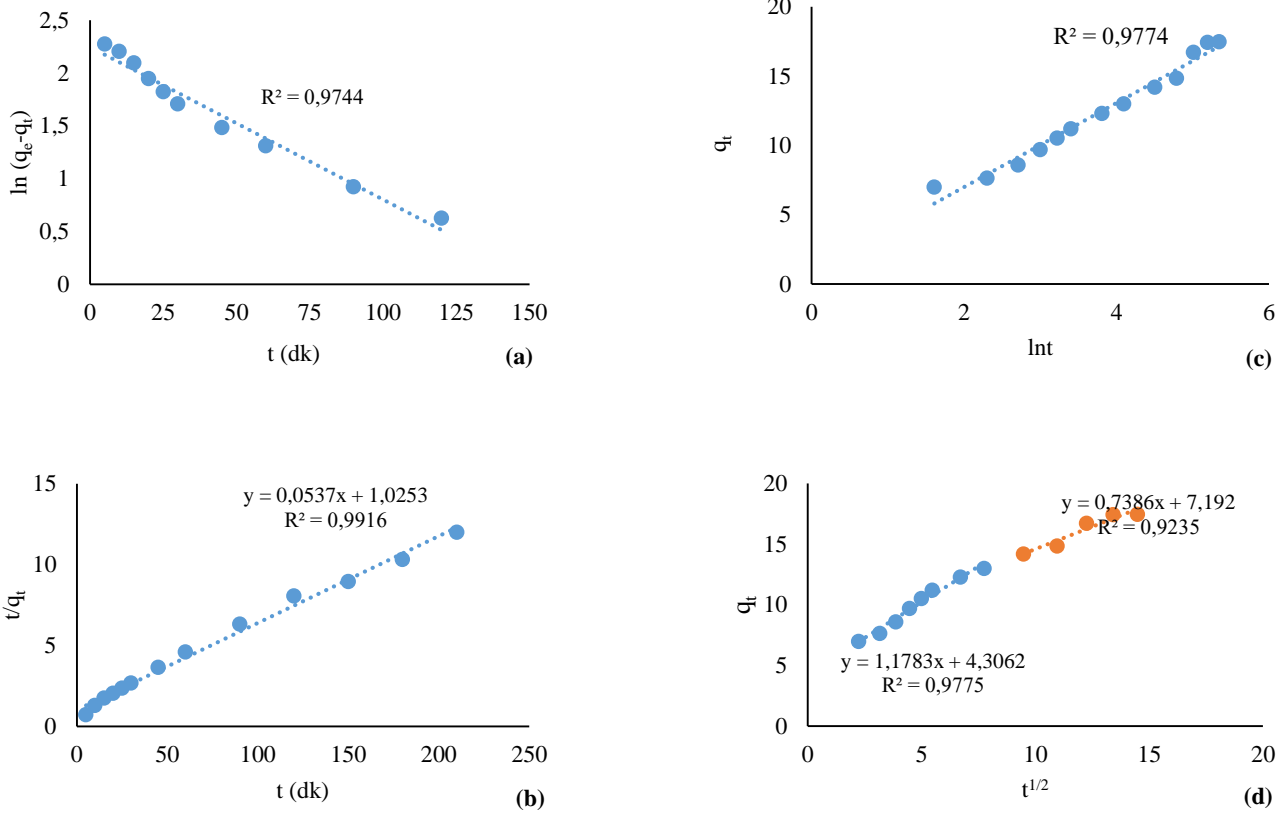
Aynı zaman diliminde yani 30-180 dk aralığında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı 11,21 mg/g’dan 17,44 mg/g’a yükselmiştir. 150. dakikadan sonra temas süresinin devam etmesiyle RO 16 giderim veriminde çok fazla bir değişim olmamakla birlikte 180. dakikadaki giderim ve q_t değerleri denge değerleri olarak kabul edilmiştir. Çalışmanın bu bölümünden elde edilen deneysel sonuçlar kinetik model hesaplamalarında kullanılmıştır.



Şekil 5. $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ NC ile RO 16 Boyar Maddesinin Giderim Verimi Üzerine Temas Süresinin Etkisi (C_0 : 125 mg/L RO 16, 125 rpm, 30°C, pH 6,03, adsorbent dozu 6 g/L)

Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

$Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ nanokompozit üzerine RO 16 boya maddesinin sorpsiyon mekanizmasını anlamak ve reaksiyonun hız kontrol eden aşamasını tanımlamak için sorpsiyon kinetik modeller çalışılmıştır. Araştırma yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Lagergren's pseudo-first order equation), yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Ho's pseudo-second-order), Elovich modeli ve partikülüçi difüzyon modeli (intraparticle diffusion model) ile temas süresi çalışmalarından elde edilen deneysel kinetik verinin modellenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kinetik parametreler söz konusu kinetik modellerin doğrusal grafiklerinden hesaplanmış ve bu modellere ait grafikler Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. RO 16 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda **a.** Birinci Derece **b.** İkinci Derece **c.** Elovich ve **d.** Partikül İçi Difüzyon Modeli

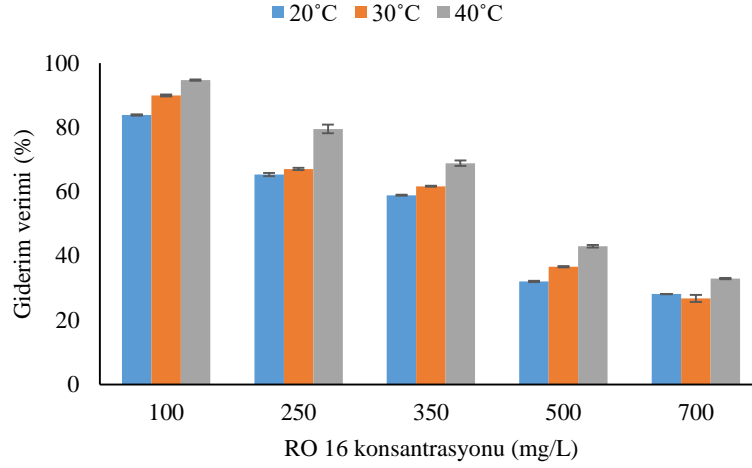
Şekil 6'dan elde edilen korelasyon katsayı değerleri incelendiğinde 0,9916 gibi yüksek bir R^2 değeri ile deneysel sonuçların yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca deneysel olarak belirlenen sorpsiyon miktarı ($q_{e,den.}$, 17,44 mg/g) ile hesaplanan sorpsiyon miktarı ($q_{e,hes.}$, 18,62 mg/g) birbirine oldukça yakındır. Bu sonuç giderim hızının yüzey bağlanma bölgelerinin sayısı ile ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. Hız belirleyici aşama, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki elektronların değişimi ya da paylaşımıyla olan kemisorpsiyon prosesiyle tanımlanabilir.

Aşamalı adsorpsiyon sürecini araştırmak ve difüzyon mekanizmasını analiz etmek için partiküli difüzyon modeli uygulanmıştır (Şekil 6d). Şekilden q_t ve $t^{1/2}$ arasındaki düz çizginin orijinden itibaren temelde doğrusal olmadığı ve $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ NC ile RO 16 adsorpsiyonunun iki aşamalı prosten oluştuğu görülmektedir. İlk aşamadaki hızlı artış, en dış yüzeydeki adsorpsiyon aşamasıdır ve anlık bir difüzyondur. İkinci aşama kademeli adsorpsiyon aşamasıdır ve burada hız partiküli difüzyon prosesi ile kontrol edilir (Balarak & McKay, 2021). Bu yüzden, adsorpsiyon hızı iki aşama tarafından ortaklaşa kontrol edilmiş ve partiküli difüzyon tek hız sınırlayıcı adım değildir. İlk basamağın eğimi ile karşılaştırıldığında, ikinci basamağın eğimi daha düşüktür. Bu durum boya moleküllerinin difüzyon süresi arttıkça $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ NC üzerindeki aktif bölgelerin azalmasıyla ilişkili olabilir (Song vd., 2022).

Boya Konsantrasyonunun Etkisi

$Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ NC kullanarak RO 16 boyar maddesinin potansiyel giderimi farklı sıcaklıklarda (20-30-40°C) başlangıç boya konsantrasyonunun 100-250-350-500 ve 700 mg/L şeklinde değiştirilmesiyle çalışılmıştır (Şekil 7). Tüm sıcaklık değerlerinde konsantrasyon artışı ile birlikte giderim verimlerinin azaldığı görülmektedir. 100 mg/L başlangıç RO 16 boyar madde konsantrasyonunda %94,65 arıtım verimine ulaşılırken aynı sıcaklıkta (40°C) 700 mg/L RO 16 konsantrasyonunda verim %32,89'dur. Bu sonuç, boya molekülleri ile etkileşim için $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ nanokompozit yüzeyinin açıkta kalan bağlanma bölgelerinin kullanılabilirliği ile ilişkilendirilebilir. Yine tüm konsantrasyonlarda sıcaklık artışı ile giderim verimlerinin çok fazla değişmediği tüm

sıcaklık değerlerinde en yüksek giderimin 100 mg/L başlangıç RO 16 konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon ünitesinin performansı açısından bir ön arıtım ile RO 16 boyar madde konsantrasyonunun düşürülmesi gerekliliği ve sıcaklık kontrolüne ihtiyaç duyulmadığı şeklinde yorumlanabilir.

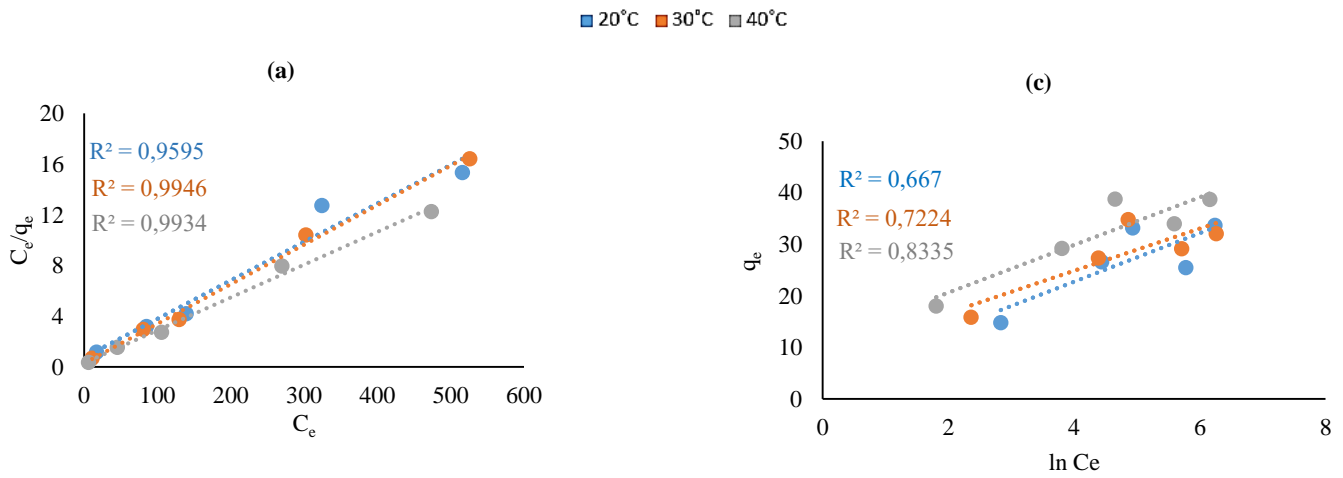


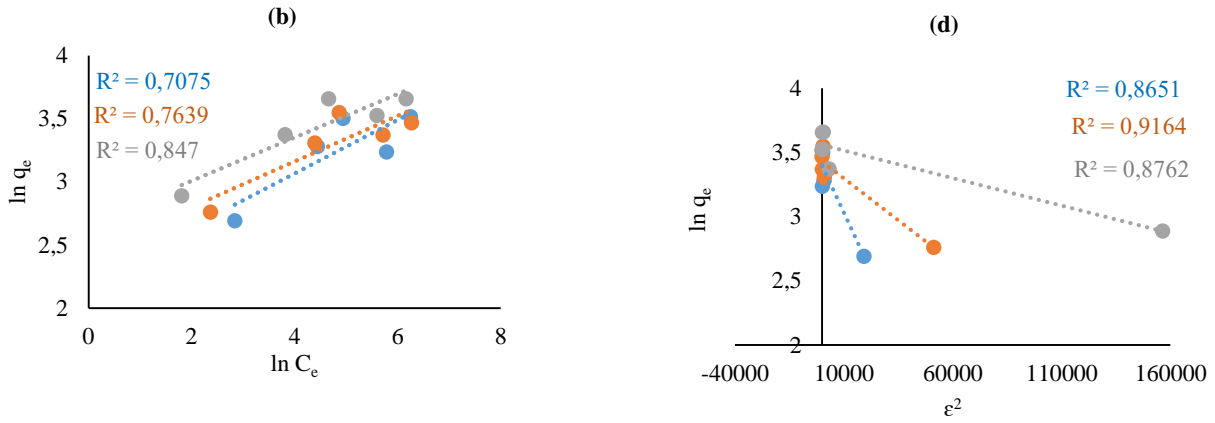
Şekil 7. Farklı Sıcaklıklarda $Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ Nanokompozitin Sorpsiyon Kapasitesi Üzerine RO 16 Konsantrasyonunun Etkisi (125 rpm, pH 6,03, adsorbent dozu 6 g/L, süre 3 saat)

Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Denge verisinin izoterm modellemesi adsorbent yüzeyi ile adsorbat iyonlarının etkileşim tarzını açıkladığı için büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon izotermi dengede çözelti içinde adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonuna karşı adsorplanan miktarın grafiğe geçirilmesi ile grafiksel olarak ifade edilebilmektedir.

$Fe_3O_4@ZnO@TiO_2$ NC üzerine RO 16 boyar maddesinin adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modellerine farklı sıcaklıklarda uygulanmıştır. İzoterm modellerine ait denklemler (Eşitlik 7-13) ile elde edilen izoterm grafikleri ve sabitler sırasıyla Şekil 8 ve Tablo 2’de verilmiştir.





Şekil 8. Farklı Sıcaklıklarda Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC Üzerine RO 16 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu İçin İzoterm Modeller **a.** Langmuir **b.** Freundlich **c.** Temkin ve **d.** Dubinin–Radushkevich Modeli

Langmuir model, adsorbent üzerindeki yüzey bölgelerinin homojen dağıldığını ve adsorbe olan moleküllerin sadece tek bir tabaka ile kaplandığını varsayar. Moleküller yüzey üzerindeki tüm bu bölgeleri doldurduğunda daha fazla adsorpsiyon meydana gelmez ve adsorbent ile adsorbe olan moleküller arasında etkileşim olmaz. Langmuir eşitliğinin boyutsuz bir sabiti olan ayırma faktörü (R_L) değeri izotermin tipi hakkında fikir verir. R_L değerinin azalması adsorpsiyon prosesinin cazip olduğunu gösterir. $0 < R_L < 1$ ise tercih edilebilir adsorpsiyon (normal adsorpsiyon), $R_L > 1$ ise adsorpsiyon tercih edilmez (desorpsiyon prosesi baskındır), $R_L = 0$ ise tek yönlü/tersinemez (kuvvetli adsorpsiyon) ve $R_L = 1$ ise lineerdir (Ragadhita & Nandiyanto, 2022). Tablo 2’de gösterildiği gibi R_L bütün çalışılan sıcaklıklarda 0 ile 1 arasındadır ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. Bu sonuç gösteriyor ki Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC tarafından RO 16 boyasının giderimi tercih edilebilir ve adsorpsiyon için yüksek sıcaklık şart değildir.

Freundlich izoterminden elde edilen n değeri adsorbat çözelti ve adsorpsiyon arasındaki lineerlik derecesini gösterir. n=1 lineer adsorpsiyon, n<1 kemisorpsiyon prosesi, n>1 fizikosorpsiyon prosesi, $0 < 1/n < 1$ tercih edilebilir adsorpsiyon, $1/n > 1$ işbirlikçi adsorpsiyon baskındır (Ragadhita & Nandiyanto, 2022). Tablo 2’deki n değerlerine bakıldığında her üç sıcaklıkta da n>1 olduğu bu nedenle burada fizikosorpsiyon mekanizmasının aktif olduğu görülmüştür.

Temkin izoterminden elde edilen B sabiti adsorpsiyon enerjisinin varyasyonu olarak tanımlanır. B>1 ise adsorpsiyon prosesi ekzotermik, tersi durumda ise endotermiktir (B<1). Tablodaki B değerleri tüm sıcaklık değerlerinde B>1 J/mol olduğu için bu durum elektrostatik etkileşim mekanizması ile ekzotermik adsorpsiyon reaksiyonunu gösterir (Asadi, Abdollahi, Gharabaghi, & Boroumand, 2020).

Dubinin-Radushkevich izoterm ile hesaplanan E değeri >16 kJ/mol ise adsorpsiyonda kimyasal iyon değişim mekanizması etkindir fakat bu değer 1-16 kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon etkindir (Şentürk, 2023). Bu çalışmada üç sıcaklık değeri için de E değeri 16 kJ/mol den azdır ve bu adsorbent yüzeyi üzerindeki fizikosorpsiyon prosesini doğrular.

Tablo 2. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC ile RO 16 Boyar Maddesinin Giderimi İçin İzoterm Parametreleri

Model parametresi		Sıcaklık °C		
		20	30	40
Langmuir	q _{max} (mg/g)	32,89	32,05	38,61
	K _L (L/mg)	0,041	0,106	0,086
	R _L	0,197	0,086	0,104
	R ²	0,9595	0,9946	0,9934
Freundlich	K _F (mg/g)	9,185	11,488	14,338
	n	4,717	5,555	5,817
	R ²	0,7075	0,7639	0,847
Temkin	A (L/g)	2,273	7,744	11,7
	B (J/mol)	4,7135	4,1084	4,619
	R ²	0,667	0,7224	0,8335
Dubinin-Radushkevich (D-R)	q _s (mg/g)	29,82	30,815	35,093
	β (mol ² /kJ ²)	4E-05	1E-05	4E-06
	E (kJ/mol)	0,112	0,224	0,354
	R ²	0,8651	0,9164	0,8762

Sentezlemiş olduğumuz Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ kompozit nano yapılı adsorbentın sucul çözeltiden RO 16 giderimi için adsorbent olarak kullanım verimliliği literatürde kullanılan diğer adsorbent materyaller ile adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması yoluyla değerlendirildi (Tablo 3). Diğer rapor edilen adsorbent materyaller ile karşılaştırıldığında kullanmış olduğumuz kompozit materyalin RO 16 boyasının adsorpsiyonu için nispeten makul bir kapasiteye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu yüzden Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ nanokompozit materyal sucul çözeltiden RO 16 boyasını ayırmak için yapılacak işlemlerde faydalı bir adsorbent olarak kullanılabilir.

Tablo 3. Farklı Adsorbentler Tarafından Adsorplanan RO 16 Boyar Maddesi İçin Sorpsiyon Kapasitesi, q_{max} (mg/g) Değerlerinin Karşılaştırılması

Adsorbent	Max. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Ct-AhP.	72,17	(Chandarana, Subburaj, Kumar, & Kumar, 2021)
CS50SP50 composite adsorbent	190,96	(Marrakchi, Khanday, Asif, & Hameed, 2016)
Activated alumina	263	
m-Cs-PVA/FA	123,8	(Malek, Jawad, Ismail, Razuan, & ALOthman, 2021)
Magnetic chitosan-fly ash/Fe3O4	66,9	(Jawad, Malek, Abdulhameed, & Razuan, 2020)
Carbonized fish (<i>Labeo rohita</i>) scales (CFS)	105,8	(Marrakchi vd., 2017)
Chitosan cross-linked (beads)	30	(Kimura, Laranjeira, De Fávère, & Furlan, 2002)
Fe ₃ O ₄ @ZnO@TiO ₂ NC	38,61	Bu çalışma

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmadan elde edilen sonuçlar sentezlenen Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ nano yapılı kompozit materyalin RO 16 boyar madde gideriminde adsorbent materyal olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Fe₃O₄@ZnO@TiO₂ NC ile RO 16 boyasının hız sınırlayıcı basamağı ikinci derece kinetik model ile uyumlu bulunmuştur. Bu sonuç her boya molekülünün kemisorpsiyonunun adsorbent yüzeyinde meydana geldiğini gösterir. Adsorpsiyonu en iyi tanımlayan izoterm modeli Langmuir adsorpsiyon modeli olmuştur. Buradan boya moleküllerinin homojen olarak dağılan adsorpsiyon enerjisi ile yüzeyde bir tekli tabaka oluşturduğu anlaşılmaktadır. Adsorbent için pH_{pzc} değeri 6,4 olarak belirlenmiştir. Ayrıca düşük boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon işleminin daha etkin olduğu ve sıcaklık kontrolüne çok da ihtiyaç duyulmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Asadi, R., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., & Boroumand, Z. (2020). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, 31(4), 1480-1489. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.028>

- Balarak, D., & McKay, G. (2021). Utilization of MWCNTs/Al₂O₃ as adsorbent for ciprofloxacin removal: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56(3), 324-333. <https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1873674>
- Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Vaghetti, J. C. P., Dias, S. L. P., & Pavan, F. A. (2010). Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, 91(8), 1695-1706. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013>
- Canbaz, G. T., Açıkkel, Ü., & Açıkkel, Y. S. (2023). Removal of heavy metal by using green synthesis ZnO NPs and ZnO-HNT composite. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04393-5>
- Canbaz, G. T., Çakmak, N. K., Eroğlu, A., & Açıkkel, Ü. (2019). Removal of Acid Orange 74 from wastewater with TiO₂ nanoparticle. *International Advanced Researches and Engineering Journal* 03(01): 075-080.
- Chandarana, H., Subburaj, S., Kumar, P. S., & Kumar, M. A. (2021). Evaluation of phase transfer kinetics and thermodynamic equilibria of Reactive Orange 16 sorption onto chemically improved Arachis hypogaea pod powder. *Chemosphere*, 276, 130136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130136>
- Edet, U. A., & Ifelebuegu, A. O. (2020). Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Processes*, 8(6), 665. <https://doi.org/10.3390/pr8060665>
- Fang, L., Wu, H., Shi, Y., Tao, Y., & Yong, Q. (2021). Preparation of Lignin-Based Magnetic Adsorbent from Kraft Lignin for Adsorbing the Congo Red. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 691528. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.691528>
- Farouq, R., & Yousef, N. S. (2015). Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5), 319-324. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2015.V6.503>
- Fauzian, M., Jalaludin, S., Taufik, A., & Saleh, R. (2016). Sonocatalytic Methylene Blue in The Presence of Fe₃O₄-CuO-TiO₂ Nanocomposites Heterostructure. *Journal of Physics: Conference Series*, 710, 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/710/1/012006>
- Gamal, R., Rizk, S. E., & El-Hefny, N. E. (2021). The adsorptive removal of Mo(VI) from aqueous solution by a synthetic magnetic chromium ferrite nanocomposite using a nonionic surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157039. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157039>
- Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646-648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>
- Jawad, A. H., Malek, N. N. A., Abdulhameed, A. S., & Razuan, R. (2020). Synthesis of Magnetic Chitosan-Fly Ash/Fe₃O₄ Composite for Adsorption of Reactive Orange 16 Dye: Optimization by Box–Behnken Design. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 1068-1082. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01669-z>
- Jun, B.-M., Kim, S., Kim, Y., Her, N., Heo, J., Han, J., Yoon, Y. (2019). Comprehensive evaluation on removal of lead by graphene oxide and metal organic framework. *Chemosphere*, 231, 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.076>
- Kansal, S. K., Lamba, R., Mehta, S. K., & Umar, A. (2013). Photocatalytic degradation of Alizarin Red S using simply synthesized ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 106, 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.074>
- Kataria, N., & Garg, V. K. (2017). Removal of Congo red and Brilliant green dyes from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5420-5428. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.035>
- Keklikcioğlu Çakmak, N., & Topal Canbaz, G. (2020). TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözümlerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 10 (1), 86-98. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.514285>
- Kimura, I. Y., Laranjeira, M. C. M., De Fávère, V. T., & Furlan, L. (2002). The interaction between reactive dye containing vinylsulfone group and chitosan microspheres. *International Journal of Polymeric Materials*, 51(8), 759-768. <https://doi.org/10.1080/714975829>

- Köklü, R., & Özer, Ç. (2018). Maliyetsiz bir adsorban olan sigara külü kullanılarak boyarmadde giderimi. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 174-180. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.329234>
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases On Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Malek, N. N. A., Jawad, A. H., Ismail, K., Razuan, R., & ALOthman, Z. A. (2021). Fly ash modified magnetic chitosan-polyvinyl alcohol blend for reactive orange 16 dye removal: Adsorption parametric optimization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189, 464-476. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.160>
- Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive orange 16 adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.026>
- Marrakchi, F., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2016). Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 1231-1239. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.069>
- Mousavi, S. M., Mahjoub, A. R., & Abazari, R. (2015). Green synthesis of ZnO hollow sphere nanostructures by a facile route at room temperature with efficient photocatalytic dye degradation properties. *RSC Advances*, 5(130), 107378-107388. <https://doi.org/10.1039/C5RA19507A>
- Nemati, A., Haider, W., Ghanbarnezhad, S., Rahman, Z. U., & Ahmed, S. N. (2017). *Synthesis and Characterization of Nanocomposite of Functionalized Graphene Oxide with Multi Core-Shell Fe₃O₄-ZnO-TiO₂ Nanoparticles*. Program adı: International Conference of Theoretical and Applied Nanoscience and Nanotechnology. <https://doi.org/10.11159/tann17.111>
- Obulapuram, P. K., Arfin, T., Mohammad, F., Khiste, S. K., Chavali, M., Albalawi, A. N., & Al-Lohedan, H. A. (2021). Adsorption, Equilibrium Isotherm, and Thermodynamic Studies towards the Removal of Reactive Orange 16 Dye Using Cu(I)-Polyaniline Composite. *Polymers*, 13(20), 3490. <https://doi.org/10.3390/polym13203490>
- Ragadhita, R., & Nandiyanto, A. B. D. (2022). Curcumin Adsorption On Zinc Imidazole Framework-8 Particles: Isotherm Adsorption Using Langmuir, Freundlich, Temkin, And Dubinin-Radushkevich Models. *Journal of Engineering Science and Technology* 17(2), 1078 - 1089.
- Ravindiran, G., Gaddam, K., & Sunil, K. (2022). Experimental Investigation on Reactive Orange 16 Removal Using Waste Biomass of *Ulva prolifera*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2022/7323588>
- Sadaf, S., & Bhatti, H. N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 541-553. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004>
- Song, G., Shi, Y., Wang, H., Li, A., Li, W., Sun, Y., & Ding, G. (2022). Effective sorptive removal of five cationic dyes from aqueous solutions by using magnetic multi-walled carbon nanotubes. *Water Science and Technology*, 85(7), 1999-2014. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.090>
- Şentürk, İ. (2023). Effective adsorption of Congo red by eco-friendly granite-modified magnetic chitosan nanocomposite (G@Fe₃O₄@CS). *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04826-1>
- Şentürk, İ., & Alzein, M. (2020a). Adsorption of Acid Violet 17 onto Acid-Activated Pistachio Shell: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Acta Chim Slov* 67(1), 55–69. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5195>
- Şentürk, İ., & Alzein, M. (2020b). Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent—Performance in batch and column system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100254>
- Şentürk, İ., & Yıldız, M. R. (2020). Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(6), 985-999. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0526-1>
- Taufik, A., & Saleh, R. (2017). *Combination of ternary Fe₃O₄/TiO₂/CuO nanocomposites and nanographene platelets: High performance photo and sonocatalysis*. 030037. Solo, Indonesia. <https://doi.org/10.1063/1.4968290>

Topal Canbaz, G., Açikel, U., & Sağ Açikel, Y. (2022). ZnO-Kitosan Kompoziti ile Ağır Metal Giderimi. *European Journal of Science and Technology*, 35, 603-609. <https://doi.org/10.31590/ejosat.1094734>

Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.

Winatapura, D. S., Dewi, S. H., Wardiyati, S., & Fisli, A. (2015). *Photocatalytic Activity of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composite by Mechanochemical Preparation*. Indonesian Journal of Materials Science, 16(2), 54-58. <https://doi.org/10.17146/jsmi.2015.16.2.4015>

Yildirim, A. (2021). Removal of the Anionic Dye Reactive Orange 16 by Chitosan/Tripolyphosphate/Mushroom. *Chemical Engineering & Technology*, 44(8), 1371-1381. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100077>

Zhang, F., Chen, X., Wu, F., & Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059>

Zhang, P., Mo, Z., Han, L., Zhu, X., Wang, B., & Zhang, C. (2014). Preparation and Photocatalytic Performance of Magnetic TiO₂/Montmorillonite/Fe₃O₄ Nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8057-8061. <https://doi.org/10.1021/ie5001696>