

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

**EuCl₃ İLE KATKILANMIŞ YENİ BİR POLİMER KOMPOZİTİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE
GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

Kübra BİRKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap TANYOL

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Güzin PIHTILI

TUNCELİ – 2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**EuCl₃ İLE KATKILANMIŞ YENİ BİR POLİMER KOMPOZİTİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİ
İÇİN KULLANILMASI**

Kübra BİRKAN
(190040008)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap TANYOL

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Güzin PIHTILI

TUNCELİ – 2022

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Kübra BİRKAN
Öğrenci

Doç. Dr. Mehtap TANYOL
I.Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Güzin PIHTILI
II. Danışman

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmaların her aşamasında engin bilgi ve tecrübeleriyle, tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve yürütülmesi için gerekli desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocalarım Doç. Dr. Mehtap TANYOL'a ve Dr. Öğr. Üyesi Güzin PIHTILI'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını YLMUB020-10 proje numarası ile destekleyen Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Kübra BİRKAN
TUNCELİ-2022



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VI
RESİMLER LİSTESİ	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyaların Sınıflandırılması.....	2
1.2. Boyaların Toksisitesi	5
1.3. Atıksulardan Boya Giderme Yöntemleri.....	6
1.3.1. Kimyasal yöntemler.....	6
1.3.2. Biyolojik yöntemler.....	7
1.3.3. Fiziksel yöntemler	7
1.4. Adsorpsiyon.....	8
1.4.1. Boya adsorpsiyonunu etkileyen faktörler	9
1.4.2. Boya adsorpsiyonunun mekanizması	11
1.5. Hidrojeller.....	13
1.5.1. Çapraz bağlanma	15
1.5.2. İyonik hidrojeller	15
1.5.3. Hidrojel kompozitler ve adsorpsiyon	16
1.5.4. Hidrojellerin sentezi	16
1.5.5. İn-sitü polimerizasyon metodu	17
1.6. Naftol yeşili B adsorpsiyonu için literatürde yapılmış önceki çalışmalar	18
2. MATERYAL VE METOT	22
2.1. Kimyasallar.....	22
2.2. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ Katkılı Hidrojel Adsorbentinin Sentezi	22
2.3. Adsorbat	24
2.4. Hidrojel yapılı adsorbentin karakterizasyonu.....	24
2.5. Adsorpsiyon deneyleri.....	24
2.6. Adsorpsiyon izoterm modelleri	25
2.6.1. Langmuir izotermi	25
2.6.2. Freundlich izotermi	26
2.7. Adsorpsiyon kinetikleri	26
2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. Poli (AAm-ko-4-VP)/EuCl ₃ Hidrojel Adsorbentinin Karakterizasyonu	30
3.2. Yüzey Morfolojisi-EDX Analizi	31
3.3. XRD ölçümleri	34
3.4. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi.....	35

3.4.1. Başlangıç pH'ının etkisi	35
3.4.2. Adsorbent madde miktarının etkisi.....	36
3.4.3. Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi	38
3.4.4. Sıcaklığın etkisi	39
3.4.5. Adsorpsiyon denge çalışması	40
3.4.6. Adsorpsiyon kinetiği	42
3.4.7. Adsorpsiyon termodinamikleri	45
3.5. Merkezi Kompozit Tasarım.....	46
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
5. KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Boyaların neden olduğu toksisite	5
Şekil 1.2. Adsorpsiyon mekanizması	12
Şekil 1.3. Hidrojelin yapısının şematik gösterimi	15
Şekil 1.4. Eşit dağılımlı hidrojel-nanopartikül konjugatları elde etmek için kullanılan beş ana yaklaşım: 1) bir nanopartikül süspansiyonunda hidrojel oluşumu, 2) nanopartiküllerin jelleşmeden sonra hidrojel matrisine fiziksel olarak gömülmesi, 3) önceden oluşturulmuş bir jel içinde reaktif nanopartikül oluşumu, 4) çapraz bağlama hidrojel oluşturmak için nanopartiküllerin kullanılması, 5) nanopartiküller, polimerler ve farklı jelatör molekülleri kullanılarak jel oluşumu	17
Şekil 2.1. Poli(4-VP -ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojelinin sentezi	22
Şekil 2.2. EuCl ₃ metal tuzunun polimer içindeki şematik dağılımı.....	23
Şekil 2.3. Naftol yeşili B'nin kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.1. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ kompozitin IR spektrumu, (a) adsorpsiyondan önce, (b) adsorpsiyondan sonra	31
Şekil 3.2. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ kompozitin SEM görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra	32
Şekil 3.3. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ kompozitinin EDX görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra	33
Şekil 3.4. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ kompozitinin XRD görüntüsü.....	34
Şekil 3.5. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm)	36
Şekil 3.6. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi ($pH=5,42$, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm) ...	37
Şekil 3.7. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda başlangıç naftol yeşili B derişiminin etkisi ($m=0,05$ g/100 mL, $pH=5,42$, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm).....	39
Şekil 3.8. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde (a) Langmuir (b) Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($m=0,05$ g/100 mL, $pH=5,42$, $KH=250$ rpm)	41
Şekil 3.9. 25 °C'de poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç naftol yeşili B derişimlerinde elde edilen (a) parçacık içi difüzyon modeli, (b) yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve (c) yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafikleri ($pH=5,42$, $m=0,05$ g/100 mL, $KH=250$ rpm).....	44
Şekil 3.10. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda $\ln K_L$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi ($pH=5,42$, $m=0,05$ g/100 mL, $KH=250$ rpm)	46
Şekil 3.11. (a) Tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçların karşılaştırılması, (b) Normal olasılık grafiği (c) Artık ve tahmin edilen yanıt değerleri	49
Şekil 3.12. Yanıt yüzey grafikleri	51
Şekil 4.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra (a) çözeltideki ve (b) adsorbentteki renk değişimi	54

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. Kimyasal yapılarına göre boyaların sınıflandırılması	3
Tablo 1.2. Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	4
Tablo 1.3. Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler	10
Tablo 2.1 Poli(4-VP -ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojel kompozitin sentezinde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları.....	23
Tablo 3.1. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, KH=250 rpm)	36
Tablo 3.2. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri (pH=5,42, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, KH=250 rpm)	38
Tablo 3.3. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, pH=5,42, KH=250 rpm)	40
Tablo 3.4. Naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	42
Tablo 3.5. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç naftol yeşili B derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri	43
Tablo 3.6. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, $C_0= 75$ mg/L, KH=250 rpm)	45
Tablo 3.7. Farklı sıcaklıklarda Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler.	46
Tablo 3.8. Naftol yeşili B adsorpsiyon ve deneysel yanıtlar için tasarım matrisi	47
Tablo 3.9. Varyans analizi (ANOVA)	48
Tablo 3.10. Maksimum naftol yeşili B boyasını adsorplama kapasitesi için proses faktörlerinin sayısal değeri (Desirability=0.819)	52

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu (mg/L)
B	: Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ dozajı (g/100 mL)
b	: Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
C	: Temas süresi (dk)
C_0	: $t=0$ 'da çözeltideki naftol yeşili B konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: $t=t'$ 'de çözeltideki naftol yeşili B konsantrasyonu (mg/L)
e	: Rastgele hata
k_1	: Yalancı birinci dereceden modelin hız sabiti (1/dk)
k_2	: Yalancı ikinci derece modelin hız sabiti (g/mg/dk)
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
k_i	: Parçacık içi difüzyon hızı sabiti (mg/(g/dk ^{1/2}))
K_L	: Adsorpsiyon denge sabiti
m	: Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl ₃ 'ün kütlesi (g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu (boyutsuz)
q	: Adsorplanmış naftol yeşili B miktarı (mg/g)
q_m	: Doygunlukta veya tek tabaka kapasitesinde adsorbe edilen maksimum naftol yeşili B miktarı (mg/g)
q_t	: t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol/K)
T	: Sıcaklık (°C)
t	: Zaman (dk)
V	: çözelti hacmi (L)
X_0	: Merkez noktada X_i 'nin değeri
X_i	: Bağımsız değişkenin gerçek değeri
x_i	: i . bağımsız değişkenin boyutsuz kodlanmış değeri
Y	: Tahmin edilen yanıt (adsorpsiyon kapasitesi)
β_0	: Sabit katsayı
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	: Lineer katsayılar
$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$	: İkinci dereceden katsayılar
$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$	: Etkileşim katsayıları
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi (kJ/mol K)
Δx	: İnterval değeri

KISALTMALAR LİSTESİ

dk	: Dakika
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃	: EuCl ₃ Katkılı 4-Vinilpidin-ko-Akrilamid
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
XRD	: X-Işını Kırınımı
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi



ÖZET

Bu tez çalışmasında, serbest radikalik in-sitü polimerizasyon yöntemi ile laboratuvar ortamında sentezlenen EuCl_3 katkılı 4-vinilpridin-ko-akrilamid (poli(4-VP-ko-AAm)/ EuCl_3) hidrojelinin atıksulardan naftol yeşili B'yi giderim performansı araştırılmıştır. Adsorbentin özellikleri, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gibi çeşitli tekniklerle tanımlanmıştır. Naftol yeşili B adsorpsiyon verimliliğinin pH, adsorbent madde miktarı, başlangıç naftol yeşili B boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi değişkenlere bağımlılığı kesikli sistemde incelenmiştir. En yüksek giderim verimi 30 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, 0,05 g/100 mL Poli(4-VP-ko-AAm)/ EuCl_3 dozajı, pH=5,42 ve 25 °C sıcaklıkta %98,40 olarak elde edilmiştir. Deneysel denge verileri Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağlamıştır. Kinetik sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile birlikte yalancı ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi üzerine seçilen parametrelerin etkileşim etkilerini belirlemek ve prosesin adsorpsiyon kapasitesini optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY)'nde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. Optimum şartlar 110 mg/L naftol yeşili B konsantrasyonu, 0,05 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAm)/ EuCl_3 dozajı ve 165,81 dk temas süresi olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında adsorpsiyon kapasitesi 206,46 mg/g olmuştur.

Elde edilen deneysel sonuçlar, adsorbent olarak Poli(4-VP-ko-AAm)/ EuCl_3 hidrojeli kullanılarak naftol yeşili B boyasının başarılı bir şekilde atıksulardan giderilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, naftol yeşili B, poli(4-VP-ko-AAm)/ EuCl_3 hidrojeli, yanıt yüzey yöntemi

ABSTRACT

Preparation of a novel polymer composite doped with EuCl_3 and application for removal of dye

In this thesis, the performance of the 4-vinylpyridine-co-acrylamide doped EuCl_3 (poly(4-VP-co-AAm)/ EuCl_3) hydrogel synthesized in the laboratory by free radical in-situ polymerization method in removing naphthol green B from wastewater was investigated. The properties of the adsorbent have been described by various techniques such as Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analyses. The dependence of naphthol green B adsorption efficiency on variables such as pH, amount of adsorbent, initial naphthol green B dye concentration, temperature and contact time were investigated in batch system. The highest removal efficiency 30 mg/L initial naphthol green B concentration, 0.05 g/100 mL poly(4-VP-co-AAm)/ EuCl_3 dosage, pH=5.42 and at 25 °C, was obtained as 98.40%. Experimental equilibrium data were in better agreement with the Langmuir isotherm model. The kinetic results showed that the adsorption process can be described by pseudo-second-order kinetics with internal diffusion as one of the rate-determining steps. The adsorption process was found to be exothermic and spontaneous. In order to determine the interaction effects of the selected parameters on the adsorption process and to optimize the adsorption capacity of the process, the central composite design (CCD) in the response surface methodology (RSM) was used. Optimum conditions were found to be 110 mg/L naphthol green B concentration, 0.05 g/100 mL poly(4-VP-co-AAm)/ EuCl_3 dosage and 165.81 min contact time. The adsorption capacity under these conditions was 206.46 mg/g.

Experimental results showed that naphthol green B dye can be successfully removed from wastewaters using poly(4-VP-co-AAm)/ EuCl_3 hydrogel as adsorbent.

Key words: Adsorption, naphthol green B, poly(4-VP-co-AAm)/ EuCl_3 hydrogel, response surface methodology

1. GİRİŞ

Son birkaç yılda sanayileşmedeki hızlı ilerleme, kirleticilerin çevreye deşarjını artırmıştır (Das ve Dey, 2020). Evsel ve diğer endüstriyel atıkların su kütlelerine atılması su kirliliğine neden olmaktadır (Varjani ve Upasani, 2017). Endüstriler, su ve toprak kirliliğine yol açan arıtılmamış ve/veya tam olarak arıtılmamış atıksularını çevreye deşarj etmektedir.

Su kirliliğine yol açan boyalar tekstil ve deri endüstrisi başta olmak üzere kauçuk ve plastik endüstrisi, kağıt baskı, gıda işleme, kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Boyarmaddenin bu kadar yaygın bir şekilde kullanılması, 7×10^5 ton olduğu tahmin edilen büyük bir yıllık üretime yol açmaktadır. Üretimde yaklaşık %1-2, kullanımda ise %1-10 kayıp olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca, 1×10^{-6} boya konsantrasyonu bile oldukça görünürdür ve bu nedenle, yalnızca küçük bir boya salınımı alıcı su ortamının büyük bir miktarını renklendirebilir. İstenmeyen rengin yanı sıra, kirlenmiş sular güneş ışığının akarsulara geçişini azaltır, bu da canlı organizmaların fotosentetik aktivitesinin azalmasına yol açar. Aynı zamanda boyalar benzen, ksanten ve aromatik aminler gibi toksik bileşikler içerir ve canlı organizmalar için potansiyel olarak tehlikelidir (Bartoňová ve ark., 2017). Bu nedenle, endüstriyel akışlarla su kütlelerine salınan sentetik boyaların ortadan kaldırılması için hızlı ve etkili arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır

Flokülasyon, membran filtrasyonu, oksidasyon, elektroliz ve biyolojik arıtma yöntemleri dahil olmak üzere çok çeşitli teknolojiler, atıksulardan boyaları gidermek için için kullanılabilir. Ancak bu teknolojilerin özellikle ikincil çamur giderme zorlukları, daha yüksek yatırım ve işletme giderleri gibi dezavantajları vardır. Boya adsorpsiyon prosesinin basit tasarımı, uygun maliyeti, kolay işletim metodu, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal stabilitesi ve toksik bileşiklere karşı duyarsızlığı nedeniyle boya moleküllerini atıksulardan ayırmada etkili bir metot olduğu gösterilmiştir. Genel olarak, adsorpsiyon davranışı esas olarak kullanılacak adsorbanın doğasına, özellikle yüzey alanına ve gözenekliliğine bağlıdır (Gunasundari ve ark., 2020). Son yıllarda yapılan çalışmalarda hidrojeller, sulu çözeltiye kirleticilerin uzaklaştırılması için potansiyel adsorbentler olarak kullanılmıştır. Hidrojel, bir veya daha fazla monomer arasındaki reaksiyonla sentezlenebilen üç boyutlu bir polimerdir. Hidrojelin üç boyutlu ağı ve gözenekli yapısı, onlara tipik olarak hidrofilik bir özellik ve büyük miktarlarda su veya biyolojik sıvıları adsorbe etme kapasitesine karşılık gelir (Ahmed 2015).

Naftol yeşili B, nitrozo boya grubuna ait olan ve naftoik asidin bir türevi olan suda çözünürlüğü yüksek anyonik boyalardan biridir. Bu boya esas olarak tekstil endüstrilerinde yün, naylon ve ipek kumaş boyama ve baskı için ve deri boyamada kullanılır. Naftol yeşili B redoks özelliklerine sahiptir ve sabit aktif katmanlar üretmek için elektro-polimerizasyon reaksiyonunu içerebilir. Bu nedenle, düşük maliyeti ve elektron transfer verimliliği sayesinde naftol yeşili B, özellikle dopamin ve ürik asit için elektrokataliz işleminde aracı görevi görür ve ayrıca çeşitli spektrofotometrik cihazlarda kullanılabilir. Bu boya biyobozunur değildir ve sudaki varlığı istenmeyen bir durumdur (Zhang ve ark., 2009).

Bu tez çalışmasında, laboratuvar ortamında sentezlenen Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ hidrojel kullanılarak naftol yeşili B'nin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır.

1.1. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar, uygulandıkları substrata afinite gösteren renkli kompleks yapılardır. Boyalar, görünür bölgeden elektromanyetik spektrum radyasyonlarını emdikleri için renkli görünürler. Çoğunlukla onları renkli yapan çeşitli kromofor moleküllerine sahip aromatik iyonlaştırıcı bileşiklerdir. Boyalarda bulunan kromoforlar radyasyon absorpsiyonundan sorumludur (Natarajan ve ark., 2018). Perkin, bir anilin boyası olan mauveine adlı ilk sentetik boyayı 1856'da keşfetti. Hammaddelere göre boyalar temel olarak doğal ve yapay olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Doğal boyalar sebzelerden, ağaçlardan ve diğer doğal ürünlerden yapılır. Yapay boyalar ise inorganik kimyasallar ve petrolden yapılır (Tara ve ark., 2019, Keerthana ve ark., 2021).

Ticari boyaların sınıflandırılması için birkaç yol vardır. Boyalar yapı, renk ve uygulama yöntemleri açısından sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, kimyasal yapı sisteminden renk isimlendirmesinin karmaşıklığı nedeniyle, uygulamaya dayalı sınıflandırma genellikle uygundur (Gupta, 2009). Boyaların genel sınıflandırılması için kimyasal yapıya dayalı sınıflandırma Tablo 1.1'de verilmiştir. Tablo 1.2, sınıflandırmaya dayalı farklı uygulamaları göstermektedir. Bunların dışında, boyalar genellikle katyonik (tüm bazik boyalar), anyonik (doğrudan, asit ve reaktif boyalar) ve iyonik olmayan (disperse boyalar) gibi sulu uygulama ortamında çözündüklerinde partikül yüklerine göre sınıflandırılır (Clarke ve Anliker, 1980). Boyalar; boya maddesi, tekstil, kağıt, matbaa, halı, plastik, gıda ve kozmetik gibi birçok sektör ürünlerine renk vermek için kullanılmaktadır.

Tablo 1.1. Kimyasal yapılarına göre boyaların sınıflandırılması (Ali, 2010)

Sınıf	Kromosferler	Örnek
Azo boyalar	$-N=N-$	Reaktif siyah 5
Antrakinon boyalar		Reaktif mavi 4
İndigoid boyalar		Asit mavi 71
Nitrozo boyalar	$-N=O$	Asit yeşil 1
Nitro boyalar		Asit sarı 24
Triarilmetan boyalar		Basic red 9

Tablo 1.2. Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması (Hunger, 2007)

Sınıf	Substrat	Uygulama yöntemi	Kimyasal türleri
Asit	Yün, naylon, ipek, mürekkepler, deri ve kağıt	Genellikle nötrden asidik yıkamaya	Antrakinin, ksanten, azo (nitrozo, önceden metaleze edilmiş dahil), nitro ve trifenilmetan
Basic	Mürekkepler, kağıt, poliakrilonitril, işlenmiş naylon ve polyester	Asidik boya banyolarından uygulanır.	Hemisiyanin, azo, siyanin, diazahemisiyanin, azin difenilmetan, ksanten, triarilmetan, akrinin, antrakinin ve okkazin
Direkt	Naylon, suni ipek, kağıt, deri ve pamuk	İlave elektrolit içeren nötr veya az alkali banyodan uygulanır.	Ftalosiyanin, azo, oksazin ve stilben
Dispers	Poliamid, akrilik polyester, asetat ve plastikler	Genellikle yüksek sıcaklık/basınç veya daha düşük sıcaklık taşıyıcı yöntemlerle uygulanan ince sulu dispersiyonlar; boya kumaş üzerine dolgu yapılabilir ve termofiksaj yapılabilir.	Benzodifuranon, azo, antrakinin, nitro ve stiril
Reaktif	Yün, pamuk, ipek ve naylon	Boya üzerindeki reaktif bölge, ısı ve pH etkisi altında boyayı kovalent olarak bağlamak için lif üzerindeki fonksiyonel grupla reaksiyona girer.	Antrakinin, formazan, ftalosiyanin, azo, okkazin ve bazik
Kükürt	Rayon ve pamuk	Sodyum sülfür ile kaplanmış aromatik substrat ve lif üzerinde çözünmeyen kükürt içeren ürünlere yeniden oksitlenir.	Belirsiz yapılar
Vat	Yün ve pamuk	Sodyum hidrojen sülfid içine damlatılarak çözünür hale getirilen suda çözünmeyen boyalar.	İndigoitler ve antrakinin

1.2. Boyaların Toksisitesi

Gelişmekte olan ülkelerdeki tüm hastalıkların %70-80'inin, özellikle kadınları ve çocukları etkileyen su kirliliği ile ilgili olduğu bildirilmektedir (WHO ve UNICEF, 2000). Boyaların çoğu toksisiteye neden olarak canlı organizmaları ve Şekil 1.1'de gösterildiği gibi ekosistemimizi etkilemektedir.



Şekil 1.1. Boyaların neden olduğu toksisite

Düşük konsantrasyonda bile boyanın varlığı, gazların çözünürlüğünü ve suyun şeffaflığını olumsuz etkiler. Suda çözünen boyalar genellikle içine giren güneş ışığını emerek ve yansıtarak ışığın içeri girmesini engeller ve sucul türlerin fotosentezine müdahale ederek sucul organizmaların büyümesini geciktirir, estetik kaliteyi bozar (Hassan ve Carr, 2018). Maruz kalma süresine ve konsantrasyona bağlı olarak organizmalar üzerinde kronik veya akut etkiler meydana getirirler. Asidik ve azo boyalar gastrointestinal kanalı, gözleri, solunum sistemini, cildi etkiler ve enzimatik bozukluklara, insanlarda kansere ve mutajeniteye sebep olur (Saratale ve ark., 2011; Gupta ve ark., 2005; Platzek ve ark., 1999). Azo boyalar, esas olarak toksisitelerinden sorumlu olan amin grubundan oluşur. Bazı boyalar da insanlarda cilt, alerjik, üreme ve gelişme sorunları, larenjit,

mutasyonlar, cilt kanseri, şok görülme sıklığında artış, sarılık, nörotoksisite, siyanoz ve doku nekrozuna neden olur (İmam ve Babamale, 2020; Jain ve ark., 2007). Azo boyalar, esas olarak toksisitelerinden sorumlu olan amin grubundan oluşur. Bazik boyalar da insanlarda cilt, alerjik, üreme ve gelişme sorunları, larenjit, mutasyonlar, cilt kanseri, şok görülme sıklığında artış, sarılık, nörotoksisite, siyanoz ve doku nekrozuna neden olur (Belsito ve Skinner, 1992). Tekstil endüstrileri, özellikle metal bazlı mordant boyalarda, metal iyonları içeren kimyasalları işleme sırasında kullanırlar. Bu metal iyonları, tekstil endüstrilerinin atık suları yoluyla çevreye salınır ve genellikle kanserojendir ve su yaşamını etkiler (Tara ve ark., 2019). Reaktif boyalar suda çözünürler ve ekosistem için ciddi sorunlara neden olurlar (Asgher ve Bhatti, 2012). Doğrudan tüketilen sentetik gıda boyaları, insan vücudunun çeşitli organlarının düzgün işleyişini etkileyerek ciddi sorunlara neden olur (Mittal, 2020).

Boyalar biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir ve su sistemlerinden uzaklaştırılmaları zordur. Boyaların çoğu kanserojen, mutajeniktir ve ayrıca insanın çeşitli organlarına da zarar verebilir. Bu nedenle, su kütlelerine doğrudan veya dolaylı olarak salınan boyalar, çevre için ciddi bir tehdittir ve bu nedenle atıksu veya evsel sudan uzaklaştırılması esastır.

1.3. Atıksulardan Boya Giderme Yöntemleri

Boya içeren atıksuları arıtmak için çok sayıda teknik vardır. Teknolojiler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç geniş kategoriye ayrılabilir.

1.3.1. Kimyasal yöntemler

Geleneksel olarak kimyasal yaklaşımlar, flokülasyon yaklaşımlarının yanı sıra koagülasyon kullanılarak organik kirleticilerin giderimi için kullanılmaktadır (Ukiwe ve ark., 2013). En yaygın kimyasal boya giderme yöntemleri elektrokimyasal parçalama, Fenton prosesi, NaOCl ile oksidasyon, ozonlama, fotokimyasal ve ultraviyole ışınlamadır. Fenton prosesi, koagülasyon-flokülasyon gibi yöntemler, büyük miktarda çamur üretir. Koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde koşulları optimize etmek için kullanılan kimyasallar oldukça pahalıdır (Nidheesh ve ark., 2013). Ozonlama tekniğinde, daha kısa yarı ömrü (20 dakika) olan ve toksik yan ürünler üreten gaz ozon kullanılır. Kimyasal

yöntemlerin, kimyasalların yanı sıra reaktiflerin büyük ölçekli tüketimi, çökeltme maliyeti, çamur oluşumu ve bertarafı gibi bazı dezavantajları vardır. Kimyasal boya giderme yöntemlerinin çoğu, biyolojik ve fiziksel boya yöntemlerine kıyasla pahalıdır. Bu nedenle kimyasal boya giderme işleminin gerçekleştiği ekipman veya reaktörlere güç sağlamak için yüksek elektrik enerjisi gerektirdiğinden ticari olarak ilgi çekici değildir (Katheresan ve ark., 2018; Crini, 2006).

1.3.2. Biyolojik yöntemler

Çok çeşitli boyaların absorpsiyonu ve bozunması için çok sayıda mikroorganizma incelenmiştir. Bu mikroorganizmalar atıksudaki boyaların biyolojik olarak parçalanmasını veya biyolojik olarak birikmesini sağlar. Biyolojik arıtma prosesleri, farklı oksijen ihtiyaçlarına göre aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılır. Anaerobik biyolojik arıtma yöntemleri, geleneksel biyolojik arıtma yöntemleridir ve yüksek verimlilikleri ve geniş uygulanabilirlikleri nedeniyle kullanılır, ancak redoks mediatörünün immobilizasyonu ve geri kazanılması bu yöntemde bir zorluk teşkil eder. Aerobik biyolojik yöntemler, çeşitli boya çözeltilerini oksidatif olarak renksizleştirmek için kullanılır, ancak oksidasyon reaksiyonlarını katalize eden spesifik enzim gerektirir (Al Prol, 2019). Boya giderimi için kullanılan aerobik bakterilerden bazıları *Bacillus* sp., *Enterococcus* sp., *Pseudomonas* sp. ve anaerobik bakterilerden bazıları *Escherichia coli*, *Clostridium* sp.'dir. (Bhatia ve ark., 2017; Sarayu ve Sandhya, 2012). *Aspergillus* sp., *Candida* sp., *Phanerochaete* sp., *Trametes* sp. gibi mantarlar ve *Chlorella* sp., *Spirogyra* sp., *Lemna minuscula*, *Closterium* sp. gibi algler ve daha pek çoğu da atıksudan boya giderimi için incelenmiştir (Fu ve Viraraghavan, 2001). Biyolojik arıtma sistemlerinin verimliliği, mikroorganizmanın mevsimsel değişikliklere duyarlılığı, bazı kimyasalların toksisitesi ve biyoreaktörlerin inşası için geniş arazilerin gerekliliği gibi faktörlerden oldukça etkilenir.

1.3.3. Fiziksel yöntemler

Üç yöntem arasında fiziksel boya giderimi basitliği, esnekliği ve verimliliği nedeniyle en yaygın kullanılanıdır (Saharan ve ark., 2019). Bu yöntem genellikle kütle aktarım mekanizması ile gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan fiziksel boya giderme yöntemleri, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi, ters ozmoz, nano

filtrasyondur. Membran filtrasyon hızlı bir yöntemdir ve tüm boya türlerini uzaklaştırır ancak konsantré çamur üretimi ile sonuçlanır. Ayrıca, membran kirlenmesi ve yüksek maliyetler nedeniyle büyük hacimli boya atıklarını arıtmada yetersizdir (Al Prol, 2019). Nanofiltrasyon ve ışınlama teknikleri (UV gibi) pahalıdır. Ters ozmoz yöntemi için yüksek basınç gereklidir. Adsorpsiyon yöntemi, atıksu iyileştirmesi için geleneksel ve geleneksel olmayan adsorbanların kullanımını içerir. Atık ürünlerden veya doğal biyokütleden hazırlanan aktif karbon gibi geleneksel olmayan adsorbanlar ucuzdur, verimlidir, basittir ve kolayca yeniden üretilebilir (Mittal ve Mittal, 2015). Ayrıca bu yöntem, biyolojik veya kimyasal boya giderme yöntemlerine kıyasla en az miktarda kimyasal gerektirir. Bu yöntem canlı organizmaları içermediğinden, boya giderme için biyolojik yöntemlere göre giderim etkinliği önceden tahmin edilebilir (Katheresan ve ark., 2018).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir molekülün sıvı yığından katı yüzeye transferine yol açan bir yüzey işlemidir. Adsorpsiyonun gerçekleştiğı katıya adsorbent (adsorban), ara yüzeyde biriken maddeye de adsorbat denir. Adsorpsiyon ikiye ayrılabilir: Kimyasal adsorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) ve fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon). Kemisorpsiyon, adsorplanan iyonların adsorbent yüzeyine güçlü kimyasal etkileşimlerin oluşmasıyla meydana gelir ve genellikle elektronların transferi nedeniyle ortaya çıkar ve bu nedenle geri döndürülemez. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasında zayıf Van der Waals bağlarının oluşmasıyla gerçekleşir ve bu nedenle çoğu durumda geri dönüşümlüdür. Adsorpsiyon, çoğunlukla fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edilir.

Adsorpsiyon işlemi, özellikle adsorbent ekonomik ise ve uygulanmadan önce herhangi bir ön arıtmaya ihtiyaç duymuyorsa, atıksu arıtımı için çekici bir yöntem ve alternatiftir. Tasarımın basitliğı, esnekliğı, toksinlere karşı duyarsızlığı ve kullanım kolaylığı, adsorpsiyonu diğer tekniklerden üstün kılmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyona zararlı maddeler proste üretilmez ve adsorbent uygun yollarla kolayca geri dönüştürülebilir ve adsorbentin doğasına bağlı olarak çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Adsorpsiyon teknikleri, özellikle geleneksel kimyasal ve biyolojik atıksu arıtma işlemlerinden neredeyse etkilenmeyen belirli boya kirleticilerini sulardan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Artioli, 2008; Sirajudheen ve ark., 2021).

1.4.1. Boya adsorpsiyonunu etkileyen faktörler

Başlangıç boya konsantrasyonu, çözelti pH'ı, sıcaklık, adsorbent dozajı ve zaman gibi kritik faktörler, boyaların adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynar (Tablo 1.3). Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorpsiyon olayına önemli katkılarda bulunur. Boya konsantrasyonundaki artışın belirli bir sınıra kadar olumlu etkiler göstermektedir. Ayrıca, yüksek seviyelerde boya kirletici maddeler için artan adsorpsiyon eğilimi, doğrudan adsorbentin yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerle ilgilidir. Artan adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentte doymamış aktif bölgelerin varlığı nedeniyle başlangıçta hızlıdır. Adsorbanın yüzeyi doygun hale geldiğinde, boya adsorpsiyonunda önemli bir azalma meydana gelir (Zhou ve ark., 2019). Mane ve Babu (2011) başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan parlak yeşil boya için, sodyum hidroksit ile işlenmiş talaş ile yaptıkları çalışmada, 55,86 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada, 200 mg/L başlangıç asit mavisi ve metilen mavisi konsantrasyonları için adsorbent olarak selüloz-g-poli(akrilik asit-ko-akrilamid) kullanılmış ve sırasıyla 1602 ve 1814 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri kaydedilmiştir (Liu ve ark., 2015). Bu gözlemler, genel olarak, yüksek bir başlangıç konsantrasyonunun, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlandığını göstermektedir.

Çözelti pH'ı da atıksudan sudan boyanın adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. pH'daki değişiklik, adsorbentin iyonizasyon seviyesindeki ve yüzey yükündeki değişiklik nedeniyle boya molekülleri ve adsorbentler arasındaki olası reaksiyonları etkileyebilir (Zhou ve ark., 2019). Genel olarak, düşük ve yüksek çözelti pH'ı sırasıyla anyonik ve kationik boyaların adsorpsiyonunu desteklemektedir. Daneshvar ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada asit mavisi 25 için pH 2'de 1093 mg/g ve Phoemphoonthanyakit ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada Rhodamine 6G için pH 7'de 600 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Sıcaklığın da boyaların adsorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Sıcaklıktaki bir değişiklik, adsorpsiyon işleminin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirlemede de yardımcı olur. Ekzotermik bir işlemde adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıktaki bir artışla azalırken, endotermik bir işlemde sıcaklıktaki bir artışla artar.

Genel olarak, adsorban dozajındaki artış, esas olarak aktif sorpsiyon bölgelerindeki artıştan dolayı, boyaların adsorpsiyonla uzaklaştırılması üzerinde olumlu etkilere sahiptir. Buna karşılık, daha yüksek bir dozaj adsorbanın aktif bölgelerinde tıkanıklığa neden

olabilir. Khan ve Nazir (2015), bir Fe_2O_3 /kitosan-bambu testere tozu kompoziti kullanarak 0,5 g L'lik bir dozajda bromotimol mavisi için 217,39 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir. Buna karşılık, Ebrahimian Pirbazarı ve ark., (2014) 1.0 g/L NaOH ile muamele edilmiş Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile aşılanmış buğday samanı dozajında metilen mavisi 1374,46 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Bu bulgular, ortaya çıkan olumlu etkileri açıkça göstermektedir.

Son olarak, temas süresindeki bir artış, boyaların adsorpsiyonla uzaklaştırılması üzerinde olumsuz ve/veya olumlu etkilere sahip olabilir. Adsorbent ve boya moleküllerinin aktif bölgeleri arasında denge kurulduğunda, reaksiyon süresindeki ilave bir artış adsorpsiyonda artışa yol açmaz. Khan ve Nazir (2015) Fe_2O_3 /kitosan-bambu testere tozu kompoziti üzerinde 30 dakikada bromotimol mavisi için 217,39 mg/g adsorpsiyon kapasitesi gözlemlemiştir. Buna karşılık, nano boyutlu Co/Cr-kodlanmış ZnO adsorban üzerinde metil oranj için 1057,90 mg/g adsorpsiyon kapasitesinin 120 dakikada elde edilmesi, reaksiyon süresindeki artışın adsorpsiyon prosesi üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermektedir (Li ve ark., 2018).

Tablo 1.3. Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler

Faktör	Belirgin özellikleri	Adsorpsiyon üzerindeki etkisi	Notlar
Başlangıç boya konsantrasyonu	Sulu çözeltide çözünmüş boya miktarının ve boya adsorpsiyonunun miktarının gösterilmesi, adsorbanın yüzeyinde bulunan aktif bölgelerle doğrudan ilişkilidir.	Artan boya konsantrasyonu, adsorbanın doymamış aktif bölgeleri doygun hale gelene kadar adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur.	Sulu bir ortamda, başlangıçtaki boya konsantrasyonu eser düzeyden mg/L'ye veya hatta daha fazlasına kadar değişebilir.
Çözelti pH'ı	Boya adsorpsiyonunda önemli bir role sahiptir. İyonize boya molekülleri tarafından sağlanan elektrostatik yüklerin derecesini kontrol eder ve değişen pH ile değişen adsorpsiyon miktarlarına neden olur.	pH'daki bir değişiklik, adsorbanların iyonizasyon seviyesindeki ve yüzey yükündeki değişiklik nedeniyle boya molekülleri ve adsorbanlar arasındaki reaksiyonu etkiler. Literatürde, düşük ve yüksek pH'ın sırasıyla anyonik ve katyonik boyaların adsorpsiyonunu desteklediği bulunmuştur.	Boya atıksularının pH'ı, farklı tuz türlerinin (asidik ve bazik) varlığına bağlı olarak değişebilir.

Tablo 1.3 (Devamı) Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler

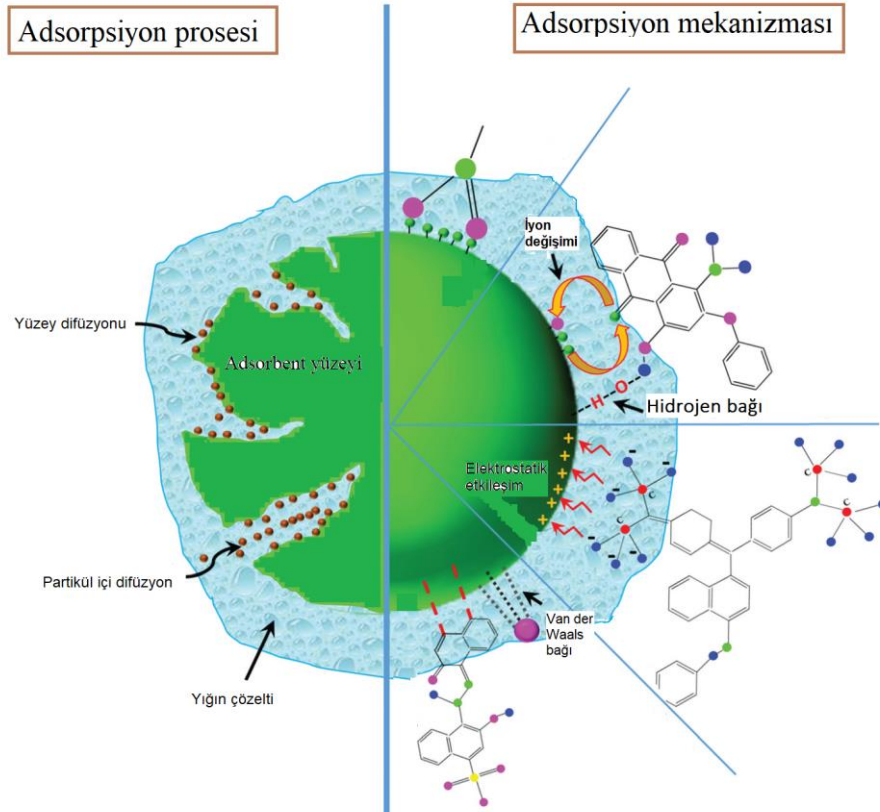
Adsorbent dozajı	Boya partiküllerini uzaklaştırmak için kullanılan adsorbent miktarını gösterir.	Genel olarak, dozdaki bir artış daha aktif bölgeler sağlar ve bu da adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur.	Yüksek doz, artım sürecinin ekonomisini etkiler.
	Adsorbentin yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile doğrudan ilişkilidir.	Ancak yüksek dozaj aktif bölgelerde tıkanıklığa neden olur.	
Sıcaklık	Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik doğasını gösterir.	Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış endotermik doğayı gösterirken, adsorpsiyon kapasitesindeki azalma sıcaklık artışı reaksiyonların ekzotermik doğasını gösterir.	Genel olarak, sıcaklıktaki bir artış adsorpsiyon kapasitesini artırır, ancak daha yüksek bir sıcaklık istenmez.
	Genel olarak, sıcaklıktaki bir artış adsorpsiyon kapasitesini artırır, ancak daha yüksek bir sıcaklık istenmez.		
Reaksiyon süresi	Adsorbent ve adsorbat arasındaki temas süresini gösterir.	Temas süresindeki bir artış, adsorbent ve boya moleküllerinin aktif bölgeleri arasındaki denge kurulana kadar adsorpsiyon üzerinde olumlu etkilere neden olur.	Yüksek reaksiyon süresi, enerji gereksinimlerindeki artış nedeniyle arıtma proseslerinin ekonomisini etkiler.

1.4.2. Boya adsorpsiyonunun mekanizması

Bir adsorbentin yüzeyinde atıksudan boyanın adsorpsiyonu, Şekil 1.2’de şematik olarak gösterildiği gibi çeşitli adsorpsiyon mekanizmalarıyla sağlanır. Su kirleticilerinin adsorbentlere adsorpsiyonu esas olarak elektrostatik çekim, π - π etkileşimleri, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, asit-baz reaksiyonları ve hidrofobik etkileşim ile sağlanmaktadır (Lu ve Astruc, 2020). Shen ve Gondal (2017) elektrostatik ve moleküller arası etkileşimlerin adsorbentin yüzeyinde rodamin B boyasının adsorpsiyonunu yönettiğini rapor etmiştir. Zheng ve ark., (2019) kongo red ve metil oranj gibi anyonik boyaların GO–NiFe-LDH’a adsorpsiyonunun, elektrostatik çekim ve iyon değişimi olayı ile sağlandığını rapor etmiştir.

Ayrıca, iyon değiştirme mekanizması, bir sıvı (boya çözeltisi) ve katı faz (adsorban) arasındaki iyon değişimini içerir. Ebrahimian Pirbazari ve ark., (2014), Fe₃O₄ ile aşılanmış NaOH ile muamele edilmiş buğday samanı üzerindeki metilen mavisi

boyasının gideriminde iki ana mekanizmayı, yani bir yüzey kompleksinin oluşumu ve boya molekülü ile adsorpsiyon yüzeyleri arasında iyon değişimini kapsadığını öne sürmüştür. Bir yüzey kompleksinin oluşumu, iyonların adsorbent yüzeyinde bulunan çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarına bağlanması ve adsorbent-adsorbat yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanan adsorpsiyon işlemi ile ilişkili bir mekanizmadır. Cojocarü ve ark., (2019) asit turuncu 7 boyası ve adsorbentler arasında hidrojen bağlarının oluşumunun adsorpsiyon sürecini açıkladığını öne sürmüştür. Siddiqui ve ark., (2019)'na göre, metilen mavisi ve MnO_2/BC arasındaki H-bağları, MnO_2/BC 'de bulunan $-OH$ grupları ile metilen mavisi moleküllerinde bulunan akseptör arasındaki etkileşim nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Benzer şekilde, $\pi-\pi$ bağ/ π -etkileri/ π -etkileşimleri (kovalent olmayan), elektrostatik etkileşimlere benzer şekilde, pozitif yüklü moleküllerin negatif yüklü yüzeylerle etkileştiği π sistemlerini içerir. Ayrıca adsorpsiyon işlemi aynı anda birden fazla mekanizmayı takip edebilir. Örneğin, Thamer ve ark. (2019) coomassie brilliant mavi R 250 boyasının adsorbentlerin yüzeyinde adsorpsiyonu elektrostatik etkileşimler, $\pi-\pi$ etkileşimleri ve moleküller arası H-bağları tarafından yönetildiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon mekanizması

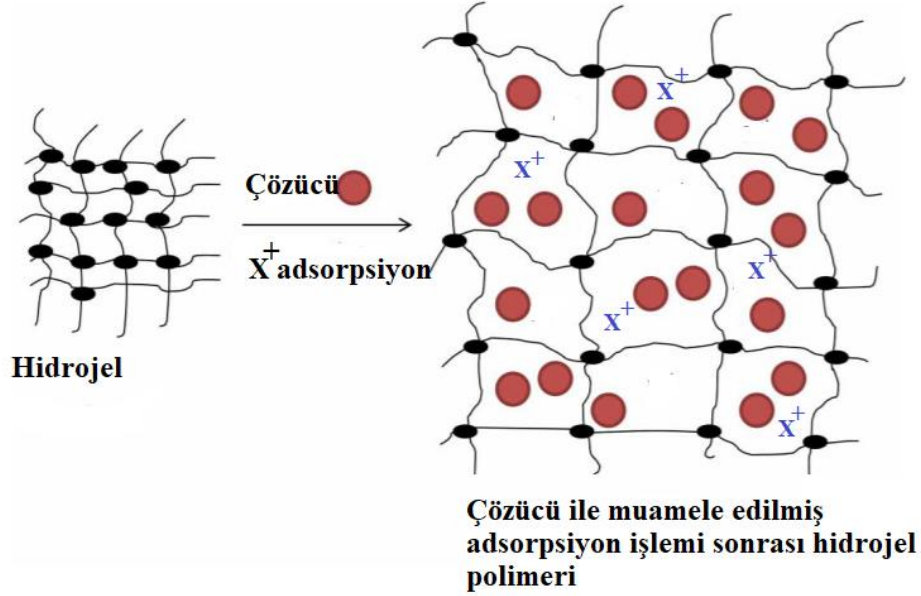
1.5. Hidrojeller

Hidrojeller, suda çözünemeyen ancak sulu ortamda kendi şekillerini muhafaza ederek, suyu adsorplayabilen maddelerdir (Taşar ve ark., 2015; Öz, 2005; Üzüm, 2008). Başka bir şekilde tanımlanacak olursa, çapraz olarak bağlanmış ağ yapısındaki üç boyutlu polimerler diyebiliriz (Boztepe ve ark., 2015). Hidrojel yapısında iyon halinde monomerler var ise, adsorpsiyon özelliği gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı, adsorbent olarak görev alırlar (Tosun ve ark., 2019; Saraydın ve ark., 2001; Duran ve ark., 1999). Bu polimerler birbirlerine hidrojen bağları, van der Waals güçleri, hidrofobik etkileşimler gibi diğer bağlanma kuvvetleri ile çapraz bağlanan hidrofilik polimer moleküllerinden oluşurlar. Polimerlerin hidrojel yapıda olabilmesi için polimerin ana zincirinde veya yan dallarında hidroksil, karbonil, karboksil, amin veya amid gibi hidrojen bağı oluşturabilecek hidrofil grupların olması gerekmektedir. Bu gruplar ne kadar fazla ise su tutma dercesi o kadar fazladır (Ödemiş, 2014). Ağlar, homopolimerler veya kopolimerlerden oluşur ve fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar nedeniyle çözünmezler. Güçlü su emicilikleri ve kauçuksu yapıları, doğal dokulara benzerler ve iyi bir biyouyumluluk ve biyolojik inertliğe sahiptirler. Hidrojeller toksik olmayabilir, kimyasal olarak stabil olabilir ve sulu ortamlarda düşük bir ara yüzey gerilimi sergileyebilir. Hidrojeller, kontakt lensler, yara sargısı, biyosensörler için membranlar ve yapay kalp için astarlar gibi biyomedikal malzemelerin hazırlanması için iyi adaylardır (Akkaya ve Ulusoy, 2011; Budtova ve ark., 1993; Oztop ve ark., 1998). Tutulan su miktarı toplam ağırlığın $20 \pm 100\%$ arasında olmalıdır. Eğer su içeriği 100% 'ü aştığında bu hidrojeller süperadsorban hidrojeller olarak adlandırılır. Dekstranlar, nişasta, alginatlar ve kolajenler, hidrojel oluşturmak üzere çapraz bağlanabilen doğal polimerlerin örnekleridir. Sentetik polimerlere dayalı hidrojeller, poli(hidroksialkil metakrilatlar), poli(akrilamid), poli(etilen oksit), poli(N-vinil 2-pirolidon) ve poli(vinilalkol) gibi polimerlerdir. Wichterle ve Lim (1960), poli(2-hidroksi etil metakrilat) bazlı bir hidrojinin sentetik biyouyumlu bir materyal olabileceğini öne süren ilk kişilerdi. Son zamanlarda hidrojeller, kontrollü ilaç dağıtım sistemleri, kan damarlarının değiştirilmesi, yara pansuman, yumuşak doku ikamesi, kontakt lensler ve çeşitli diğer ilgili ve potansiyel kullanımlar dahil olmak üzere çok çeşitli biyomedikal uygulamalar kullanılmaktadırlar. Hidrojeller, in vivo implante edildiklerinde genellikle çok iyi tolere edilirler ve kan veya dokularla temas halindeki protezlerin birçok işlevine uyacak şekilde kolayca uyarlanabilirler. Hidrojellerin en karakteristik özelliği, su varlığında şişmeleri ve

yokluğunda büzülmeleridir. Şişmenin derecesini kontrol eden en önemli iki faktör, polimer zincirlerinin hidrofilikliği ve çapraz bağ yoğunluğudur. Bazı uyaranlara duyarlı monomerleri ya ağ yapısının omurgasına ya da asılı gruplar olarak dahil ederek, duyarlı özelliklere sahip hidrojeller hazırlamak mümkündür. Bu hidrojeller, bir sinyale yanıt olarak şişme, büzülme, bükülme ve hatta bozulma yeteneğine sahiptir. Bu uyaranlara duyarlı hidrojeller aynı zamanda akıllı hidrojeller olarak da adlandırılır. Çevre koşullarındaki küçük değişikliklerle geri dönüşümlü olarak şişer ve küçülürler. Hidrojellerde ani hacim değişikliklerine neden olan en yaygın çevresel faktörler pH, sıcaklık, elektrik alanı, iyonik güç ve tuz türüdür. Bu hidrojellerin biyomedikal uygulamalardaki geniş uygulama yelpazesine ek olarak, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde de kullanılmaktadırlar (Güven ve ark., 1999).

Literatürde en çekici uygulamalardan biri hidrojellerin kullanımını içermektedir. Hidrojel malzemeleri, atık su arıtma, kimyasal sensörler ve tıbbi teknoloji gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojeller büyük bir potansiyele sahiptir çünkü büyük miktarda su veya biyolojik sıvıyı emebilirler ve yumuşak bir kıvamın yanı sıra yüksek gözeneklilik sunarlar. İyonik, H-bağları veya hidrofobik kuvvetler gibi moleküler karışıklıklar ağın oluşumunda anahtar rol oynuyorsa, hidrojeller tersine çevrilebilir jeller olarak bilinir (Fan ve ark.,2017, Singh ve ark., 2017). Bu karışıklıklar genellikle tersine çevrilebilir ve pH, çözeltinin iyonik gücü veya sıcaklık gibi çevresel koşulları değiştirerek çözülebilir. Bu nedenle hidrojeller sayısız avantaj sunar ve farmasötiklerin kontrollü salınımı için kullanılabilir. Bugüne kadar, küresel nüfusun büyümesiyle birlikte, farmasötik teknolojide kullanım için hidrojeller giderek daha fazla geliştirilmiştir. Biyo-bazlı malzemeler kullanan hidrojellerin tasarımı, sürdürülebilir kalkınma için en etkili yollardan biri olarak kabul edilir. Hidrojel uygulamaları için biyo-bazlı malzemelerin sentezi ile ilgili olarak, jelatin, toksik olmama, yüksek su absorpsiyonlu biyobozunabilirlik ve biyoyumluluk gibi birçok avantaj sunduğu için en etkili biyo-bazlı polimer olarak kabul edilir. Bu özelliklerin, jelatini ilaç dağıtım araçlarına ilişkin olarak mükemmel bir aday haline getirmesi dikkate değerdir. İlaç dağıtım sistemlerindeki hidrojeller, kontrollü bir salım mekanizması aracılığıyla ilaçları belirli bir süre boyunca vermek için kullanılabilir. Hidrojellerin kullanımı, azaltılmış ilaç dozajları, maliyetleri ve yan etkileri gibi birçok avantaj sunar. İlaç dağıtım sistemlerinde hidrojellerin kullanımının şişme yeteneklerine bağlı olduğuna dikkat etmek önemlidir. Şişme mekanizması, ilaç moleküllerinin kan

dolaşımına salınmasına ve emilmesine izin veren çapraz bağlı polimer zincirleri arasındaki mesafenin artması nedeniyle oluşur (Treesuppharat ve ark., 2017).



Şekil 1.3. Hidrojinin yapısının şematik gösterimi (Muya ve ark., 2016)

1.5.1. Çapraz bağlanma

Polimerlerin hidrojel özellikte olması için çapraz bağlanma tepkimesi meydana gelmelidir. Bu yüzden bir çapraz bağlayıcı ajanı kullanarak polimer oluşumu esnasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabilir veya polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ve kovalent bağlar ile birbirine bağlanması şeklinde olabilir. Başka bir yol olarak da çapraz bağlayıcı görevi gören yüksek enerjili bir iyonlaştırıcı ışın ile bağlanma mümkün olmaktadır. Doğrusal ya da dallanmış polimerler, polar ya da apolar çözücüler içinde rahatlıkla çözünebilirler. Ancak, ağ yapılı polimerlerde birden fazla zincir vardır ve bu zincirler birbirlerine çok güçlü kovalent bağlar ile bağlanmıştır. Bu yüzden hidrojjeller organik çözücülerde çözünmezler sadece şişerler (Bayraktar, 2013).

1.5.2. İyonik hidrojjeller

İyonik hidrojjeller, iyonik yüke sahip monomerin polimerizasyonu ile hazırlanırlar. Monomerler pozitif yüklü ise “katyonik hidrojel” olarak, monomer yükü negatif olduğunda

“anyonik hidrojel” ismi ile adlandırılırlar. Hem pozitif hem de negatif yüklerin ikisi de bulunuyorsa, “poliamfolitik” hidrojel olarak adlandırılır. Ana zincirde (+) ve (-) yüklü grupların varlığı uyarılara karşı olan duyarlılığı artırır. Bu yapılar asidik veya bazik gruplar içerirler. Sulu ortamda asidik ve bazik gruplar iyonize olurlar ve jelde sabit yük oluşumuna neden olurlar. Böylece yüklerin elektrostatik itme kuvveti sonucunda ağ yapılı hidrojel içine daha çok çözücü girebilir (Ödemiş, 2014)

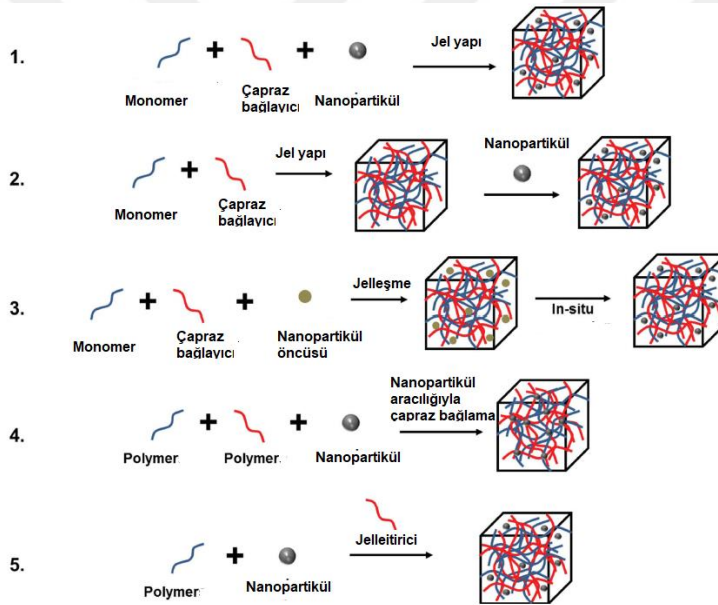
1.5.3. Hidrojel kompozitler ve adsorpsiyon

Günümüzde nanopartiküller, dökme malzemelere kıyasla özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle yaygın tüketici ürünleri ve cihazlarında uygulamalarını bulmaktadır. Bu eğilim, nanoparçacık teknolojisinin güvenliği konusunda kamuoyunda tartışmalara yol açtı ve düzenleyici otoriteler birçok ülkede müdahalede bulundu. Nanopartiküllerin uygulanmasındaki zorluklar, insan sağlığı ve çevre için azaltılmış risklerle sonuçlanan hidrojellere dahil edilerek potansiyel olarak üstesinden gelinebilir (Thoniyot ve ark., 2015). Ek olarak, bu iki tamamen farklı malzeme türünün yenilikçi bir kombinasyonunun, yalnızca yapısal çeşitlilik değil, aynı zamanda çok sayıda özellik geliştirmesi de ürettiği düşünülmüştür. Bu tür özellik geliştirmeleri, geliştirilmiş mekanik mukavemet ve uyaran tepkisi ile sonuçlanan hidrojel-nanopartikül kompozit malzemeler üzerine yapılan araştırmaların ana odak noktasıydı. Polimerler ve polimer ile birlikte başka malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler de boya giderimleri için kullanılmaktadır (Keskin, 2016). Son zamanlarda montmorillonit, bentonit, sersit ve mika veya mikronize inorganik malzemeler kullanılarak monomerlerin seyreltilmiş çözeltisinin polimerizasyonu yoluyla süper emici-bükülmüş kompozitlerin sentezi araştırılmıştır (Kabiri ve Zohuriaan-Mehr, 2003). Farklı süper adsorban hidrojeller (SAH’ler), özellikle bunların kompozitleri, nemli havadan su buharını yakalamak için katı kurutucular olarak kullanılmıştır (Mittal ve ark., 2020). Bu özelliklerinden dolayı çalışmamızda kullandığımız polimerin çok iyi bir adsorbent özellik gösterdiğini düşünmekteyiz.

1.5.4. Hidrojellerin sentezi

Hidrojeller tipik olarak iyi oluşturulmuş iki prosedürden biri ile sentezlenir: (a) hidrofilik monomerlerin polimerizasyon ve eşzamanlı veya polimerizasyon sonrası çapraz

bağlanması ve (b) potansiyel hidrojel özelliklerine sahip mevcut polimerlerin hidrofilizasyonunun değiştirilmesi. Hidrojellerin duyarlı davranışı, onları adsorpsiyon, zenginleştirme ve ayırma işlemlerindeki bazı özel uygulamalar için de çok çekici malzemeler haline getirir. Proteinler, enzimler, biyomoleküller veya boyalar, pigmentler veya metal iyonları için seçicilik gösteren yerler, radyasyona bağlı polimerizasyon yoluyla ağ yapısına kolayca dahil edilebilir. Son on yılda bu laboratuvardan yayınlanan bir dizi makale, kopolimerik hidrojelleri sentezlemek için sulu monomer çözeltilerinin ışınlanmasının avantajlarını açıkça gösterdi. Bu bağlamda, çok küçük miktarlarda bile diprotik asit içeren monomerlerin kullanılmasının, başlangıç monomerleri homopolimerlerinin hidrojellerine büyüleyici özellikler kazandırdığı kanıtlanmıştır (Güven ve ark., 1999).



Şekil 1.4. Eşit dağılımlı hidrojel-nanopartikül konjugatları elde etmek için kullanılan beş ana yaklaşım: 1) bir nanopartikül süspansiyonunda hidrojel oluşumu, 2) nanopartiküllerin jelleşmeden sonra hidrojel matrisine fiziksel olarak gömülmesi, 3) önceden oluşturulmuş bir jel içinde reaktif nanopartikül oluşumu, 4) çapraz bağlama hidrojel oluşturmak için nanopartiküllerin kullanılması, 5) nanopartiküller, polimerler ve farklı jelatör molekülleri kullanılarak jel oluşumu (Thoniyot ve ark., 2015)

1.5.5. İn-sitü polimerizasyon metodu

Polimer/inorganik madde kompozitlerinin sentezinde kullanılan birkaç yöntem bulunmaktadır. İn-sitü (yerinde polimerizasyon) metodunda sıvı monomer veya monomer

çözeltileri ile katman formundaki kompozit yapılacak malzeme şişirilir. Böylece katman aralarına giren monomerler tabaka halinde bir yapı oluştururlar. Polimerizasyon ısı ya da ışın tarafından, kullanılan uygun başlatıcının tabakalar arasına difüzyonu ile ya da tabakalar arasında sabitlenmiş organik başlatıcı veya katalizör tarafından başlatılabilir. (Sun ve ark., 2004). Bu yöntemde nano yapılı ve katkı maddeleri polimerleşme reaksiyonu sırasında sıvı haldeki monomerlerine direkt olarak eklenir. Yani polimerizasyon ortamına eklenen katkı maddeleri ile birlikte aynı anda gerçekleştirilmektedir. Böylece dolgu maddeleri monomerlere bağlanır. (Brody, 2003).

1.6. Naftol yeşili B adsorpsiyonu için literatürde yapılmış önceki çalışmalar

Boyalı atıksuların adsorpsiyon prosesi ile arıtımı üzerine yapılmış çok sayıda çalışma vardır. Bunlardan naftol yeşili B için yapılmış olan bazı çalışmalar aşağıdaki gibidir:

Zhang ve ark., (2022) yapmış oldukları çalışmada, bir metal kompleks boya olan naphthol green B'nin renk giderimi ve bozunması için etkili bir nanomalzeme geliştirilmiştir. Nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI)'i korumak ve giderim verimliliğini artırmak için kitosan (CS) ve atapulgit (APT) ile nZVI modifiye edilmiştir. NGB'nin uzaklaştırılması pH, reaksiyon süresi, adsorbent dozajı ve başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. nZVI/CS/APT'nin hızlı bir adsorpsiyon kinetiğine sahip olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 192,30 mg/g olduğu bulunmuştur.

Al-musawi ve ark., (2021) Irak Ca-montmorillonit kilini, kilin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için Fe-Ca-montmorillonit nano kompozitine dönüştürülerek anyonik boya naftol yeşil B'yi adsorbe etmek için kullanmışlardır. Kil dozu, başlangıç boya konsantrasyonu, boya çözeltilerinin pH'ı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi boyaların giderim verimini etkileyen denge adsorpsiyon parametreleri her iki kil için de incelenmiştir. Optimum çalışma koşullarında adsorpsiyon izotermi, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi gibi çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak tanımlanmış ve bu izotermi için adsorpsiyon sabitlerinin değerleri değerlendirilmiştir. Denge verileri Freundlich izotermi ile uyum sağlamıştır. Dubinin-Radushkevich izoterminden hesaplanan ortalama serbest enerji değerleri, naftol yeşil B'nin her iki kile adsorpsiyonunun fizyosorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔG° , ΔH° ve ΔS°

değerleri, naftol yeşil B'nin adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Gunasundari ve ark., (2020) naftol yeşili B boyasının adsorpsiyonu için ultrasonik destekli *Spirulina platensis* (UASP) alg tozunun kullanımı analiz etmişlerdir. Kesikli giderim araştırmaları, sulu çözeltideki naftol yeşili B boya moleküllerini ortadan kaldırmak için UASP dozu, temas süresi, başlangıç naftol yeşili B boya konsantrasyonu ve naftol yeşili B çözelti pH'ı dahil olmak üzere çeşitli çalışma koşullarıyla yapılmıştır. UASP ile naftol yeşili B giderimi için en uygun çalışma koşulları, temas süresi 60 dakika, dozaj 3 g/L, başlangıç NGB boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 3 ve sıcaklık 30 °C olarak elde edilmiştir. Boya uzaklaştırma verileri, Langmuir, Freundlich, Toth ve Hill izoterm modelleri gibi dört adsorpsiyon izoterm modeli kullanılarak incelenmiştir. Üretilen deneysel veriler sırasıyla Freundlich > Hill > Toth > Langmuir izoterm modellerine uyum sağlamıştır. Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 137,9 mg/g olmuştur. Yalancı birinci dereceden, ikinci dereceden kinetik ve parçacık içi difüzyon modelleri araştırılmıştır ve sonuçlar yalancı birinci dereceden kinetiğe uyum sağlamıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir ve sonuçlar naftol yeşili B adsorpsiyonunun ekzotermik, kendiliğinden ve uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır. Sonuçlar, UASP'nin sulu çözeltiden naftol yeşili B boyasının giderilmesi için pahalı olmayan bir biyosorbent olarak kullanıldığını göstermiştir.

Chen ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada, naphthol green B'yi sulu çözeltiden gidermek için kullanıkları polipirol/Attapulgit destekli nano boyutlu sıfır değerli demir (PPy/APT-nZVI) kompozitleri, kimyasal oksidatif polimerizasyon ve sıvı faz indirgeme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Farklı materyallerin karşılaştırma deneyi, naphthol green B'nin PPy/APT-nZVI (1:0,5) kullanılarak %99,59'unun, APT, PPy, PPy/APT ve nZVI'dan çok daha yüksek olarak 25 dakika sonra giderildiğini göstermiştir. PPy/APT-nZVI (1:0,5) kompozitlerinin morfolojisi ve yapısı transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, dinamik çalışmalar, giderme işleminin yalnızca adsorpsiyon için sözde ikinci derece modeliyle değil, aynı zamanda bozunma işlemi için sözde birinci derece modeliyle de oldukça tutarlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu, gidermenin kimyasal yüzey sınırlayıcı adım tarafından kontrol edildiğini kanıtlamıştır. Olası mekanizma doğrulanmış adsorpsiyon ve bozunmanın her ikisi de giderme işlemine dahil olmuştur. Naphthol yeşili B'nin PPy/APTnZVI (1:0,5) yüzeyine hızlı adsorpsiyonunu içeren ve nZVI

tarafından bozulan olası bir uzaklaştırma mekanizması öne sürülmüştür Ek olarak, kararlılık çalışması, nZVI aktivitesinin, bu tür güçlü koruyucu PPy/APT katmanları nedeniyle tek nZVI'ninkinden daha uzun süre koruyabildiğini doğrulamıştır.

Masoudian ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada, naftol yeşili B ve fenol kırmızısı boyalarının sulu çözeltilerden eşzamanlı ve rekabetçi ultrasound destekli giderimi, fıstık kabuğu aktif karbonu (Zn-S:Cu-NPs-PAC) üzerine yüklenen bakır katkılı çinko sülfür nanopartiküller ile hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yeni adsorbent, FT-IR, EDX, SEM ve parçacık boyutu dağıtım teknikleri ile tanımlanmıştır. İlk olarak, pH'ın giderme verimliliği üzerindeki etkisi optimize edildi ve daha sonra boyaların ikili durumlarında sonikasyon süresi, başlangıç boya konsantrasyonları ve adsorbent dozajı gibi değişkenlere bağımlılığı yanıt yüzeyi yöntemi altında merkezi kompozit tasarım ile araştırıldı ve optimize edildi. Deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki iyi uyum, mevcut modelin adsorpsiyon için uygunluğunu desteklemiştir. Ultrasound, kütle transferini ve performansı güçlü bir şekilde artırırken, 0.035 g adsorbent dozajında hızlı sürede (6 dakika) yüksek oranda (>%99.0) boyalar uzaklaştırılmıştır. İkili sistemde deneysel denge verileri ılımlı koşullarda Langmuir modeli ile uyum sağlamıştır (fenol kırmızısı için 196 mg/g, naftol yeşili B için 76 mg/g). Çeşitli zaman aralıklarında yapılan deneylerin kinetik değerlendirmesi, adsorpsiyon proseslerinin tanımlanması için yalancı ikinci dereceden modellerin uygulanabilirliğini ortaya koymuştur.

Rajeswari ve Arivalagan (2017) naphthol yeşili B boyasının sulu çözeltide adsorpsiyon davranışını Casuarina equisetifolia kabuk karbonu kullanılarak araştırılmışlardır. pH, adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel faktörlerin etkisi kesikli sistem kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir ve Freunlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Termodinamik parametreler hesaplanmış ve Casuarina equisetifolia kabuk karbonu kullanılarak naphthol yeşili B boyasının adsorpsiyonunun endotermik ve fiziksel adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin kinetiği, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modeline uyum sağlamıştır.

Rizk ve ark., (2014) ticari kömür ve yaygın kil minerali olan kaolinit ve taflanın naftol yeşili B'nin giderimi için düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilirliğini kesikli sistemde araştırmışlardır. Çözelti pH'ının, denge süresinin, başlangıç boya konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sorpsiyonun hızlı olduğunu ve asidik pH'ın naftol yeşili B'nin sorpsiyonu için uygun olduğunu

göstermiştir. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, dengede naftol yeşili B boyasının tek tabaka kapasitesinin kömür, kaolinit ve tafla için sırasıyla 232,56, 25,80 ve 23,86 mg/g olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla uzaklaştırılan boya miktarı artmıştır, bu da sorpsiyon prosesinin endotermik yapısını göstermektedir.

Mazur ve Adamczyk (2012) yaptıkları çalışmada, aktif karbon F-300 kullanılarak tekstil atıksularından naftol yeşili B'nin giderimi araştırılmıştır. Aktif karbon rejenerasyonu için iyi bir oksidan olan Fenton reaktifi kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, taze aktif karbon için 21 mg/g ve rejenerasyondan sonra 33 mg/g olarak elde edilmiştir. En yüksek giderim verimliliği %88 (4. rejenerasyondan sonra karbon), en düşük %74 (saf karbon için) bulunmuştur. Deneysel veriler Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmış ve korelasyon katsayısı (R^2) değeri Langmuir modeline daha iyi uyum göstermiştir. Deneysel veriler, seçilen aktif karbonun tekstil atıksularından boyaların giderimi için kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak model testlerinin gerçek atıksu numuneleri üzerinde doğrulanması gerektiği çalışmada rapor edilmiştir.

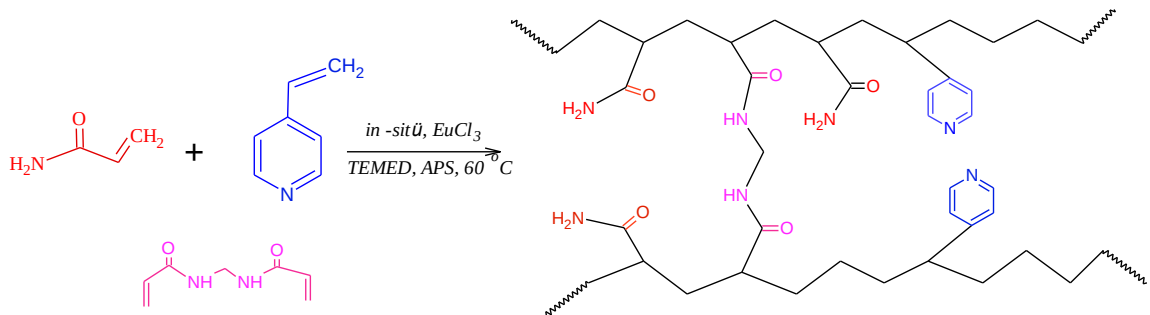
2. MATERİYAL ve METOT

2.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan monomerler; Akrilamid ve 4-vinil pridin, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED, katalizör), N,N'-Metilenbisakrilamide (MBA, çaprazlayıcı olarak), Amonyum persülfat (APS, SRP başlatıcısı), NaOH, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan temin edilmiştir (Tablo 2.1).

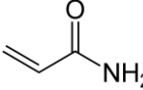
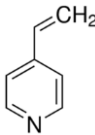
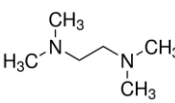
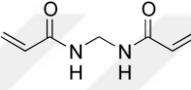
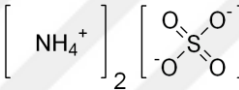
2.2. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ Katkılı Hidrojel Adsorbentinin Sentezi

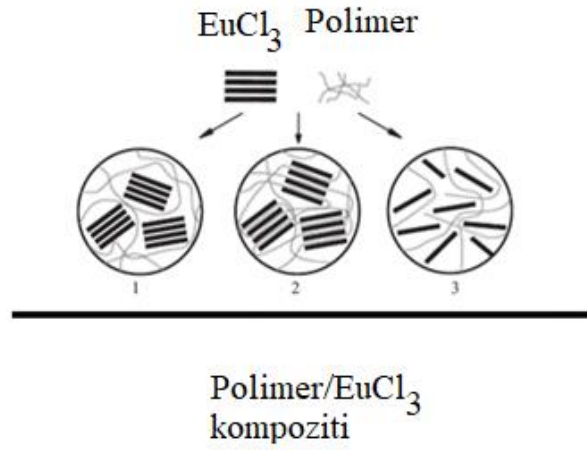
Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozit kopolimeri serbest radikalik in-sitü polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Saf çapraz bağlı AAm-4-VP/EuCl₃ kompozitini hazırlamak için 2 g AAm, 1g 4-vinilpridin saf suda çözülerek deney tüpüne koyuldu. Daha sonra toplam monomer miktarının %2'si kadar EuCl₃ çözelti ortamına eklenerek, çözünmesi sağlandı. Sırası ile çapraz bağlayıcı MBA (molce %1), hızlandırıcı TEMED (molce %2) ve başlatıcı APS (molce % 2) 10 mL karışım içine eklenerek 60 °C sabit sıcaklığa sahip alimünyum haznesine yerleştirildi. Polimerizasyon 3 saat devam ettirildi ve bu sürenin sonunda deney tüpü kontrollü şekilde kırılarak hidrojel çıkarıldı. Jel üründeki kalmış olabilen monomerleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için hidrojel polimeri 0.1M NaCl çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra oda sıcaklığında saf su ile yıkandı. Şekil 2.1'de poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ hidrojelinin şematik gösterimi, Şekil 2.2' de EuCl₃ metal tuzunun polimer içindeki şematik dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.1. Poli(4-VP -ko-AAm)/EuCl₃ hidrojelinin sentezi

Tablo 2.1 Poli(4-VP -ko-AAm)/EuCl₃ hidrojel kompozitin sentezinde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları

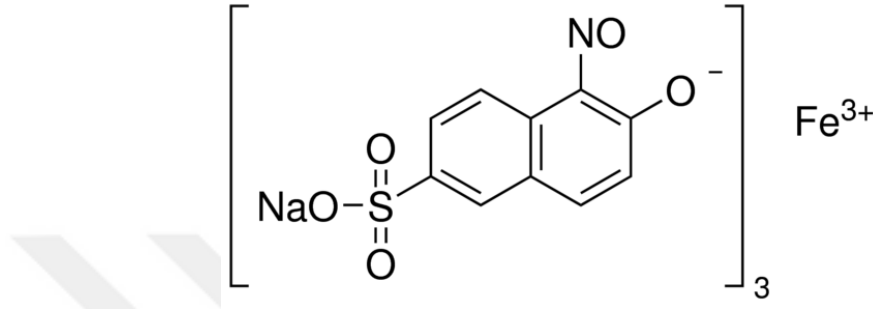
Madde	Molekül Yapısı	Kısaltılması
Akrilamid		AAm
4-vinilpidrin		4-VP
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin		TEMED
<i>N,N'</i> -Metilenbisakrilamide		MBA
Amonyum persülfat		APS
Europiyum (III) klorit		EuCl ₃



Şekil 2.2. EuCl₃ metal tuzunun polimer içindeki şematik dağılımı

2.3. Adsorbat

Bu çalışmada adsorbat olarak naftol yeşili B (kimyasal formülü $C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$ ve moleküler ağırlığı 878,79 g/mol) kullanılmıştır ve kimyasal yapısı Şekil 2.3.'de verilmiştir. Stok çözeltiler saf suda naftol yeşili B çözülerek hazırlanmıştır.



Şekil 2.3. Naftol yeşili B'nin kimyasal yapısı

2.4. Hidrojel Yapılı Adsorbentin Karakterizasyonu

Poli (4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ hidrojelinin FT-IR spektrumları, ATR ile Jasco 6700 marka FT-IR spektrometresi ile belirlendi. Spektrumlar 4000-400 cm⁻¹ bölge için kaydedilmiştir. Yüzey morfolojisi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi Hitachi S-3500 cihazı ile, X-ışını kırınımı spektrumu (XRD) bir röntgen difraktometresi (Riyacu miniflex-600) cihazı ile yapılmıştır.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Naftol yeşili B sulu çözeltilerden giderilmesi için poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin değerlendirilmesinde, tüm deneyler kesikli adsorpsiyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için deneysel çalışma aralıkları başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, temas süresi, poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ miktarı ve çözeltilerin pH'ı için sırasıyla 30-125 mg/L, 0-200 dk, 0,05-0,2 g/100 mL ve 4-10 olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı, 0,1 M NaOH ve 0,1 MH₂SO₄ kullanılarak ayarlanmıştır. Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacminde 250 mL'lik erlenler kullanılarak sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) sabit karıştırma

hızında (250 rpm) gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmada zamana bağlı olarak alınan numuneler 5000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir (Nüve, NF 200) ve sıvı kısım naftol yeşili B analizi için kullanılmıştır. Naftol yeşili B analizleri UV-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1800) cihazı kullanılarak 714 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Naftol yeşili B giderim verimi Denklem (2.1) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimi, \%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_t} \times 100 \quad (2.1)$$

Adsorplanmış Naftol yeşili B miktarı (q) mg/g olarak Denklem (2.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2.2)$$

Bu denklemlerde;

C_0 ve C_t sırasıyla $t=0$ ve $t=t'$ ’de çözeltideki naftol yeşili B konsantrasyonu (mg/L), V çözeltinin hacmi (L), ve m poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃’ün kütlesidir (g).

2.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbentın yüzeyinde adsorbe edilen boya miktarına karşı çözeltide bulunan serbest boya konsantrasyonunun çizilmesiyle elde edilir. Bu çalışmada, adsorpsiyon verilerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır.

2.6.1. Langmuir izotermi

Bu modele göre, adsorbanın yapısı homojendir, bu da tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşit adsorpsiyon enerjilerine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon sadece tek tabakada veya adsorbanın yüzeyinde bulunan sabit sayıda adsorpsiyon bölgesinde meydana gelir (Perez-Marin ve ark., 2007).

Bu izotermin doğrusal olmayan denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_{den} = \frac{q_m b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (2.3)$$

Burada q_m doygunlukta veya tek tabaka kapasitesinde adsorbe edilen maksimum naftol yeşili B miktarı (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabitidir (L/mg).

Denklem (2.3)'ün doğrusal hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (2.4)$$

2.6.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon ısısının homojen olmayan dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlayan ilk bilinen ampirik modeldir. Bu modelde, boya molekülü miktarındaki artış, adsorpsiyon kapasitesini artırır, diğer bir deyişle, boya molekülü bir adsorpsiyon bölgesinde adsorbe edildiğinde, adsorbent ve adsorbe edilen boya molekülleri arasındaki etkileşim, aynı adsorpsiyon bölgesinde diğer adsorbatların adsorpsiyonu için itici güç olarak hareket eder. Freundlich izotermi denklem (2.5)'de verildiği gibidir (Freundlich;1906):

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (2.5)$$

Freundlich sabitleri, K_F (mg/g) ve n (boyutsuz), sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkilidir.

Denklemin logaritmik şekli doğrusaldır ve denklem 2.6'da gösterildiği gibidir:

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (2.6)$$

2.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

Kinetik çalışmalardan elde edilen bilgiler, adsorpsiyon reaksiyonunun dinamiklerini ve hızını anlamak için faydalıdır ve bir arıtma sisteminde bir adsorbentin etkinliğini değerlendirmek için en önemli parametrelerden biridir. Kinetik parametreler, aşağıda

sırasıyla verilen yalancı birinci dereceden kinetik (Ramirez ve ark., 2011), yalancı ikinci dereceden kinetik (Ramirez ve ark., 2011) ve parçacık içi difüzyon (Javadian ve ark., 2014; Weber ve Morris, 1963) modellerini içeren denklemler kullanılarak analiz edilmiştir.

$$\ln(q_{den} - q_t) = \ln q_{den} - k_1 t \quad (2.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} \quad (2.8)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.9)$$

Burada q_t (mg/g), t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesidir. k_1 (1/dk), yalancı birinci dereceden modelin hız sabitidir ve t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek belirlenir. k_2 (g/mg/dk) yalancı ikinci derece modelin hız sabitidir, t 'ye karşı t/q_t 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden hesaplanır. k_i (mg/(g/dk^{1/2})), parçacık içi difüzyon hızı sabitidir ve q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ 'in eğiminden hesaplanır.

2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik çalışmalar ve termodinamik parametreler, adsorpsiyon davranışını tanımlamak için önemli ölçüde yardımcı olur ve adsorpsiyon verimliliğinin nasıl artırılacağı hakkında bilgi sağlar. Termodinamik parametreler, bir adsorpsiyon işleminin fizibilitesini ve kendiliğindenliğini, endotermik veya ekzotermik doğasını ve rastgelelik durumunu ifade eder. Gibbs serbest enerjisi değişimi ΔG° (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH° (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS° (kJ/mol K) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlere göre 25 °C, 35 °C ve 45 °C'lik farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı adsorpsiyon işlemi ile analiz edilmiştir (Saygılı ve Güzel, 2015; Nabil ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.10)$$

$$K_L = \frac{q_{den}}{C_{den}} \quad (2.11)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.12)$$

Burada; T , mutlak sıcaklık (K); R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol/K) ve K_L adsorpsiyon denge sabitidir. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ 'nin grafiğinin eğim ve kaymasından sırasıyla ΔH^0 ve ΔS^0 değeri elde edilir. Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik doğası, adsorpsiyon entalpisindeki değişim yoluyla belirlenmektedir.

2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), regresyon modeli denklemlerini ve çalışma koşullarını belirlemek için deneylerden elde edilen nicel verileri kullanan istatistiksel bir yöntemdir. YYY kullanılarak, farklı faktörlerin (işletme parametreleri) etkilerinin ve bunların adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileşimlerinin araştırılması, etkili faktörlerin belirlenmesi ve sürecin optimize edilmesi için ampirik model geliştirilmiştir. Tasarım, matematiksel modelleme ve optimizasyon için Design Expert 7.0 yazılımı (Stat-Ease Inc., ABD) uygulanmıştır. Yaygın olarak kullanılan tasarım türü olan merkezi kompozit tasarım (MKT), ikinci dereceden polinom modelini geliştirmek ve üç ana kontrol edilebilir değişkenin (faktörler) boyanın adsorpsiyon kapasitesi (çıktı yanıtı) üzerindeki etkisini incelemek için kullanılmıştır. Bu çalışmada seçilen bağımsız değişkenler; başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu (A), poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ dozajı (B) ve temas süresidir (C). Her faktör, Denklem (2.13)'e göre $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$ beş seviyede kodlanmıştır.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x}$$

Burada, x_i , i . bağımsız değişkenin boyutsuz kodlanmış değeri, X_i bağımsız değişkenin gerçek değeri, X_0 merkez noktada X_i 'nin değeri ve Δx interval değeridir.

Faktörlerin kodlanmış ve gerçek değerlerindeki deneysel aralıklar, Tablo 2.2'de verilmiştir. Deneyler 25 °C sıcaklık ve pH=5,42'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.2. Naftol yeşili B giderimi için bağımsız faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Aralık ve değerleri				
	$-\alpha(-1,682)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1,682)$
A: Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, mg/L	30	49,26	77,50	105,74	125
B: Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ dozajı (g/100 mL)	0,02	0,056	0,11	0,16	0,20
C: Temas süresi (dk)	10	48,51	105	161,49	200

Denklem (2.13) ile gösterildiği gibi bağımlı (adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)) ve bağımsız değişkenleri ilişkilendirmek için ikinci dereceden bir polinom yaklaşımı kullanılmıştır (Marchitan ve ark., 2010):

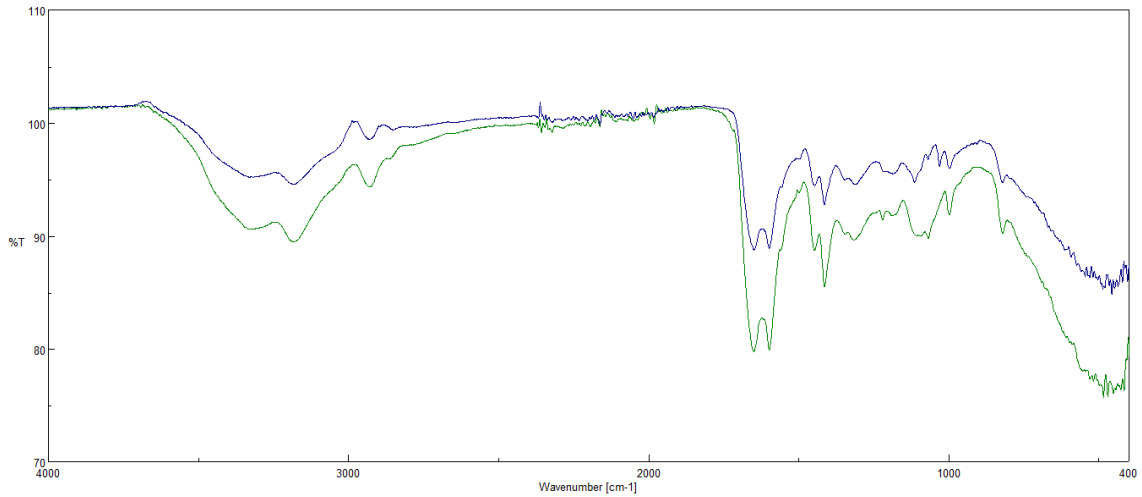
$$Y(mg/g) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + e \quad (2.13)$$

Burada, Y, tahmin edilen yanıt (adsorpsiyon kapasitesi); β_0 , sabit katsayı; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, lineer katsayılar; $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$, ikinci dereceden katsayılar; $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$, etkileşim katsayıları ve e rastgele hatadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Poli (AAm-ko-4-VP)/EuCl₃ Hidrojel Adsorbentinin Karakterizasyonu

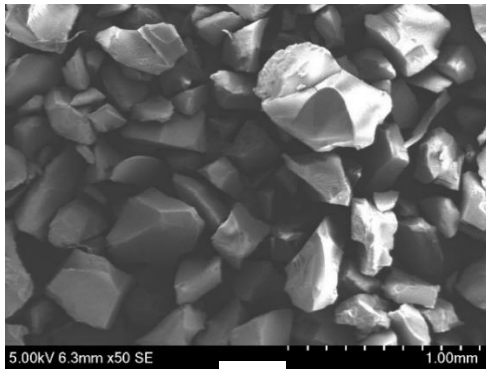
Çalışmada sentezlenen hidrojin karakterizasyonu IR analiz yöntemi ile yapıldı. Numunelerin FT-IR spektrumları, ortam sıcaklığında, azaltılmış toplam yansıtma (ATR) ile Jasco 6700 FT-IR spektrometresi ile belirlendi. Filmler numune tutucuya yerleştirildi ve tarama için preslenmiştir. FT-IR taramaları 400 ile 4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Şekil 3.1. poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃'nin adsorpsiyondan önce ve sonraki halinin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Hidrojel homopolimerler veya kopolimerler ağlardan oluşur ve fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar nedeniyle çözünmezler (Akkaya ve Ulusoy, 2011). Bu nedenle NMR teknikleri ile karakterize edilememiştir. Şekil 3.2'de poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ hidrojinin adsorpsiyondan önce (a) ve sonraki halinin (b) FT-IR spektrumunu göstermektedir. Akrilamit grubuna ait; 3328 cm⁻¹ görülen pikler-NH₂, ~1448 cm⁻¹ civarındaki pikler ise -C-N titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Keskin, 2016). C-N gerilme titreşimlerinin daha düşük frekanslara kaydırılması, Eu(III) iyonu ile AAm ve 4-VP arasında koordinasyon bağlarının oluştuğunu göstermektedir (Yan ve ark., 2011). 1649 cm⁻¹'deki pik ise amid karboniline (C=O) aittir. 30181'deki pik 4-vinilpiridine ait aromatik halka, 2929 cm⁻¹'de alifatik -C-H titreşimleri sonucu oluşmuştur. 1507 cm⁻¹'de gözlemlenen pik kopolimerdeki C=C birimleri için karakteristik piktir. Kopolimer içindeki metil ve metilen gruplarına ait asimetric gerilmeler 2978 cm⁻¹ ve 2769 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Eu-O gerilme titreşimine karşılık gelen 498 cm⁻¹ zayıf bant gözlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde iki olası mekanizma vardır: boya molekülleri ve adsorbent arasındaki elektrostatik çekim ve kimyasal reaksiyon. Boya adsorpsiyonundan önce ve sonra spektrumu karşılaştırırken belirgin bir değişimin olmadığı açıktır. Bu, adsorpsiyon işleminin yüzeydeki elektrostatik etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyondan sonraki (b) IR spektrumuna baktığımızda piklerde herhangi bir değişim görülmemiştir. Bu boya molekülleri ve kompozit moleküller arasındaki van der Waals etkileşimi ile açıklanabilir (Tanyol ve ark., 2019)



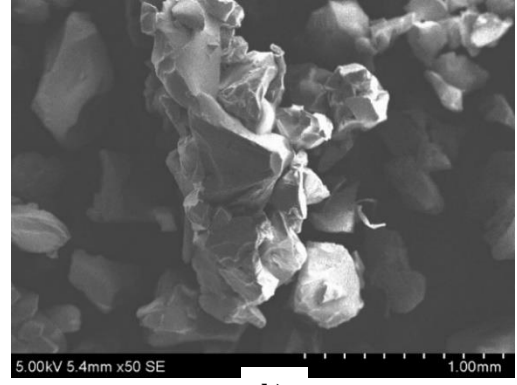
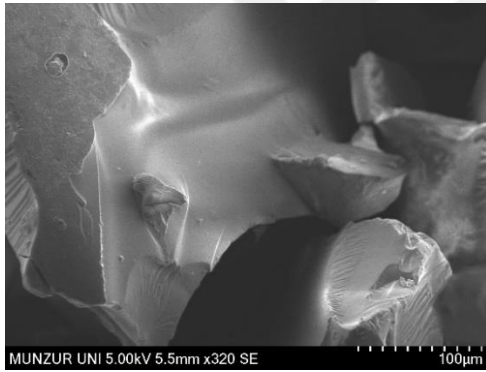
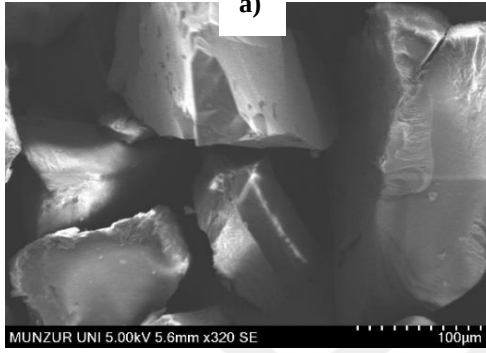
Şekil 3.1. Poli (4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitin IR spektrumu, (a) adsorpsiyondan önce, (b) adsorpsiyondan sonra

3.2. Yüzey Morfolojisi-EDX Analizi

SEM yüzey görüntüleme tekniğidir. Bu karakterizasyon metodu ile, özellikle kompozit malzemelerin, katkılanan madde ile matris sistemi arasındaki etkileşim ve matris içindeki tanecik dağılımının nasıl olduğu hakkında bilgi edinilir (Bower, 2002). Bu çalışmada da adsorpsiyonu çalışılan polimerik kompozitin adsorpsiyonundan önce ve sonraki halinin yüzey özellikleri SEM cihazı ile belirlendi Şekil 3.2.(a)'da SEM analizine göre, adsorpsiyon çalışılmadan önce polimer yüzeyi çok pürüzlü, boşluklu ve gözenekli bir yapıdadır. Şekil 3.2b'de görüldüğü üzere; naftol yeşili B molekülleri ile muamele edilmiş halinde ise yüzeyin ilk haline göre gözenekli ve taşlı görüntü hali azalmıştır. Boyayı adsorplamış hidrojel kompozitin morfolojisi, adsorpsiyondan önceki poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitinden oldukça farklıdır. Buna göre boyar maddenin polimer üzerindeki varlığından ve etkili bir şekilde polimer yüzeyine adsorbe edildiğini SEM analizi ile söylemek mümkündür. EDX, birkaç nanometreden mikron boyutuna kadar numune alanının temel bileşimini belirlemek ve ölçmek için standart bir prosedürdür (Ucar ve Acar, 2021). Şekil 3.3'de 4-VP-AAm-Eu(III) numunelerinin bileşimi EDX kullanılarak ölçülmüştür. EDX verilerinde polimer yapısında olan ve adsorpsiyondan sonraki atomların dağılımı açıkça görülmektedir.

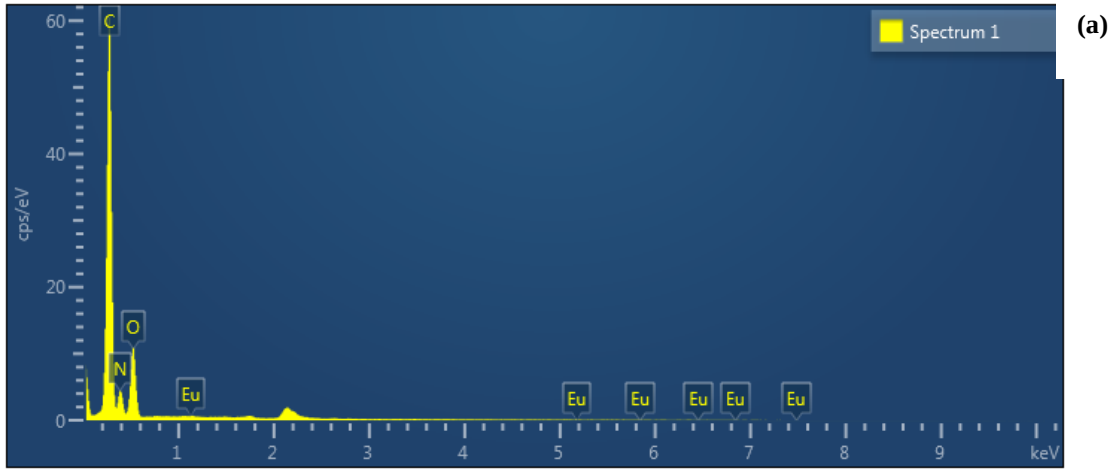


a)

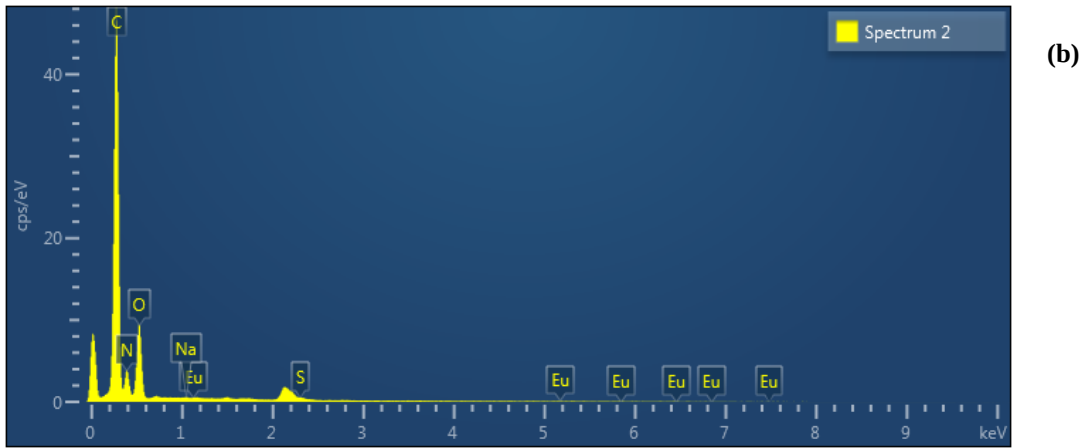


b)

Şekil 3.2. Poli(4-VP-*ko*-AAm)/EuCl₃ kompozitin SEM görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra



Spectrum 1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	56.78	0.48	62.67
O	K series	25.03	0.29	20.74
Eu	M series	0.73	0.49	0.06
N	K series	17.46	0.51	16.52
Total		100.00		100.00



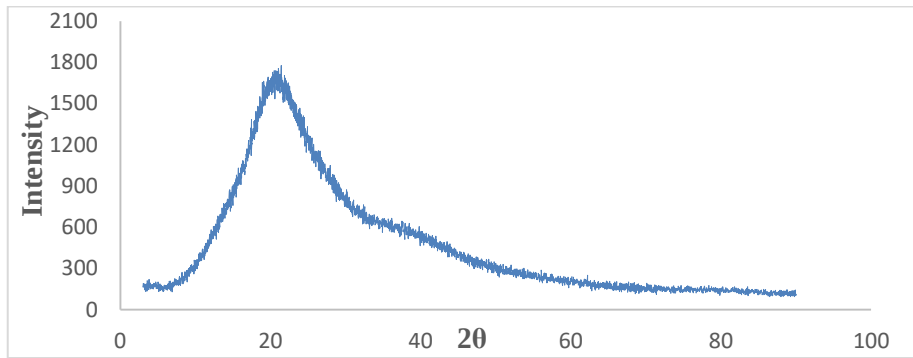
Şekil 3.3. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitinin EDX görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra

Spectrum 2				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	55.15	0.52	62.29
O	K series	24.43	0.30	20.71
Eu	M series	1.43	0.55	0.13
N	K series	16.84	0.49	16.31
Fe	L series	2.06	0.36	0.50
S	K series	0.00	0.05	0.00
Na	K series	0.09	0.04	0.05
Total		100.00		100.00

Şekil 3.3 (devamı) Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitinin EDX görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra

3.3. XRD Ölçümleri

Hidrojel okompozitlerde karakterizasyon için kullanılan analiz yöntemlerinden biri X-ışını kırınımı (XRD) yöntemidir. Hidrojel kompozitlerdeki Eu(III) ve boyanın polimer matriste dağılımı polimerin özelliklerini değiştirmektedir. Tarama $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ aralığında yapılmıştır. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitin kristal yapısının kırınım profili, Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Eu, XRD spektrumunda keskin pik ile karakterize edilir. Bu pikler, literatür ile karşılaştırıldığında kompozitlerin XRD modellerindendir (Biryan ve Demirelli, 2019).



Şekil 3.4. Poli(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ kompozitinin XRD görüntüsü

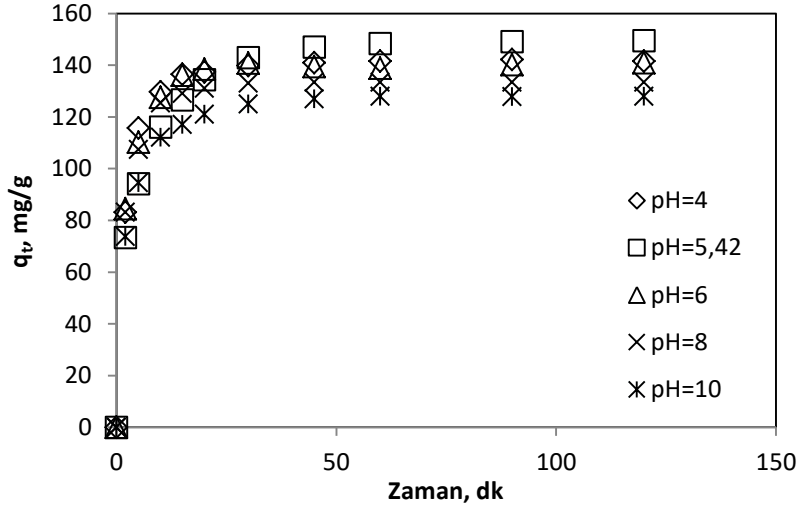
3.4. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi

3.4.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Adsorpsiyon sisteminin pH'ı, bir katı fazın (adsorbent) yüzey yükü çözeltinin pH'ı ve adsorbat molekülünün iyonlaşması/ayrışması değiştirilerek değiştirilebildiğinden, adsorbent üzerine adsorbatın adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Bu bedenle başlangıç pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için deneyler, 0.05 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajı, 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, 4-10 pH aralığında, 25 °C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. pH<2,5'a ayarlandığı zaman naftol yeşili B çözeltisinin rengi açıldığı için çok düşük pH'larda çalışılmamıştır. Şekil 3.5 ve Tablo 3.1'den görüldüğü gibi asidik pH aralığında giderim verimleri pH 4, 5,42 ve 6 için sırasıyla %96,31, %97,77 ve %95,88 olmuştur ve giderim verimleri birbirine yakındır. Alkali ortamda, giderme verimliliği nispeten daha düşüktür ve pH 8 ve 10 olduğunda, giderme verimi sırasıyla %90,74 ve %87,01'dir. Asidik aralıkta elde edilen daha yüksek giderim, naftol yeşili B boyasında bulunan negatif yüklü fonksiyonel gruplar ile pozitif yüklü adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimlerden kaynaklanabilir. Ayrıca hidrojen iyonu adsorbent duvarı ile boya molekülü arasında köprüleyici bir ligand görevi görür. Bununla birlikte, adsorbent üzerinde naftol yeşili B boyasının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için iki olası mekanizma düşünülebilir: (a) adsorbent ve naftol yeşili B boyası arasındaki elektrostatik etkileşim ve (b) naftol yeşili B boyası ile adsorbent arasındaki kimyasal reaksiyon. Düşük pH değeri (asidik aralık), adsorpsiyon sisteminde hidrojen iyonu konsantrasyonunda bir artışa yol açar ve adsorbentin yüzeyi hidrojen iyonlarını emerek pozitif yük kazanır, böylece naftol yeşili B boyasının adsorpsiyonunu artırır. Adsorbentin yüzeyi asidik aralıkta pozitif olarak yüklendiğinden, adsorbent yüzeyi ile naftol yeşili B anyonları arasında önemli ölçüde güçlü bir elektrostatik çekim meydana gelir ve bu da naftol yeşili B boyasının maksimum adsorpsiyonuna yol açar (Rizk ve Hamed, 2014) .

Tablo 3.1'de naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları (q_{den}) ve % giderim değerleri verilmiştir. Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda, dengede poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃'ün adsorpsiyon kapasitesi (q_{den}) sırasıyla pH=5 için 141,56 mg/g, pH=5,42 için 143,88 mg/g, pH=6 için 140,98 mg/g, pH=8 için 136,80 mg/g ve

pH=10 için 133,91 mg/g olmuştur. En yüksek giderim verimi pH 5,42 (çözeltinin doğal pH'ı) olmuştur. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar pH 5,42'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm)

Tablo 3.1. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm)

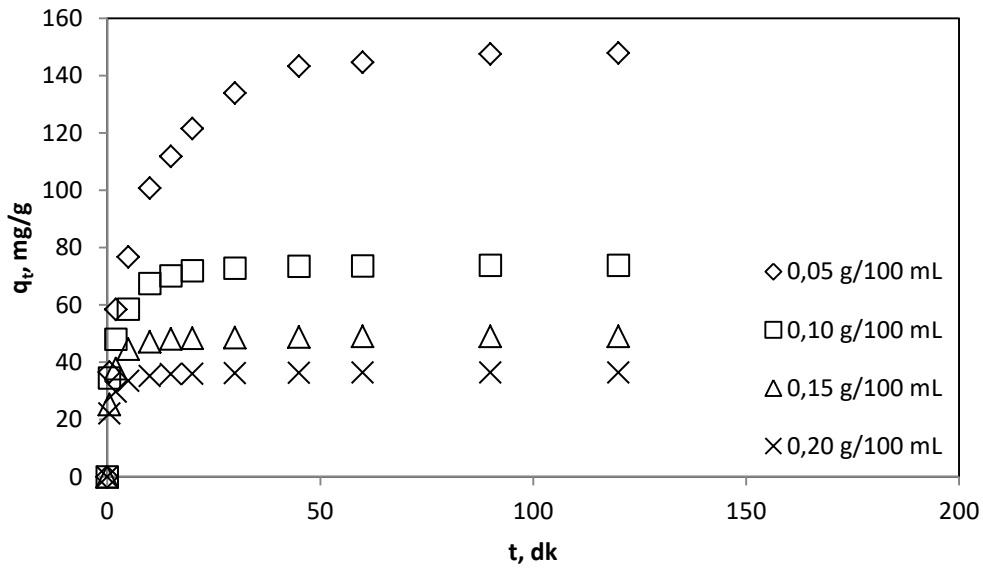
pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
4	141,56	96,30
5,42	149,90	97,77
6	140,98	95,92
8	133,40	90,74
10	127,90	87,01

3.4.2. Adsorbent madde miktarının etkisi

Adsorbent madde dozajı boyar maddenin adsorpsiyonu için gerekli yüzey alanı ve bağlanma yerleri sağladığı için uygun miktarda seçilmesi önemlidir. Naftol yeşili B giderimi üzerine adsorbent madde miktarının etkisini belirlemek için deneyler, 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda, 5,42 pH'da, 25 °C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında farklı miktarlarda poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojel (0,05-0,2 g/100

mL) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarı deneylerinin sonuçları Şekil 3.6 ve Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Adsorbent miktarının 0,05 g/100 mL’den 0,20 g/100 mL’ye arttırılması naftol yeşili B giderim verimini %97,94’den %92,95’e düşürürken, dengede adsorpsiyon kapasitesini 149,90 mg/g’dan 36,46 mg/g’a düşürmüştür. Tüm adsorpsiyon bölgelerinin yığılma veya etkileşim nedeniyle adsorpsiyona katılmayabileceği düşünüldüğünde adsorpsiyon kapasitesi nispeten azalmıştır (Mousavi ve ark., 2018).

Adsorbent miktarının 0,05 g/100 mL’den 0,20 g/100 mL’ye artması adsorpsiyonun dengeye varma süresini 60 dk’dan 30 dk’ya düşürmekle birlikte, çalışılan adsorbent miktarlarında giderim veriminin fazla etkilenmemesi ve adsorbent miktarı arttıkça q_{den} değerlerinin düşmesi nedeniyle optimum adsorbent miktarı 0,05 g/100 mL olarak kabul edilmiştir ve sonraki çalışmalar 0,05 g/100 mL adsorbent dozajlarında gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarının düşük olması ekonomik açıdan da önemlidir.



Şekil 3.6. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=5,42, C₀=75 mg/L, T=25 °C, KH=250 rpm)

Tablo 3.2. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri (pH=5,42, C₀=75 mg/L, T=25 °C, KH=250 rpm)

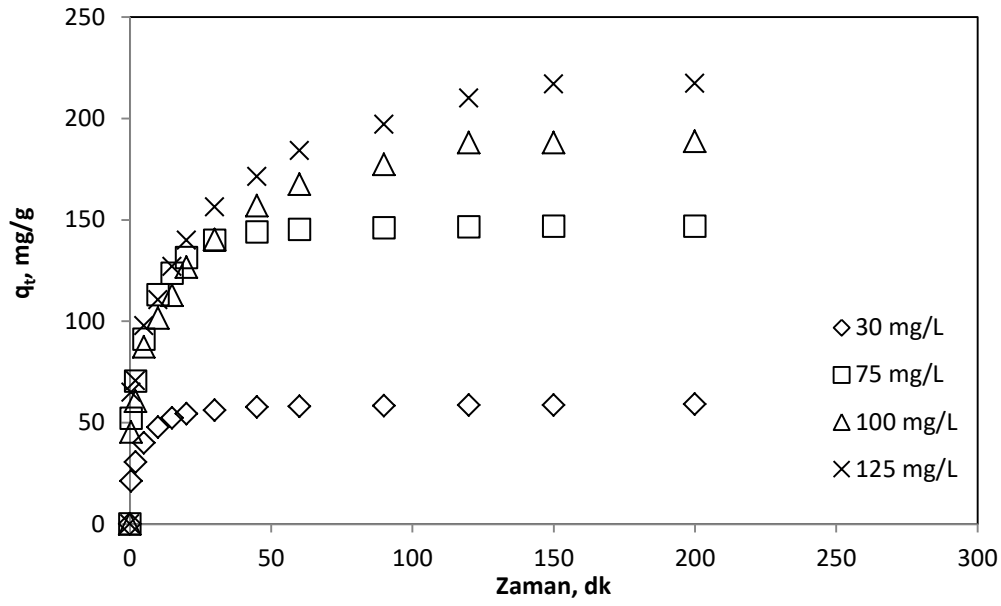
Adsorbent miktarı (g/100 mL)	q _{den} (mg/g)	Giderim (%)
0,05	149,90	97,77
0,10	73,88	97,12
0,15	48,98	95,60
0,20	36,46	92,95

3.4.3. Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

Bir adsorpsiyon prosesinde adsorbatın başlangıçtaki konsantrasyonu, sıvı ve katı fazın kütle transferi itici gücü arasındaki farkı gösteren anahtar bir parametredir. Boya konsantrasyonu, adsorbat türleri için adsorbent üzerindeki mevcut adsorpsiyon bölgelerinin sayısını temsil eder. Bir adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon kapasitesi, sabit bir değere ulaşana kadar boya konsantrasyonundaki artışla kademeli olarak artar. Bu artış, kütle transfer işlemi için itici güçteki farktan kaynaklanır ve adsorpsiyon alanlarının çoğu doymuş hale geldiğinden nihai sabit değere ulaşılır.

30-125 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresi ile naftol yeşili B'nin adsorpsiyon kapasitesindeki değişim, sabit sıcaklık (25 °C), adsorbent miktarı (0,05 g/100 mL) ve pH'da (5,42) incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 3.7 ve Tablo 3.3'de verilmiştir. Şekilden başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin uzadığı ve dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon derecesinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla aktif adsorpsiyon bölgeleri için artan rekabet olacağı ve adsorpsiyon işleminin giderek yavaşlayacağı gerçeğinden dolayı dengeye ulaşılması daha uzun sürer. Tablo 3.3'den görüldüğü gibi 25 °C'de naftol yeşili B'nin başlangıç konsantrasyonu 30 mg/L'den 125 mg/L'ye yükseldiği zaman boya giderim etkinliği %98,40'den %86,82'ye düşmüştür. Bu daha düşük boya konsantrasyonunda boya adsorpsiyonu için Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin yüzeyinde çok sayıda aktif bölgenin mevcut olmasından kaynaklanabilir.

Bununla birlikte, boya konsantrasyonunun artmasıyla, boya molekülleri tarafından bağlanma bölgelerinin doymuşluğu nedeniyle yüzey aktif bağlanma bölgelerinin sayısı azalmıştır (Rehman ve ark., 2013).



Şekil 3.7. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda başlangıç naftol yeşili B derişiminin etkisi ($m=0,05$ g/100 mL, pH=5,42, T=25 °C, KH=250 rpm)

3.4.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi, 30-125 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonuna sahip boya çözeltileri kullanılarak, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta incelenmiştir ve dengede elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve naftol yeşili B giderim verimleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Anyonik boyanın çözünürlüğünün artması nedeniyle sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye yükselmesiyle 125 mg/L naftol yeşili B konsantrasyonunda boya giderimi %86,82'den %76,15'e düşmüştür. Bu, adsorpsiyon işleminin ekzotermik doğada olduğunu gösterir. Daha yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorbentin iç ısı enerjisi ile boya moleküllerinin desorpsiyonuna atfedilebilir (Saini ve ark., 2017).

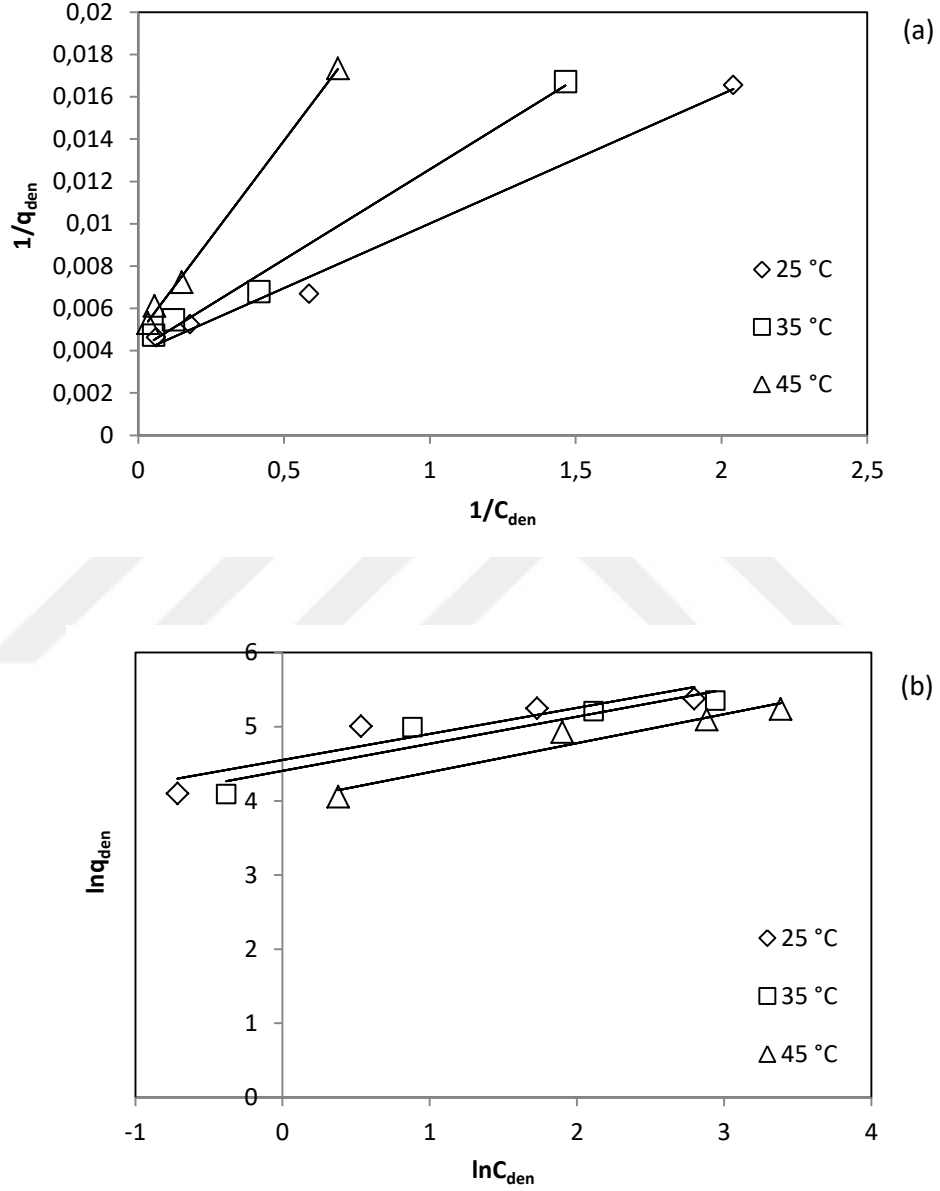
Tablo 3.3. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, pH=5,42, KH=250 rpm)

$T, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 35\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$		
C_o	q_{den}	%	C_o	q_{den}	%	C_o	q_{den}	%
(mg/L)	(mg/g)	Giderim	(mg/L)	(mg/g)	Giderim	(mg/L)	(mg/g)	Giderim
30	60,38	98,40	30	59,80	97,77	30	57,66	95,17
75	149,90	97,77	75	147,76	96,82	75	138,26	91,17
100	190,30	94,41	100	183,06	91,71	100	163,70	82,08
125	216,12	86,82	125	211,08	84,79	125	188,54	76,15

3.4.5. Adsorpsiyon denge çalışması

Adsorpsiyon izotermi, boya adsorpsiyonunu sabit sıcaklık ve dengede boya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlar ve adsorbe edilen miktar ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklar. Adsorpsiyon izoterm deneyleri, 0,05 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında, 30-125 mg/L arasında değişen naftol yeşili B konsantrasyonlarında, 25, 35 ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Naftol yeşili B'nin denge verileri, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada uygun modeli bulmak için Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilerek analiz edilmiştir. 25, 35 ve 45 °C sıcaklık değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 3.8'de, bu izotermi denge elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Tablo 3.4'te verilmiştir. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermi denge adsorpsiyon sabitlerinden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 25 °C'de ulaşılmıştır. 25 °C'de Langmuir parametreleri $q_m = 256,41$ mg/g, $b = 0,639$ L/mg ve R^2 (korelasyon katsayısı) = 0.991 olarak bulunurken, Freundlich parametreleri $K_F = 94,81$, $n = 2,849$ ve $R^2 = 0,972$ olarak bulunmuştur. Langmuir sabiti olan b değeri naftol yeşili B boyasının bağlanması için adsorbent ilgisini göstermektedir. 25 °C'de bulunan en yüksek b değeri (0,639) bu sıcaklıkta naftol yeşili B boyasının adsorbente güçlü bir biçimde bağlandığını gösterir. Freundlich sabiti olan n değeri, adsorban yüzeyinin adsorpsiyon yoğunluğunu veya heterojenliğini tanımlar. Bu çalışmada n değerleri, pozitif bir adsorpsiyon sürecini gösteren 1 ile 10 arasında bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin izafi ölçümü olarak kullanılan K_F değerleri artan sıcaklık ile düşmüştür.

R^2 değerleri karşılaştırıldığında Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu görülmektedir. Bu da sentezlenen poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin yüzeyinde naftol yeşili B adsorpsiyonunun tek katmanlı bir adsorpsiyon prosesi olarak düşünülmesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 3.8. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde (a) Langmuir (b) Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($m=0,05\text{g}/100\text{ mL}$, $\text{pH}=5,42$, $\text{KH}=250\text{ rpm}$)

Tablo 3.4. Naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

<i>T</i> , °C	Langmuir modeli			Freundlich modeli		
	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b</i> (L/mg)	<i>R</i> ²	<i>K_F</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
25	256,41	0,639	0,991	94,81	2,849	0,972
35	243,90	0,482	0,991	82,34	2,734	0,946
45	208,33	0,262	0,998	54,43	2,565	0,976

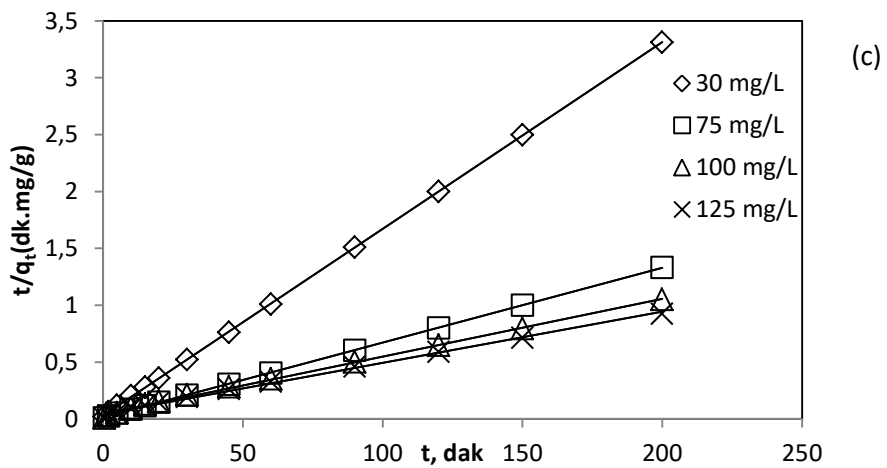
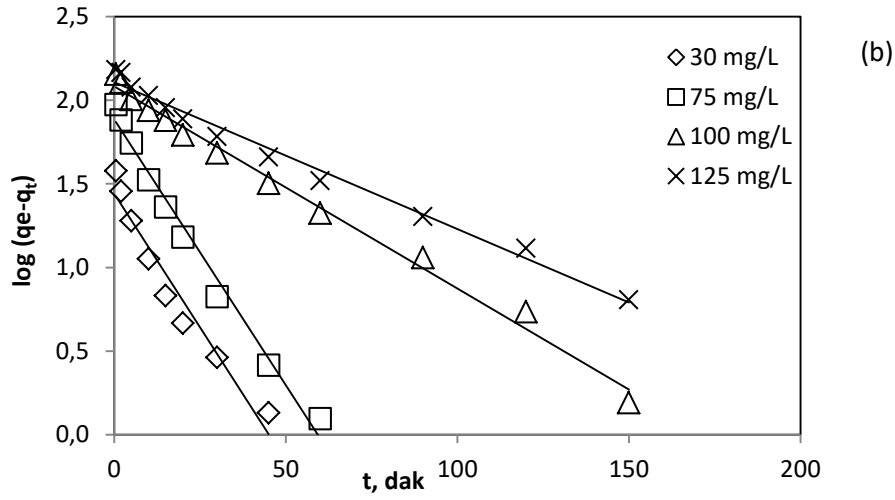
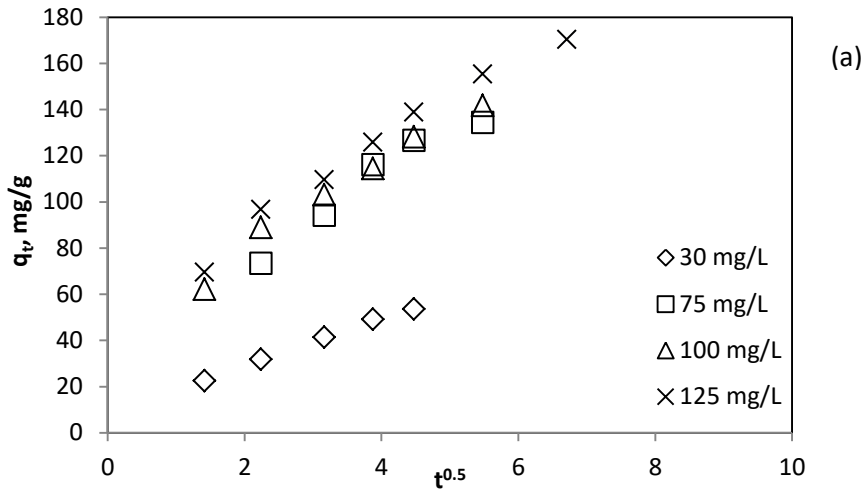
3.4.6. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik parametreler genellikle adsorpsiyon hızının tahmininde yardımcı olur ve adsorpsiyon proseslerinin mekanizması ve doğası hakkında bilgi verir. Bu nedenle, naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ üzerine adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Kinetik deneyler farklı başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonlarında, pH 5,42'de, 0,05 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta °C gerçekleştirilmiştir. 25 °C için kinetik grafiklerin lineer eğrileri Şekil 3.9(b-c)'de gösterilmiştir. 25, 35 ve 45 °C için kinetik parametreler ve hesaplanan başlangıç adsorpsiyon hızları Tablo 3.5 ve 3.6'de listelenmiştir. Birinci derece kinetik model için $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen *t* doğrularının eğimi $-k_1/2,303$ 'ü, kayması $\log q_{den}$ 'i verir ve adsorpsiyon hız sabiti *k*₁ ve denge adsorpsiyon kapasitesi *q*_{den,hes} değerlerinin hesaplanmasını sağlar. İkinci derece kinetik modeli için t/q 'ya karşı çizilen *t* doğrularının eğimi $1/q_{den}$, kayması $1/k_2 q_{den}^2$ 'i verir ve eğimden hesaplanan *q*_{den,hes} değeri kullanılarak, kesme noktasından adsorpsiyon hız sabiti *k*₂ değeri belirlenir. Tablodan 3.6'den *k*₁ ve *k*₂ değerlerinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Korelasyon katsayılarına (*R*²) dayalı olarak, deneysel verilerin daha yüksek korelasyon katsayısı değerlerine sahip olan (*R*²=0.999) yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden modelden hesaplanan *q* değerleri (*q*_{den,hes}), deneysel *q* değerleriyle (*q*_{den,den}) diğer modelle hesaplanandan daha uyumludur. Bu sonuç, aynı zamanda hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon olduğunu da işaret eder (Baskaralingam ve ark., 2006). Parçacık içi difüzyon modeli için *q_t*'ya karşı *t*^{0.5} eğrileri çizilmiş (Şekil 3.9a) ve *q*'nun *t*^{0.5} ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan *k_i* değerleri (25, 35 ve 45 °C için) Tablo 3.5'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi başlangıç naftol yeşili

B konsantrasyonu arttıkça iç difüzyon hız sabiti artarken, sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Gözenekli katılar için adsorpsiyon işlemi üçe aşamaya ayrılabilir: (1) dış difüzyon (veya sınır tabaka difüzyonu) olarak da adlandırılan adsorbent dış yüzeyine sıvı film boyunca adsorbat dış kütle transferi, (2) adsorbat maddenin adsorban dış yüzeyinden, partikül içi difüzyon (veya iç difüzyon) olarak adlandırılan adsorban iç yapısının gözeneklerine taşınması ve (3) adsorbat maddenin adsorbentin iç ve dış yüzeyleri üzerindeki aktif bölgelere adsorpsiyonu. Üçüncü adım çok hızlı kabul edilir ve bu nedenle hız kontrol adımı olarak ele alınmaz. Genel olarak adsorpsiyon hızı, dış difüzyon veya partikül içi difüzyon veya her ikisi ile kontrol edilir. Yalancı ikinci dereceden model adsorpsiyon işlemi difüzyon mekanizmasını tanımlayamadığından, naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ üzerine adsorpsiyon sürecini belirlemek için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Denklem (2.9)'a göre, eğer adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyon söz konusuysa, q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ 'in grafiği lineer olmalıdır. Lineer eğriler orijinden geçerse, partikül içi difüzyon hız kontrol adımıdır. Aksi takdirde, parçacık içi difüzyon hız kontrol eden tek adım değildir ve bir dereceye kadar dış difüzyon da adsorpsiyon sürecini kontrol eder. Şekil 3.9a'da gözlemlendiği gibi, naftol yeşili B adsorpsiyonu için eğri doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmemiştir, bu da parçacık içi difüzyonun tek hız kontrol eden adım olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, hem partikül içi difüzyon hem de dış difüzyon, genel adsorpsiyon sürecinde önemli roller oynayabilir.

Tablo 3.5. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç naftol yeşili B derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_0 (mg/L)	25		$T, ^\circ\text{C}$ 35		45	
	k_i (mg/(g/dk ^{0.5}))	R^2	k_i (mg/(g/dk ^{0.5}))	R^2	k_i (mg/(g/dk ^{0.5}))	R^2
30	10,359	0,944	8,821	0,984	7,498	0,926
75	21,333	0,944	17,303	0,956	15,204	0,967
100	23,913	0,959	20,455	0,977	20,351	0,943
125	24,772	0,989	21,843	0,971	21,330	0,981



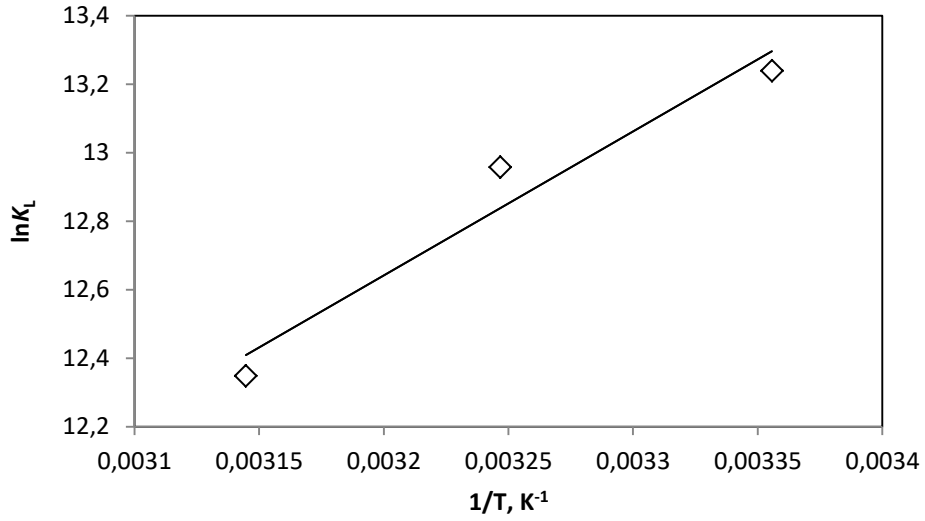
Şekil 3.9. 25 °C’de poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç naftol yeşili B derişimlerinde elde edilen (a) parçacık içi difüzyon modeli, (b) yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve (c) yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafikleri (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, KH=250 rpm)

Tablo 3.6. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, KH=250 rpm).

Birinci mertebe kinetik model					İkinci mertebe kinetik model		
T (°C)	$q_{den,den}$ (mg/g)	k_1 (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
25	149,60	0,07323	97,27	0,985	0,00305	151,51	0,999
35	147,20	0,06978	87,59	0,966	0,00245	149,25	0,999
45	138,26	0,06725	57,36	0,839	0,00203	147,06	0,999

3.4.7. Adsorpsiyon termodinamikleri

Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunun termodinamik yönlerini incelemek için entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG°) içeren termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar ve adsorpsiyon mekanizması ve onun kendiliğinden veya kendiliğinden olmayan davranışı hakkında önemli bilgiler sağlar. Bir sürecin uygulanabilirliğini ve kendiliğindenliğini belirlemek için hem enerji hem de entropi faktörlerinin dikkate alınması gereklidir. Reaksiyon entalpi ve entropisinin hesaplanmasında Şekil 3.10'dan faydalanılmıştır. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° değerleri, kesme noktasından da ΔS° değerleri hesaplanmıştır ve elde edilen termodinamik parametreler Tablo 3.7'de sunulmuştur. Tablo 3.9'a göre, ΔG° 'nin negatif değeri adsorpsiyonun uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Negatif ΔH° değeri naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'in pozitif değeri, adsorpsiyon prosesi sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde rasgeleliği yansıtmaktadır.



Şekil 3.10. Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda lnK_L değerlerinin 1/T ile değişimi (pH=5,42, m=0,05g/100 mL, KH=250 rpm)

Tablo 3.7. Farklı sıcaklıklarda Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler

T (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
25		-32,80	
35	-34,94	-33,18	6,73
45		-32,64	

3.5. Merkezi Kompozit Tasarım

Adsorpsiyon prosesi ile naftol yeşili B giderimini optimize etmek için üç değişkenli bir merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajı ve temas süresini içeren bağımsız değişkenlerin, adsorpsiyon kapasitesi (yanıt olarak) üzerindeki etkileşim etkileri MKT yaklaşımı kullanılarak araştırılmıştır. Deneyler sabit pH (5,42) ve sıcaklıkta (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Naftol yeşili B için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri (mg/g) Tablo 3.8’de verilmiştir. Yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki Denklem (3.1) ile gösterilmiştir.

$$Y(\text{mg/g}) = + 77,23 + 30,24A - 43,66B + 4,89C - 10,30AB + 3,59AC - 4,19BC - 0,78A^2 + 16,09B^2 - 1,53C^2 \quad (3.1)$$

Tablo 3.8. Naftol yeşili B adsorpsiyon ve deneysel yanıtlar için tasarım matrisi

Sıra no	Faktörler			Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
	A	B	C	
1	77,50	0,11	200,00	77,47
2	77,50	0,11	105,00	77,18
3	105,74	0,06	48,51	152,71
4	77,50	0,11	105,00	77,18
5	125,00	0,11	105,00	122,13
6	77,50	0,20	105,00	42,18
7	105,74	0,16	161,49	72,28
8	77,50	0,11	105,00	77,18
9	49,26	0,06	48,51	86,68
10	49,26	0,06	161,49	89,70
11	105,74	0,16	48,51	71,68
12	49,26	0,16	48,51	23,29
13	105,74	0,06	161,49	193,65
14	77,50	0,11	105,00	77,18
15	77,50	0,11	10,00	70,09
16	30,00	0,11	105,00	29,70
17	49,26	0,16	161,49	33,10
18	77,50	0,11	105,00	77,18
19	77,50	0,11	105,00	77,18
20	77,50	0,02	105,00	205,04

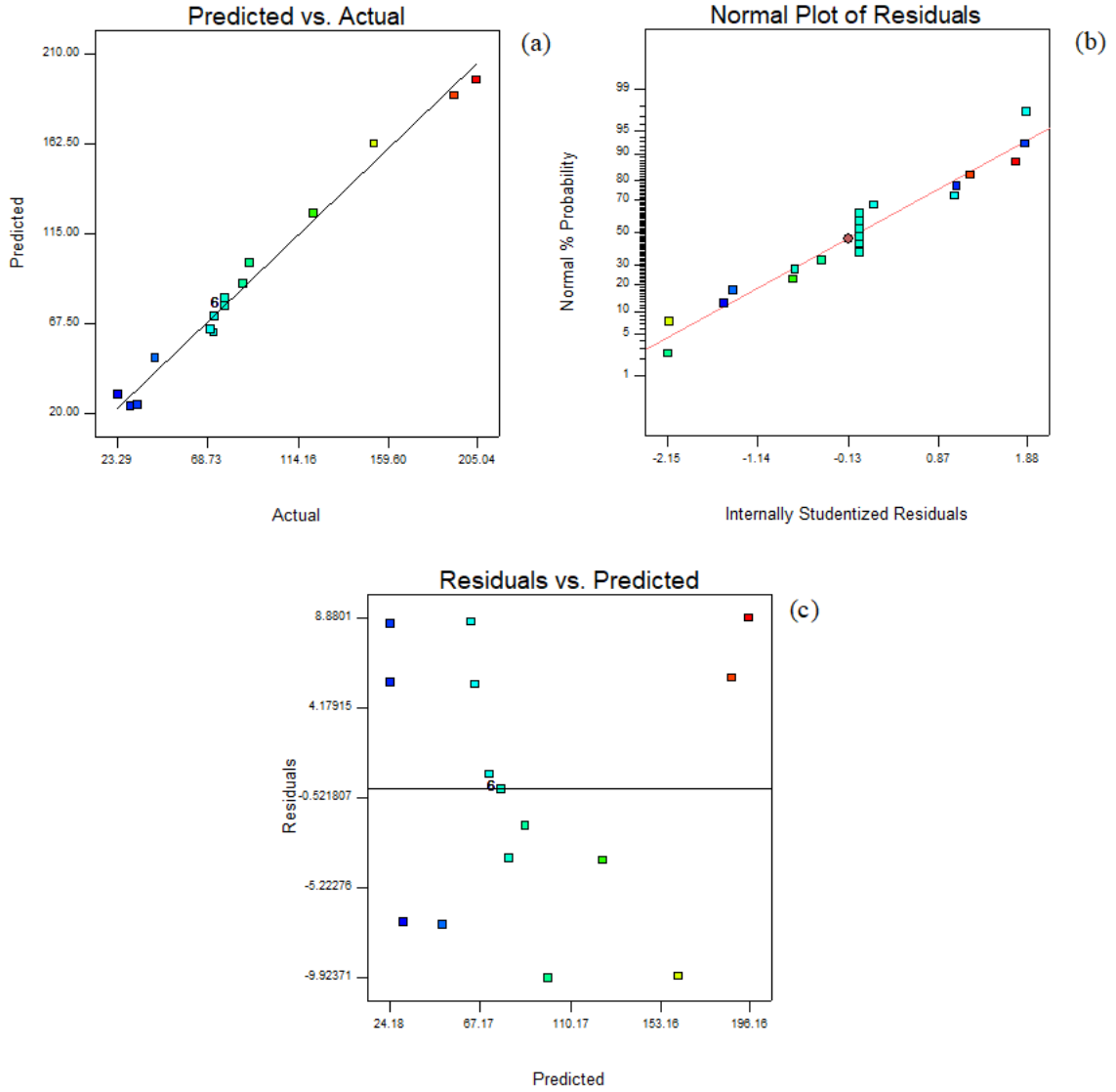
MKT modelinin istatistiksel önemi, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. ANOVA sonuçları Tablo 3.9’da özetlenmiştir. Uygulanan modelin MKT ile tanımlanan tasarım alanında gezinmek için başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. Tablo 3.11’e göre, tahmin edilen ve deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) arasında yüksek korelasyon katsayısı (0,9855) elde edilmiştir. Bu, uygulanan modelin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) tahmin etmede güvenilir olabileceğini göstermiştir.

Tablo 3.9.Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Sum of squares	DF	Mean square	F- değeri	p-değeri Prob > F	
Model	43879.68	9	4875.52	75.27	< 0.0001	önemli
A- Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu	12489.51	1	12489.51	192.82	< 0.0001	
B- Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ dozajı	26035.13	1	26035.13	401.94	< 0.0001	
C- Temas süresi	326.56	1	326.56	5.04	0.0486	
AB	848.93	1	848.93	13.11	0.0047	
AC	103.03	1	103.03	1.59	0.2359	
BC	140.70	1	140.70	2.17	0.1713	
A ²	8.69	1	8.69	0.13	0.7218	
B ²	3729.20	1	3729.20	57.57	< 0.0001	
C ²	33.79	1	33.79	0.52	0.4867	
Kalan	647.73	10	64.77			
R ²			0,9855			
R ² -Ayarlanmış			0,9724			
R ² -Tahmini			0,8797			
Yeterli hassasiyet			30,221			
CV%			9,29			

Naftol yeşili B için tahmin edilen adsorpsiyon kapasitesine (mg/g) karşı deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) grafiği Şekil 3.11a'da gösterilmiştir. Tahmin edilen ve deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) arasında iyi bir uyum vardır. Elde edilen 0.9855 R² değeri, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) için varyasyonların %98,55'inin model tarafından açıklanabileceğini ve modelin varyasyonların sadece %1,45'ini açıklayamadığını göstermiştir (Fathinia ve ark., 2010). Farklı bağımsız değişkenlerin olduğu bir sistemde, uygulanan modelin uygunluğunu değerlendirmek için ayarlanmış R²'nin de uygun olduğu belirtilmelidir. Bulunan yüksek ayarlanmış R² değeri (0,9727), tahmin edilen ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir (Khataee ve ark., 2010). Modelin önemi, elde edilen F-değeri ve P-değeri ile de araştırılmıştır. 75,27 olan F-değeri, modelin anlamlı olduğunu gösterir. Gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir “model F-değeri” oluşma olasılığı yalnızca %0,01'dir. İlave olarak, artık değerlerin (hataların) değerlendirilmesi, modelin ANOVA'nın varsayımlarını ne kadar iyi karşıladığını göstermek için uygun bir araç olarak düşünülebilir. Bu analiz, aykırı değerlerin tanımlanmasını ve normal olasılık ve artık değer grafikleri gibi tanımlama grafiklerinin incelenmesini içerir. Normal olasılık grafikleri, artık değerlerin normal bir dağılım izleyip izlemediğini gösterir (Alidokht ve ark., 2011). Artık değerlerin normal olasılık çizimleri Şekil 3.11b'de gösterilmiştir. Şekilde

görüldüğü gibi, makul derecede artık değerler vardır ve artık değerler düz bir çizgiye benzer şekilde normal olarak dağılmıştır. Ayrıca, tahmin edilen yanıtlara karşı artık değerler grafiği, Şekil 3.11c'de verilmiştir. Eğrinin, grafik boyunca sabit bir artık değer aralığına sahip rastgele bir dağılım olması beklenir. Şekil'de gösterildiği gibi, grafikteki artık değerler, merkez çizgisi etrafında rastgele bir düzende dalgalanmıştır.



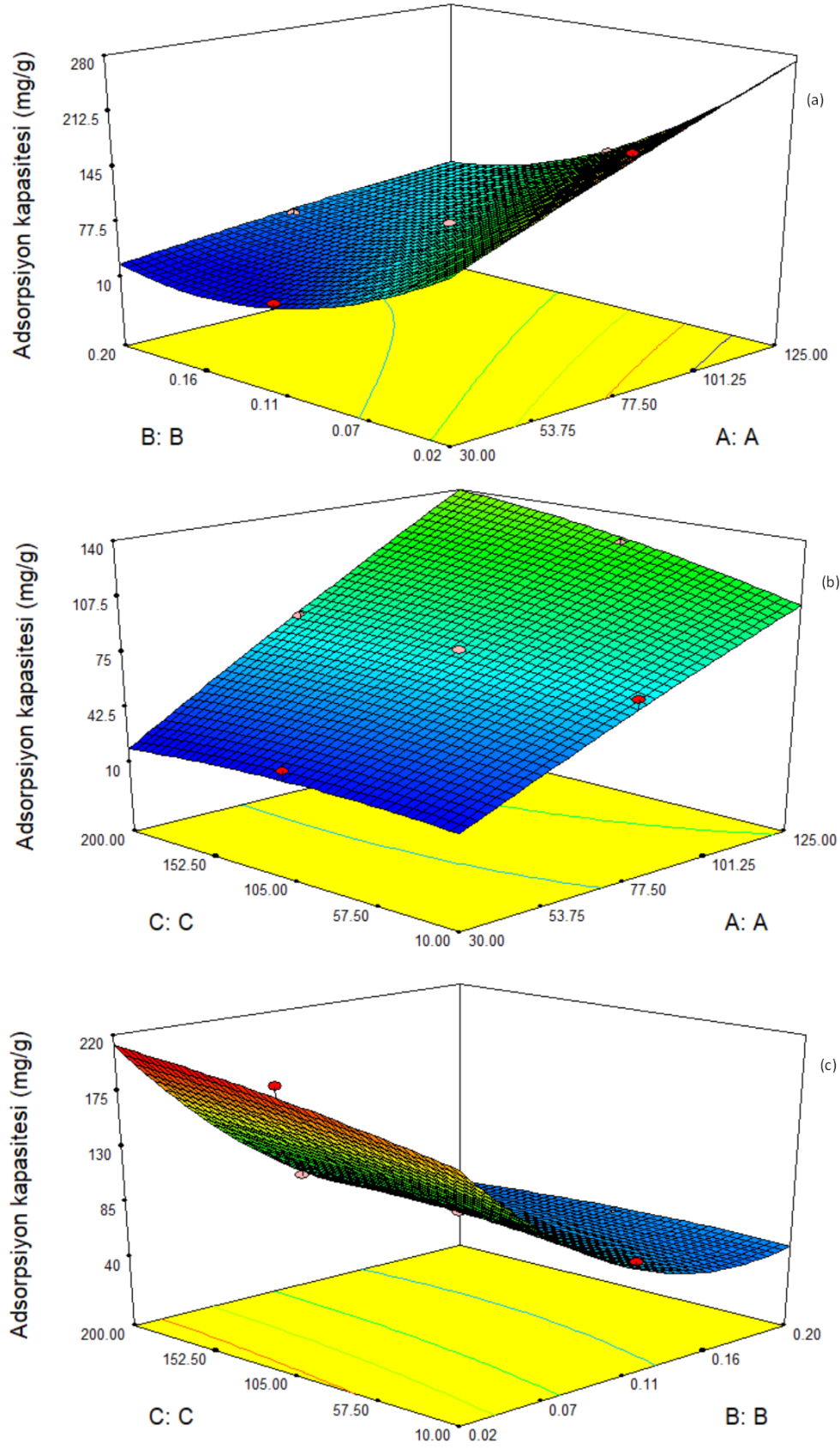
Şekil 3.11. (a) Tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçların karşılaştırılması, (b) Normal olasılık grafiği (c) Artık ve tahmin edilen yanıt değerleri

0,050'den küçük "Prob>F" değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A , B , C , AB , B^2 anlamlı model terimleridir. Buna göre, başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajı ve temas süresinin doğrusal etkisi,

başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu ile poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajının etkileşim etkisi ve poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajının ikinci dereceden etkisi istatistiksel olarak anlamlı parametrelerdir. Sinyal-gürültü oranını ölçen yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması arzu edilir. Bu çalışmada yeterli hassasiyet değeri, 30,221'dir ve bu modelin tasarım alanında gezinmek için kullanılabileceğini gösterir. Varyasyon katsayısı (%CV) değerinin düşük olması (9,29) modelin sadece güvenilirliğini değil aynı zamanda tekrarlanabilirliğini de göstermektedir (Arabpour ve ark, 2021).

Bağımsız değişkenlerin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin naftol yeşili B boyasını adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileşim etkileri Şekil 3.12a-c'de üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri halinde gösterilmiştir. Şekil 3.12a, temas süresi 105 dakikada sabit tutularak başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu ve poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajının etkileşim etkilerini gösterirken, Şekil 3.12c, başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu 77.50 mg/L'de sabit tutulurken poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajının ve temas süresinin etkileşim etkilerini göstermektedir. Yaklaşık 0.12 g adsorbent dozajına kadar artan adsorbent miktarı ile adsorplama kapasitesinin azaldığı, daha sonra artan adsorbent miktarı ile önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Bunun nedeni, çözeltideki naftol yeşili B molekülleri miktarının adsorbentin serbest bölgelerine oranının artan adsorbent dozajı ile azalması olabilir. Böylece boş bölgeler ile naftol yeşili B molekülleri arasındaki etkileşim olasılığı azalır (Abadi ve ark., 2019). Şekil 3.12b, sabit poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında (0.12 g) naftol yeşili B'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki temas süresi ve başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunun eşzamanlı etkisini gösteren bir üç boyutlu yüzey grafiğidir. Naftol yeşili B'nin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla alım kapasitesinin arttığı açıktır. Bunun nedeni, daha yüksek boya konsantrasyonlarının, katı ve sıvı fazlar arasındaki boya moleküllerinin kütle transfer direncini çözmeye yardımcı olan temel bir itici güç olan iyileştirilmiş bir konsantrasyon gradyanı sağlamasıdır (Futalan ve ark., 2012).

DeneySEL sonuçlar Design-Expert yazılımı ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sonuçları Tablo 3.10'da gösterilmiştir. Optimize edilmiş koşullar şu şekilde seçilmiştir: 110 mg/L naftol yeşili B konsantrasyonu, 0,05 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajı ve 165,81 dk temas süresi. Optimize edilmiş koşullar altında 206,46 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Seçilen değerlerin doğruluğunu belirlemek



Şekil 3.12. Yanıt yüzey grafikleri

için yapılan kontrol deneyleri sonucunda, modelin adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmedeki doğruluğunu gösteren 204,50 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Tablo 3.10. Maksimum naftol yeşili B boyasını adsorplama kapasitesi için proses faktörlerinin sayısal değeri (Desirability=0.819)

	Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu (mg/L)	Poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl ₃ dozajı (g/100 mL)	Temas süresi (dk)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Optimum değer	110	0,05	165,81	206,46

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojel adsorbent olarak kullanılarak kesikli sistemde naftol yeşili B'nin sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir:

1- pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği deneyler 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda pH= 4-10 aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH=5,42'de 149,90 mg/g ve giderim verimi %97,77 olarak elde edilmiştir.

2- Adsorbent dozajının naftol yeşili B adsorpsiyonu giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneyler 0,05, 0,10, 0,15, ve 0,20 g/100 mL adsorbent dozajlarında yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,5 g/100 mL poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında 149,90 mg/g olarak elde edilmiştir ve dengede adsorplanan madde miktarları diğer dozajlar için sırasıyla 73,88 mg/g, 48,98 mg/g ve 36,46 mg/g olmuştur.

3- Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda 25, 35 ve 45 °C için dengede adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 149,90, 147,76 ve 138,26 mg/g olmuştur. Giderim verimleri ise sırasıyla; %97,77, 96,82 ve 91,17 olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklık ile naftol yeşili B gideriminin azalması adsorpsiyonun ekzotermik doğada olduğunu göstermiştir.

4- Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak için 30, 75, 100 ve 125 mg/L naftol yeşili B konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Naftol yeşili B konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan naftol yeşili B yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan naftol yeşili B miktarının arttığı belirlenmiştir.

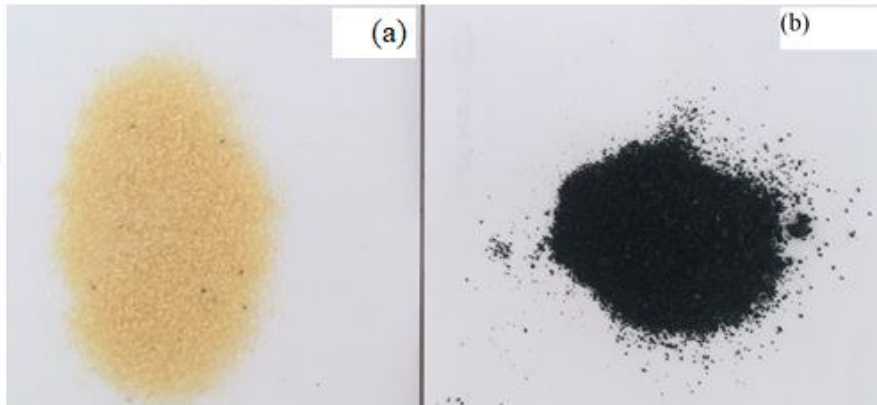
5- Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi bir uyum sağladığı görülmektedir. Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla, 256,41 mg/g, 243,90 mg/g ve 208,33 mg/g olarak elde edilmiştir.

6- Naftol yeşili B'nin poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojel üzerine adsorpsiyon kinetiği, başta yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller olmak üzere farklı kinetik modeller kullanılarak araştırılmıştır. Yalancı ikinci dereceden denklem,

yalancı birinci derece ile karşılaştırıldığında deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sunmuştur. Naftol yeşili B'nin adsorpsiyon sürecini öğrenmek için partikül içi difüzyon mekanizması test edilmiştir. Kinetik sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile birlikte yalancı ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir.

7- Termodinamik ölçümler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45°C) değerlendirilmiştir. Sonuçlar adsorpsiyonunun ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, suda çözünürlüğü yüksek anyonik boyalardan biri olan naftol yeşili B'nin atıksulardan yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelini kullanılarak etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermiştir. 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda adsorbentte elde edilen renk değişiminin görsel olarak karşılaştırılması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyondan (a) önce ve (b) sonra adsorbentteki renk değişimi

Çalışma sonucunda öneriler şu şekilde sıralanabilir:

- 1- Bu çalışma kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda adsorbentin performansı sürekli sistemde araştırılabilir.
- 2- Çalışmada kullanılan naftol yeşili B'nin sentetik çözeltileri kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda gerçek atıksu kullanılarak adsorbentin performansı araştırılabilir.
- 3- Bu çalışma için laboratuvarında sentezlenen poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin farklı kirleticileri giderim performansı araştırılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Ahmed, E.M.**, 2015. Hydrogel: preparation, characterization, and applications. a review, *Journal of Advanced Research*, 6:105-121.
- Akkaya, R., Ulusoy, U.**, 2011. Preparation and characterization of poly(acrylamide/maleic acid)-based hydrogels composites, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 39(4):359-370.
- Akkaya, Recep, Ulusoy, U.**, 2011. Preparation and characterization of poly(acrylamide/maleic acid)-based hydrogels composites. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 39 (4), 359-370.
- Al Prol, A.E.**, 2019. Study of environmental concerns of dyes and recent textile effluents treatment technology: a review. *Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research*, 3, 1-18.
- Ali H.**, 2010. Biodegradation of synthetic dyes-a review. *Water Air Soil Pollution*, 213(1):251-73.
- Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., Oustan, S.**, 2011. Cr(VI) immobilization process in a Cr-spiked soil by zerovalent iron nanoparticles: optimization using response surface methodology. *Clean-Soil Air Water*, 39, 633-640.
- Al-musawi H.A., Al-Mammar D.E.**, 2021. Adsorption of naphthol green B dye on to Ca-montmorillonite and nano-composite Ca-montmorillonite clay. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 25(5):2797-2810.
- Arabpour, A., Dan, S., Hashemipour, H.**, 2021. Preparation and optimization of novel graphene oxide and adsorption isotherm study of methylene blue. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103003, 1-13.
- Artioli, Y.**, 2008. Adsorption, *Encyclopedia of Ecology*, 60-65.
- Asgher, M., Bhatti, H.N.**, 2012. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, 38, 79-85.
- Bartoňová, L., Ruppenthalová, L., Ritz, M.**, 2017. Adsorption of naphthol green B on unburned carbon: 2- and 3-parameter linear and non-linear equilibrium modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 37-44.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S.**, 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Material*, 128, 138-144.
- Bayraktar, İ.**, 2013. Manyetik hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

- Belsito, D.V., Skinner, S.M.**, 1992. Allergic contact dermatitis from formaldehyde resins in permanent press clothing: an underdiagnosed cause of generalized dermatitis. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 27, 962-968.
- Bezak-Mazur, E., Adamczyk, D.**, 2012. Adsorption naphthol green B on activated carbon F-300, *Ecological Chemistry and Engineering A*, 19(9):1123-1131.
- Bharathi, K.S., Ramesh, S.T.**, 2013. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3, 773-790.
- Biryan, F., Demirelli, K.**, 2019. Thermal degradation kinetic, electrical and dielectric behavior of brush copolymer with a polystyrene backbone and polyacrylate-amide side chains/ nanographene-filled composites. *Journal of Molecular Structure*, 1186, 187-203.
- Bower, D.I.**, 2002. An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 1st ed., New York, ABD, 425.
- Boztepe, C., Şölener, M., Yüceer, M., Künkül, A.**, 2015. Kabasakal, O.S., Modeling of swelling behaviors of acrylamide-based polymeric hydrogels by intelligent system. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36:1647-1656,
- Brody, A.L.**, 2003. Nano, food packaging technology. *Food Technology*, 57(12):52-54.
- Budtova, T.V., Suleiman, I.E., Frenkel, S.Y.**, 1993. On the swelling of polyelectrolyte hydrogels in solutions of linear-polymers. *Vyskom. Sodeny*, 35,93-98.
- Chen, Y., Lin, Z., Hao, R., Xu, H., Huang, C.**, 2019. Rapid adsorption and reductive degradation of naphthol green B from aqueous solution by Polypyrrole/Attapulgate composites supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 8-17.
- Clarke, E., Anliker, R.**, 1980. Organic dyes and pigments. *Handbook of Environmental Chemistry (Part A)*, 3:181-215.
- Cojocar, C., Samoila, P. Pascariu, P.**, 2019. Chitosan-based magnetic adsorbent for removal of water-soluble anionic dye: artificial neural network modeling and molecular docking insights, *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 587–599.
- Crini, G.**, 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Daneshvar, E., Sohrabi, M.S., Kousha, M., Bhatnagar, A., Aliakbarian, B., Converti, A., Norrstrom, A.C.**, 2014. Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for acid blue 25 dye removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2926–2934.
- Das A, Dey A.**, 2020. P-nitrophenol-bioremediation using potent *Pseudomonas* strain from the textile dye industry effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4): 103830.

- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O.,** 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1-4):196-199.
- Fan, M., Ma, Y., Tan, H., Jia, Y., Zou, S., Guo, S., Zhao, M., Huang, H., Ling, Z., Chen, Y., Hu, X.,** 2017. Covalent and injectable chitosan-chondroitin sulfate hydrogels embedded with chitosan microspheres for drug delivery and tissue engineering. *Materials Science and Engineering C*, 71:67-74.
- Fathinia, M., Khataee, A.R., Zarei, M. Aber, S.** 2010. Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333, 73-84.
- Freundlich, H.,** 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 57(385471): 1100-1107.
- Fu, Y., Viraraghavan, T.,** 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 79, 251-262.
- Futalan, C.M., Tsai, W.C., Lin, S.S., Hsien, K.J., Dalida, M.L., Wan, M.W.,** 2012. Copper, nikel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in ternary system. *Sustainable Environment Research*. 22(6):345–355.
- Gunasundari, E., Senthil Kumar, P., Rajamohan N., Vellaichamy P.,** 2020. Feasibility of naphthol green-B dye adsorption using microalgae: thermodynamic and kinetic analysis. *Desalination and Water Treatment*, 192, 358–370.
- Gupta, V.** 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of Environmental Management*, 90(8):2313–2342.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Gajbe, V.,** 2005. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 89-98.
- Güven, O., Sen, M., Karadağ, E., Saraydın, D.,** 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, 56: 381-386.
- Hassan, M.M., Carr, C.M.,** 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219.
- Hunger, K.,** 2007. Industrial dyes. Germany: Wiley-VCH
- Imam, S.S., Babamale, H.F.,** 2020. A short review on the removal of rhodamine B dye using agricultural waste-based adsorbents. *Asian Journal of Chemical Sciences*, 7, 25-37.

- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A.,** 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, 85, 956-964.
- Jannat Abadi, M.H., Nouri, S.M.M., Zhiani, R., Heydarzadeh, H.D., Motavalizadehkakhky, A.,** 2019. Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite, *International Journal of Industrial Chemistry*, 10:291-300.
- Javadian, H., Ghaemy, M., Taghavi, M.,** 2014. Adsorption kinetics, isotherm, and thermo-dynamics of Hg^{2+} to polyaniline/hexagonal mesoporous silica nanocomposite in water/wastewater. *Journal of Material Science*, 49(1):232-242.
- Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, M.J.,** 2003. Superabsorbent hydrogel composites, *Polymer for Advanced Technologies*, 14: 438-444.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y.,** 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676-4697.
- Keerthana, S.P., Yuvakkumar, R., Kumar, P.S., Ravi, G., Vo, D.V.N., Velauthapillai, D.,** 2021. Influence of tin (Sn) doping on Co_3O_4 for enhanced photocatalytic dye degradation. *Chemosphere*, 277, 130325.
- Keskin, C.S.,** 2017. Dispers mavi 56 boyasının Fe_3O_4 gömülü akrilamit temelli polimer ile giderimi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3):363-371.
- Keskin, C.S.,** 2017. Dispers mavi 56 boyasının Fe_3O_4 gömülü akrilamit temelli polimer ile giderimi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3):363-371.
- Khan, T.A., Nazir, M.,** 2015. Enhanced adsorptive removal of a model acid dye bromothymol blue from aqueous solution using magnetic chitosan-bamboo sawdust composite: Batch and column studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(5), 1444-1454.
- Khataee, A.R., Zarei, M., Moradkhannejhad L.,** 2010. Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode. *Desalination*, 258, 112-119.
- Li, Z., Sun, Y., Xing, J., Xing, Y., Meng, A.,** 2018. One step synthesis of Co/Cr-codoped ZnO nanoparticle with superb adsorption properties for various anionic organic pollutants and its regeneration. *Journal of Hazardous Material*, 352, 204–214.
- Liu, Z., Gao, Y., Su, X.P., Chen, X., Jiang, L., Yao, J. M.,** 2015. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 432-442.
- Lu, F. Astruc, D.,** 2020. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants, *Coordination Chemistry Reviews*, 408(12), 213180.

- Mane, V.S., Babu, P.V.V., 2011. Studies on the adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust, *Desalination*, 273, 321-329.
- Marchitan, N., Cojocaru, C., Mereuta, A., Duca, G., Cretescu, I., Gonta, M., 2010. Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions: a comparison between response surface methodology and artificial neural net- work. *Separation and Purification Technology*, 75(3):273–285.
- Masoudian, N., Rajabi, M., Ghaedi, M., Asghari, A., 2018. Highly efficient adsorption of naphthol green B and phenol red dye by combination of ultrasound wave and copper-doped zinc sulfide nanoparticles loaded on pistachio-nut shell. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(8), 1-13.
- Mittal, A., Mittal, J., 2015. Hen feather: a remarkable adsorbent for dye removal. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, 409-457.
- Mittal, H., Alili, A.A., Alhassan, S.M., 2020. Adsorption isotherm and kinetics of water vapors on novel superporous hydrogel composites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 299: 110106.
- Mittal, J., 2020. Permissible synthetic food dyes in India. *Resonance*, 25, 567-577.
- Mousavi, S., Parvini, M., Ghorbani, M., 2018. Adsorption of heavy metals (Cu^{2+} and Zn^{2+}) on novel bifunctional ordered mesoporous silica: Optimization by response surface methodology, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84, 123–141.
- Muya, F.N., Sunday, C.E., Baker, E.P., Iwuoha, E., 2016. Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: a critical review, *Water Science and Technology*, 73:983-992.
- Nabil G.M., El-Mallah N.M., Mahmoud M.E., 2014. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3):994-1002.
- Natarajan, S., Bajaj, H.C., Tayade, R.J., 2018. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 65, 201-222.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., 2013. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2099-2132.
- Ödemiş, H., 2014. Ksantan gam ve sepiyolit içeren yeni akrilamid/çinko akrilat kompozit hidrojelilerin hazırlanışı, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

- Öz, M.**, 2005. Sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropil akrilamid) kopolimerinin sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Oztop, H.N., Saraydin, D., Karadag, E., Caldıran, Y., Güven, O.**, 1998. Influence of some aromatic amino acids on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel. *Polymer Bulletin*, 40:575-582.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V.M., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M.**, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Material*, 139(1): 122-131.
- Phoemphoonthanyakit, S., Seeharaj, P., Damrongsak, P. Locharoenrat, K.**, 2019. Effect of adsorption characteristics of rhodamine 6G dye solution in Fe₃O₄ magnetic nanoparticles on fluorescence quantum yield. *Journal of Spectroscopy*, (47), 1–5.
- Pirbazari, A.E., Saberikhah, E., Kozani, S.S.H.**, 2014. Fe₃O₄-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption, *Water Resource and Industry*, 7-8, 23-37.
- Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S., Baltes, W.**, 1999. Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human & Experimental Toxicology*, 18, 552-559.
- Rajeswari, M., Arivalagan, K.**, 2017. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of naphthol green B dye using casuarina equisetifolia bark carbon, *Scholars Journal of Engineering and Technology*, 5(5):221-225.
- Ramírez, E., Burillo, S.G., Barrera-Díaz, C., Roa, G., Bilyeu, B.**, 2011. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, 192(2):432-439.
- Rehman, M.S.U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M., Han, J.I.**, 2013. Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical Engineering Science*, 228, 54-62.
- Rizk, S.E., Hamed, M.M.**, 2014. Batch sorption of iron complex dye, naphthol green B, from wastewater on charcoal, kaolinite, and tafla. *Desalination and Water Treatment*, 56(6):1536-1546.
- Saharan, P., Sharma, A.K., Kumar, V., Kaushal, I.**, 2019. Multifunctional CNT supported metal doped MnO₂ composite for adsorptive removal of anionic dye and thiourea sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 221, 239-249.
- Saini, J., Garg, V.K., Gupta, R.K., Kataria, N.**, 2017. Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 884-892.

- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., 2011.** Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 138-157.
- Saraydın, D., Karadag, E., Güven, O., 2001.** Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(10):1809-1815.
- Sarayu, K., Sandhya, S., 2012.** Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, 645-661.
- Saygılı, H., Güzel, F., 2015.** Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. *Chemical Engineering Research and Design*, 100, 27-38.
- Shen, K., Gondal, M.A., 2017.** Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 120-127.
- Siddiqui, S., Manzoor, I.O., Mohsin, M., Chaudhry, S.A., 2019.** *Nigella sativa* seed based nanocomposite-MnO₂/BC: An antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of methylene blue from water. *Environmental Research*, 171, 328-340.
- Singh, B., Sharma, V., 2017.** Crosslinking of poly(vinylpyrrolidone)/acrylic acid with tragacanth gum for hydrogels formation for use in drug delivery applications, *Carbohydrate Polymers*, 157:185-195.
- Sirajudheen, P., Poovathumkuzhi, N.C., Vigneshwaran, S., Chelaveetil, B.M., Meenakshi, S., 2021.** Applications of chitin and chitosann based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water-A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers*, 273, 118604, 1-40.
- Sun, Q., Deng, Y., Wang, Z.L., 2003.** Synthesis and characterization of polystyrene encapsulated laponite composites via miniemulsion polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289:288-295.
- Tanyol, M., Kavak, N., Torğut, G., 2019.** Synthesis of poly(AN-co-VP)/zeolite composite and its application for the removal of brilliant green by adsorption process: kinetics, isotherms, and experimental design, *Advances in Polymer Technology*, Volume 2019, Article ID 8482975, 1-12.
- Tara, N., Siddiqui, S.I., Rathi, G., Chaudhry, S.A., Asiri, A.M., 2019.** Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: a review. *Current Analytical Chemistry*, 16, 14-40.
- Taşar, Ş., Yüksel, Ş., Tunçel, N., Orhan, R., 2015.** Akrilamid esaslı jel ve kompozit polimerik jel sentezi, şişme-büzülme karakterizasyonunun incelenmesi ve atık sulardan boyar maddelerin giderimi üzerine bir çalışma. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2(1):1-10.

- Thamer, B.M., Aldalbahi, A., Moydeen A, M., El-Hamshary, H., Al-Enizi A.M., El-Newehy, M.H.,** 2019. Effective adsorption of Coomassie brilliant blue dye using poly (phenylene diamine) grafted electrospun carbon nanofibers as a novel adsorbent. *Materials Chemistry and Physics*. 234, 133-145.
- Thoniyot, P., Tan, M.J., Karim, A.A., Young, D.J., Loh, X.J.,** 2015. Nanoparticle–hydrogel composites: concept, design, and applications of these promising, multi-functional materials, *Advanced Science*, 2(1-2):1-13.
- Tosun, E., Boztepe, C., Baysar, A., Künkül, A.,** 2019. Asidik boyaların poli(akrilamid-vinilimidazol) hidrojel kullanılarak atık sulardan giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(8):914-921.
- Treesuppharat, W., Rojanapanthu, P., Siangsanoh, C., Manuspiya, H., Ummartyotin, S.,** 2017. Synthesis and characterization of bacterial cellulose and gelatin-based hydrogel composites for drug-delivery systems. *Biotechnology Reports*, 15:84-91.
- Ucar, B., Acar, T.,** 2021. Macroaggregated albumin (MAA): Production, size optimization, Eu(III) and Tb(III) complexes, *Journal of The Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 8(1):209-216.
- Ukiwe, L.N., Ibeneme, S.I., Duru, C.E., Okolue, B.N., Onyedika, G.O., Nweze, C.A.,** 2013. Chemical and electro-coagulation techniques in coagulation-flocculation in water and wastewater treatment-A review. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 9(3):1988-1999.
- UN Food and Agriculture Organization,** 2019. Corporate Statistical Database (FAOSTAT). Retrieved 10 October 2020. Sugarcane Production In 2018, Crops/Regions/ World list/Production Quantity (pick lists).
- Üzüm, B.Ö.,** 2008. Yeni akrilamid esaslı anyonik IPN’lerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme/soğurum/denetimli salınım potansiyellerinin araştırılması. *Doktora Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Varjani, S.J., Upasani, V.N.** 2017. Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactant. *Bioresource Technology*, 232:389–397.
- Wang, Y.L, Song, L.J., Zhu, L., Guo, B.L., Chen, S.W., Wu, W.S.** 2014. Removal of uranium (VI) from aqueous solution using iminodiacetic acid derivative functionalized SBA-15 as adsorbents. *Dalton Transactions*, 43(9):3739-3749.
- Weber, W.J., Morris, J.C.,** 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2):31-60.
- World Health Organization (WHO), UNICEF,** 2000. Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report. World Health Organization (WHO).
- Yan,,H., Wang, H., He, P., Shi, J., Gong, M.,** 2011. An efficient luminescent bonding-type Eu-containing copolymer as a red-emitting phosphor for fabrication of LED. *Synthetic Metals*, 161, 748-752.

- Zhang, F., Ni, Z., Xia S., Liu, X., Wang, Q.,** 2009. Removal of naphthol green B from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: adsorption property and mechanism studies. *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 1767-1772.
- Zhang, Y., Xu, H., Ma, S., Chen, M., Tian, L., Gou, G., Chen, Y.,** 2022. A research on the removal characteristics of naphthol green B from wastewater using nanomaterials nZVI/CS/APT, *Physics and Chemistry of Liquids*, in press, <https://doi.org/10.1080/00319104.2021.1939344>.
- Zheng, Y., Cheng, B., You, W., Yu, J., Ho, W.,** 2019. 3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to congo red, methyl orange and Cr (VI) ions. *Journal of Hazardous Material*, 369, 214-225.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou Y., Liu, Y.,** 2019. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environmental Pollution*, 252, 352-365.

