

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**NEODİMYUM/ALJİNAT BONCUKLARIN BOYAR MADDE
GİDERİMDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Seda ŞEKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ – 2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**NEODİMYUM/ALJİNAT BONCUKLARIN BOYAR MADDE
GİDERİMDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Seda ŞEKER
(190110002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ - 2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NEODİMYUM/ALJİNAT BONCUKLARIN BOYAR MADDE GİDERİMDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Seda ŞEKER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

Bu tez 05/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza	İmza	İmza
Doç. Dr. Ebru KUYUMCU SAVAN (İnönü Üniversitesi)	Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN (Munzur Üniversitesi)	Doç. Dr. Mehtap TANYOL (Munzur Üniversitesi)
BAŞKAN	DANIŞMAN	ÜYE

Bu tez, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB020-19

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

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.

İmza

Seda ŞEKER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımnda beni destekleyen, yönlendiren, büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN'a her koşulda yanımda olduğu ve bana büyük bir sabır gösterdiği için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Gökhan AYHAN'a, bu süreçte beni yalnız bırakmayan uzun çalışma saatlerimde bile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Hasret ULUDAĞ, Dilara MENTEŞ Harun BEKÇİ, Fatih EFENDİOĞLU ve Yasemin POLAT'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her anlamda beni her zaman destekleyen ve bana inanmaktan asla vazgeçmeyen Sevgili Annem Melahat ŞEKER ve Sevgili Babam Nuri ŞEKER'e gösterdikleri anlayış ve özveri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Seda ŞEKER
TUNCELİ-2023

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VI
RESİMLER LİSTESİ	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
1.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	4
1.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	4
1.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler	4
1.2.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	5
1.2.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	6
1.3. Kongo Kırmızısı	7
1.4. Parlak Mavi G.....	7
1.5. Boyar Maddeleri Giderim Yöntemleri	8
1.5.1. Kimyasal yöntemler.....	8
1.5.2. Biyolojik yöntemler	9
1.5.3. Fiziksel yöntemler	9
1.6. Adsorpsiyon.....	10
1.6.1. Adsorban özellikleri	11
1.6.1.1. Aljinat	12
1.7. Nadir Toprak Elementleri.....	12
1.7.1. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları.....	15
1.7.2. Neodimyum	18
1.8. Literatürde Kongo Kırmızısı ve Parlak Mavi G İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	19
2. MATERYAL ve METOT	27
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	27
2.2. Boyar Madde Standart Çözeltilerinin Hazırlanması.....	27
2.3. Neodimyum/Alginat (Nd/Alg) Boncukların Hazırlanması	28
2.4. Neodimyum/Alginat Boncukların Karakterizasyonu	28
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	29
2.6. İzotermilerin Oluşturulması.....	29
2.7. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	30
2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	30
2.9. Gerçek Örnek Uygulaması	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
3.1. Alg ve Nd/Alg Boncukların Karakterizasyonu	31
3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları	34
3.2.1. Adsorbandaki Nd miktarının etkisi.....	31
3.2.2. pH etkisi.....	32
3.2.3. Temas Süresinin Etkisi	34

3.2.4. Adsorban Miktarının Etkisi	35
3.2.5. Başlangıç Konsantrasyon Miktarının Etkisi	37
3.2.6. Sıcaklığın Etkisi.....	38
3.3. Adsorpsiyon İzotemleri	40
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	42
3.5. Adsorpsiyon Termodinamikleri.....	44
3.6. Nd/Alg Boncukların Yeniden Kullanılabilirliği	45
3.7. Gerçek Su Örneklerine Uygulamada Nd/Alg Boncukların Verimliliği	46
3.8. Nd/Alg Boncukların Literatürdeki Çalışmalar İle Karşılaştırılması.....	47
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
5. KAYNAKLAR.....	50



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kongo kırmızısı boyanın moleküler yapısı.....	7
Şekil 1.2. Parlak mavi G boyanın moleküler yapısı.....	8
Şekil 1.3. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yeri(https://etech-resources.com/what-are-rare-earth-elements-rees-where-are-they-found-and-how-are-they-mined/).....	13
Şekil 3.1. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait FTIR spektrumları.....	31
Şekil 3.2. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait SEM görüntüleri ve EDS spektrumları...	32
Şekil 3.3. Nd/Alg boncuklarının EDS eşleme görüntüleri.....	33
Şekil 3.4. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait TGA analizleri.....	34
Şekil 3.5. Kongo kırmızı için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	35
Şekil 3.6. Parlak mavi G için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	35
Şekil 3.7. Adsorbandaki Nd miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (pH: 7, t: 60 dk, m: 10 mg, C ₀ : 10 mg/L, T: 298 K)	31
Şekil 3.8. pH'nın KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, t: 60 dk, m: 10 mg, C ₀ : 10 mg/L, T: 298 K).....	33
Şekil 3.9. Temas süresinin KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, m: 10 mg, C ₀ : 10 mg/L, T: 298 K)	34
Şekil 3.10. Adsorban miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, C ₀ : 10 mg/L, T: 298 K).....	36
Şekil 3.11. Başlangıç konsantrasyon miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, T: 298 K).....	37
Şekil 3.12. Sıcaklığın KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C ₀ : 25 mg/L).....	39
Şekil 3.13. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi.....	41
Şekil 3.14. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri.....	43
Şekil 3.15. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için lnk değerlerinin 1/T ile değişimi	45
Şekil 3.16. Nd/Alg boncukların yeniden kullanılabilirliği.....	46

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri.....	14
Tablo 1.2. Neodimyum elementinin özellikleri.....	18
Tablo 2.1. Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının kimyasal özellikleri.....	27
Tablo 3.1. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	41
Tablo 3.2. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	44
Tablo 3.3. KK ve PMG boyalarının gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri.....	47



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Nd/Alg boncukların jel (a)ve kuru halleri (b).....	28
Resim 3.1. Farklı miktarda Nd içeren aljinat boncuklar ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri.....	32
Resim 3.2. Farklı pH'larda yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri.....	33
Resim 3.3. Farklı temas süreleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin görünüşleri.....	35
Resim 3.4. Farklı adsorban miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri.....	36
Resim 3.5. Farklı başlangıç konsatrasyon miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri.....	38
Resim 3.6. Farklı sıcaklıklar ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri.....	39

SEMBOLLER LİSTESİ

C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
C_t	: t anındaki konsantrasyon
C_e	: Denge anındaki konsantrasyon
q_e	: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
m	: Adsorban miktarı
V	: Çözelti hacmi
$\%R$	: Boya giderim verimi
q_m	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi
b	: Adsorpsiyon kabiliyeti
K_f	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
k_1	: Sözde birinci mertebeden kinetik hız sabiti
k_2	: Sözde ikinci mertebeden kinetik hız sabiti
k_i	: İç difüzyon sabiti
R	: İdeal gaz sabiti
ΔG^0	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^0	: Entalpi değişimi
ΔS^0	: Entropi değişimi

KISALTMALAR LİSTESİ

KK	: Kongo kırmızısı
PMG	: Parlak mavi G
Nd/Alg	: Neodimyum/Alginat
UV-Vis	: UV-visible spektrofotometre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM -EDS	: Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik Analiz



ÖZET

Bu tez çalışmasında, Kongo Kırmızısı (KK) ve Parlak Mavi G (PMG) boyaalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için Neodimyum/Aljinat (Nd/Alg) boncukları hazırlanmış ve bu boyaaların adsorpsiyon potansiyelleri incelenmiştir. Bunun için çapraz bağlama kullanılarak hazırlanan Nd/Alg boncukları FTIR, SEM-EDS ve TGA ile karakterize edilmiştir. KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyonu için adsorban (boncuk) içindeki Nd miktarı, pH, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. KK ve PMG boyaalarının etkin uzaklaştırılması için optimum koşullar boncuktaki Nd miktarı: %3, pH: 7, temas süresi: 60 dk,

boncuk miktarı: 15 mg, başlangıç boya konsantrasyonu: 25 mg/L ve sıcaklık: 298 K olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları (Langmuir ve Freundlich izotermi) ve kinetik çalışmalar (sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe) optimum koşullar altında gerçekleştirildi. Adsorpsiyon verilerinin, KK ve PMG boyaaları için Langmuir modelini takip ettiği bulunmuştur. Optimum koşullar altında maksimum adsorpsiyon kapasiteleri KK için 46.03 mg/g ve PMG için 25.25 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki boyanın adsorpsiyon kinetik verileri sözde birinci mertebe ile uyumlu bulunmuş ve adsorpsiyon süreçleri partikül içi difüzyon ile açıklanmıştır. Termodinamik çalışmalara göre, adsorpsiyon reaksiyonunun doğası her iki boya için de spontan, ekzotermik ve artan rastgeleliktedir. Özetle, doğal bir polimer ile elde edilen Nd/Alg boncuklarının düşük maliyetli ve yüksek verimliliğe sahip olduğu ve bu boncukların küçük miktarlarının bile yüksek konsantrasyonlu boya atık sularının arıtımı için yüksek potansiyele sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Anahtar kelimeler: Aljinat, adsorpsiyon, kongo kırmızısı, parlak mavi, neodimyum

ABSTRACT

Investigation of the Usability of Neodymium/Alginate Beads for Dye Removal

In this thesis, neodymium/alginate (Nd/Alg) beads were prepared to removal of Congo Red (CR) and Brilliant Blue G (BBG) dyes from aqueous solution and the adsorption potentials of these dyes were investigated. For this, Nd/Alg beads prepared using crosslinking were characterized by FTIR, SEM-EDS and TGA. For the adsorption of CR and BBG dyes, the effects of various parameters including the amount of Nd in adsorbent (bead), pH, contact time, adsorbent amount, initial dye concentration and temperature were investigated. The optimum conditions for the effective removal of CR and BBG dyes were determined as Nd amount in bead: 3%, pH: 7, contact time: 60 min, bead amount: 15 mg, initial dye concentration: 25 mg/L and temperature: 298 K. Adsorption isotherm studies (Langmuir and Freundlich isotherms) and kinetic studies (pseudo-first-order and pseudo-second-order) were carried out under optimum conditions. The adsorption data were found to completely follow Langmuir model for CR and BBG dyes. The maximum adsorption capacities were found to be 46.03 mg/g for CR and 25.25 mg/g for BBG under optimum conditions. The adsorption kinetic data of both dyes were found to be compatible with pseudo-first-order and adsorption processes were explained by intraparticle diffusion. According to thermodynamic studies, nature of adsorption reaction was spontaneous, exothermic and increasing randomness for both dyes. It summary, it can be concluded that Nd/Alg beads obtained with a natural polymer have low cost and high efficiency and even small amounts of these beads have high potential for treatment of high concentration dye wastewater.

Keywords: Alginate, adsorption, Congo red, Brilliant blue, neodymium

1. GİRİŞ

Tekstil, kağıt, boya, gıda, kimya, baskı ve otomotiv endüstri gibi birçok endüstride boyar maddeler kullanılmaktadır ve bu boyar maddeler çevreyi kirletmekle birlikte su ekosistemini de önemli derecede etkilemektedir. Genellikle tekstil sanayisinde yoğun bir şekilde kullanılan boyar maddelerin atık sulardan giderilmesi amacıyla kimyasal, fiziksel ve biyolojik birçok yöntem geliştirilmiştir ve genellikle boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon prosesi tercih edilmektedir. Tekstil sanayisinde yoğun şekilde kullanılan boyar maddelerin sulu ortamda giderilmesiyle ilgili çalışmalar mevcut olup özellikle bu problemin çözülebilmesi ile ilgili yeni çalışmalara devam edilmektedir. Bu amaçla son zamanlarda doğaya zarar vermeyen, kimyasal gereksinimine ihtiyaç duymayan biyoadsorbanlar kullanılmaktadır. Bu amaçla gıdaların kabukları ve atıkları kullanılmakta birlikte doğal polimerler ile aljinat, kitosan, kil gibi adsorbanlarda tercih edilmektedir (Gandhi ve ark., 2012; Devi ve ark., 2020; Rapo ve ark., 2020; Crini ve ark., 2019; Zhu ve ark., 2012; Wang ve ark., 2019; Elgarahy ve ark., 2020; Fadillah ve ark., 2019; Inal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020; Yadav ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2021; Chen ve ark., 2022; Gharbani ve Mehrizad, 2022 Mahreni ve ark., 2022). Ancak adsorpsiyon amaçlı aljinat jel boncuklarının kullanılmasıyla ilgili çalışmalar mevcut olup nadir toprak elementlerini içeren aljinat boncuklar ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Li ve Yin, 2020; Li ve Chen, 2021; Li ve Yin, 2021).

Aljinik asitin bir tuzu olan aljinat alglerden elde edilen doğal bir polimerdir. Biyoyumlu olması, kolay bulunabilmesi ve toksik olmaması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu polimerin jel ve film halleri stabilize edici ve su tutan ajanlar olarak farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. İyonik bir yapıya sahip olan aljinat, polimer boncuklar elde etmek için çok değerli katyonlarla reaksiyona girer. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanan çevre dostu aljinat boncuklar üzerine çeşitli adsorpsiyon çalışmaları yapılmakta ve bu çalışmaların sayısı giderek artmaktadır (Elgarahy ve ark., 2020; Fadillah ve ark., 2019; Inal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020). Yeni çalışmalarda aljinat bazlı boncukların hazırlanmasında özel elektronik katman yapıları ve oksijen ile koordinasyonları nedeniyle nadir toprak elementleri (NTE) tercih edilmektedir. Özellikle nadir toprak elementleri ile hazırlanan aljinat bazlı biyopolimerler, atık sudaki anyonik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır (Li ve Yin, 2020; Li ve Chen, 2021; Li ve Yin, 2021).

Bu çalışmada farklı alanlarda kullanılan nadir toprak elementlerinden neodimyum elementinin adsorpsiyon amaçlı kullanımı hedeflenmiş ve boyar madde gideriminde kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla doğal bir polimer olan aljinat kullanılarak neodimyum aljinat boncuklar hazırlanmış ve bu boncukların sulu çözeltilerde kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının gideriminde kullanımları araştırılmıştır. Bu amaçla farklı adsorpsiyon parametreleri incelenmiş, ideal adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir ve bu koşullar altında Nd/Alg boncukların tekrar kullanılabilirliği ve gerçek su örneklerinde uygulamaları değerlendirilmiştir. Ayrıca ideal adsorpsiyon koşullarında her iki boya giderimi için izotermal, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

1.1. Boyar maddeler

Uygulandığı malzemenin renklendirilmesi veya dış etkenlerden korunması için kullanılan maddelere “boya”, bu amaçla yapılan işleme “boyama”, ipek, pamuk, kumaş ve elyaf gibi cisimlerin kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyar madde” olarak ifade edilmektedir (Müjdecı, 2019). Boya ve boyar madde kavramları ayrıntılı olarak açıklayacak olursak boyalar uygulandıkları yüzeyden kazınarak uzaklaştırılabilen, yüzeye fiziki olarak tutunan ve kalıcı bir değişikliğe sebep olmayan maddelerdir. Boyar maddeler ise uygulandığı yüzey ile kimyasal bir etkileşimde bulunarak kalıcı bir değişiklik meydana getiren ve bu sebeple uygulanan yüzeyden yıkama, kazıma gibi fiziksel işlemler ile eski haline dönmeyen çeşitli kullanım alanlarına sahip kimyasal bileşiklerdir (Karadeniz, 2021). Boyalar genellikle inorganik yapıda olup boyar maddeler ise yapılarında kromofor ($-N=N-$, $-CH=CH-$, NO , $-NO_2$) ve oksokrom ($-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-OH$, $-SH$) grupları içeren organik bileşiklerdir. Farklı alanlarda kullanılan boyar maddeler tekstil, ilaç, plastik, deri, kağıt alanlarında yoğun şekilde kullanılmaktadır (Yagub ve ark., 2014). Kromofor gruplar 400-700 nm aralığında görünür ışığı absorbe edebilen, hidrokarbonlara bağlanarak boyanın renkli bir görünüm kazanmasını sağlayan gruplardır. Boyar maddenin kimyasal olarak uygulandığı yüzeye bağlanmasını ve farklı çözücülerde çözünmesini sağlayan oksokrom gruplar, kromojen denilen boyar maddenin yapısında bulunan ve kromofor grubu taşıyan aromatik halkalı gruplara bağlı olup renk tonu ve şiddetinde değişiklikler meydana getirebilmektedir (Karanfil, 2021). Doğal yapıda olan boyar maddeler bitkilerin kök, kabuk, tohum gibi kısımlarından elde edilirken,

sentetik yapıda olan boyar maddeler ise petrolden ve kömür katranından elde edilen hidrokarbon gruplardan oluşmaktadır.

1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklere göre sınıflandırılmaktadırlar (Yagub ve ark., 2014). Bu özelliklerine bağlı olarak boyar maddeler ayrıntılı olarak aşağıda özetlenmiştir.

❖ Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

- Suda Çözünen Boyar Maddeler
 - Anyonik boyar maddeler
 - Katyonik boyar maddeler
 - Zwitter iyon karakterli boyar maddeler
- Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler
 - Organik çözücüde çözünen boyar maddeler
 - Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
 - Pigmentler
 - Substratta çözünen boyar maddeler
 - Polikondenzasyon boyar maddeler
 - Elyafta oluşturulan boyar maddeler

❖ Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

- Azo boyar maddeler
- Nitro ve nitroazo boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler
- İndigo boyar maddeler

❖ Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

- Küpe boyar maddeleri

- Direkt boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Asidik boyar maddeler
- Bazik boyar maddeler

1.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre sınıflandırıldığında iki grupta incelenmektedir. Bunlar suda çözünen ve suda çözünemeyen boyar maddelerdir.

1.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar maddelerin suda çözünebilmesi için molekül yapısında en az bir adet tuz oluşturabilen yapı içermelidir. Başlangıçta oluşumu sırasında tuz içermeyen boyar maddelere daha sonra çözündürücü grup ilave edilerek boya suda çözünür hale getirilebilmektedir. Suda çözünen boyar maddeler anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Karadeniz, 2021).

Anyonik boyar maddeler; sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) ağırlıklı olmak üzere kısmi olarak karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerinin sodyum tuzlarını ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) içeren anyonik suda çözünen boyar maddeler negatif bir iyonla bağlıdır. Anyonun mezomerisi sayesinde renk oluşur. Asit ve direkt boyar maddeler bu gruptaki boyar maddelere örnek verilebilir.

Katyonik boyar maddeler; bu boyar maddelerde bazik grup, asitlerle (organik veya anorganik) tuz oluşturarak suda çözünmeyi sağlamaktadır. Katyonik boyar maddelerde renk, taşıdıkları pozitif yük sayesinde meydana gelir.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler; yapılarında hem asidik hem bazik gruplar bulunduran zwitter iyon karakterli boyar maddeler boyama işlemi sırasında nötral veya bazik ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar.

1.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler özellikle tekstil sektöründe kullanılmakta olup organik çözücülerde çözünen, substratta çözünen, geçici çözünürlüğü olan, elyaf içinde

oluşturulan ve polikondenzasyon boyar maddeler olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Kuvancı, 2021).

Organik çözücüde çözünen boyar maddeler; her türden organik çözücüde çözünebilen bu tür boyar maddeler petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler; bu tür boyar maddeler farklı yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile elyafa uygulamada kullanılırlar.

Pigmentler; çözünmeyen organik yapı oluşturulması ile pigmentler için çözünmezlik sağlanabilir. Bu ise karboksilik ve sülfonik asit fonksiyonel grupları ile olabilir.

Substratta çözünen boyar maddeler; boya moleküllerinin homojen olarak sentetik elyaf üzerine dağılmasıyla oluşur.

Polikondenzasyon boyar maddeler; polyester, poliamid vb. elyafların üretildiği polimerlerin eldesinde kullanılırlar. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için polikondenzasyon monomerlerin en az iki reaktif gruba sahip olması gerekir.

Elyafta oluşturulan boyar maddeler; farklı kimyasal reaksiyonların elyaf içerisinde oluşmasını sağlayan boyar maddelerdir.

1.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, indigo ve kükürt boyar maddeler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (Kavak, 2018).

Azo boyar maddeler; tekstil, gıda, kağıt, baskı, deri ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan azo boyalar yapılarında azo ($N=N$) grubunu bulundurulur. Pamuk, yün, ipek gibi liflerde $OH-$, $NH-$ veya $SH-$ grupları ile kovalent bağ oluşturan bu boyar maddeler sarı, kırmızı ve turuncu boyalar için kullanılırlar.

Nitro ve nitrozo boyar maddeler; ticari olarak çok önemli bir boya grubu olmayan bu boyalar yapılarında en az bir nitro grubu ve bir verici grubu içermektedir.

Polimetin boyar maddeler; en önemli polimetin boyar maddesi olarak karotenler bilinmekte olup uzun konjuge zincir içerirler.

Arilmetin boyar maddeler; moleküler yapısı $Ar-X-Ar$ şeklinde olan bu boyar maddelerde X genellikle, $-CH$ ya da $-N$ olabilmektedir.

Kükürt boyar maddeler; selülozik elyaflarda pamuğu renklendirmek için kullanılan bu boyar maddeler, yüksek sıcaklık şartlarında nitro ve amino gruplu bileşikler

ile sülfür ya da sodyum sülfitin reaksiyonu sonucu elde edilir. Suda çözünen ve suda çözünmeyen türleri mevcuttur.

İndigo boyar maddeler; indigo bitkisinden elde edilen mavi renkteki boyar maddeler yapısında iki indoksil molekülü bulunmakta olup pamuk, yün ve doğal selülozik lif olan linen boyamasında kullanılır. Bu boyar maddeler kanserojen madde içermesi ve toksisitesinden dolayı insan sağlığı ve ekosistem için tehlikelidir.

1.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler küpe, direkt, reaktif, dispers, asidik ve bazik boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Kavak, 2018).

Küpe boyar maddeler; indirgeme ile suda çözünür hale getirilen bu boyar maddeler karbonil grubu içerirler. Çözünür durumdayken elyafa çektilirler ve oksidasyon ile çözünmez hale dönüştürülürler. İndirgeme sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve havadaki oksijen kullanılarak gerçekleşir. İndirgeme sonucunda boyar maddeki keto grubunun enol grubuna dönüşmesiyle selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar (Elbağlı, 2016).

Direkt boyar maddeler; Suda çözünebilen anyonik boyar maddeler olup sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarından oluşmaktadırlar. Farklı endüstrilerde kullanılan bu boyar maddeler çoğunlukla kağıt, deri, ipek ve yün boyamasında kullanılırlar (Karadeniz, 2021).

Reaktif boyar maddeler; farklı reaktif grupları içeren, parlak, suya dayanıklı ve uygulaması kolay olan bu boyalar çoğunlukla tekstil endüstrisinde ipek, selülozik elyaf, yün, naylon, pamuk ve poliamid boyamasında kullanılırlar. Düşük ve yüksek reaktif boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Yüksek reaktifliğe sahip boyalar düşük reaktifliğe sahip boyalara göre daha hızlı boyama işlemini gerçekleştirirler. Azo, antrakinon, oksazin, formazan, ftalosiyenin ve bazik boyalar reaktif boyalara örnek verilebilir (Sansarcı, 2020).

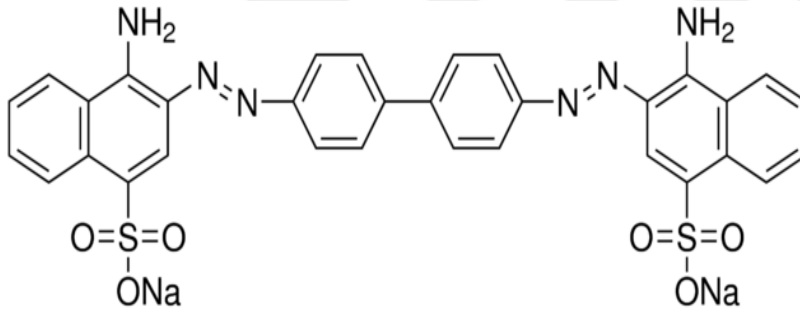
Dispers boyar maddeler; suda çok az miktarda çözünebilen bu boyar maddeler çoğunlukla polyester üzerinde kullanılmasıyla beraber selüloz, akrilik, asetat ve naylon liflere de uygulanabilir (Kuvancı, 2021).

Asidik boyar maddeler; anyonik, suda çözünebilen bu boyar maddelerin yapılarında $-SO_3H$ veya $-COOH$ grupları bulunmaktadır. Yün, naylon, ipek, deri ve kâğıt olmak üzere farklı alanlarda kullanılırlar (Kavak, 2018).

Bazik boyar maddeler; katyonik olan bu boyar maddeler yapılarının bazik olması nedeniyle anyonik grup bulunduran kumaşlara bağlanırlar. Kâğıt, naylon, polyester, pamuk elyaflar ve yünlerin boyanmasında kullanılırlar (Kavak, 2018).

1.3. Kongo Kırmızısı

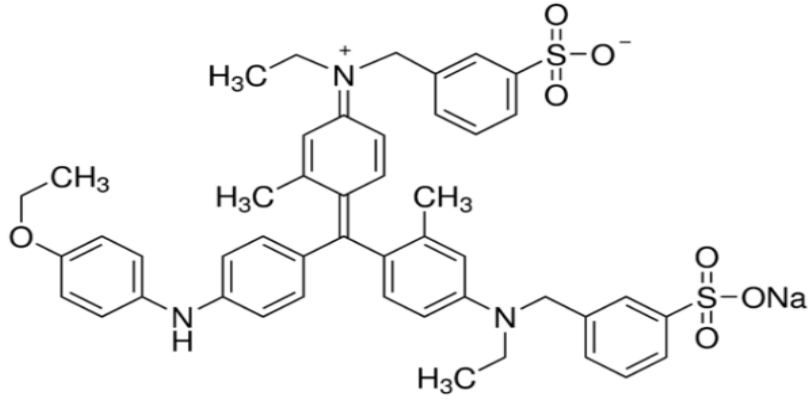
Benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sülfonik asidin sodyum tuzu olan kongo kırmızısı (KK) boyası suda çözünebilen bir boyadır. Toksik, kanserojen ve mutajen olmasına rağmen birçok endüstride (tekstil, kâğıt, plastik gibi) kullanılmaktadır (Müjdecı, 2019). Şekil 1.1’de kongo kırmızısı boyasının moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1. Kongo kırmızısı boyanın moleküler yapısı

1.4. Parlak Mavi G

Trifenilmetan serisinin bir boyası olan coomassie parlak mavi G-250 (PMG), kanserojen, mutajenik, teratojenik ve solunum yolu için zehirli bir boyar maddedir (Batıt, 2021). Şekil 1.2’de parlak mavi G boyasının moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 1.2. Parlak mavi G boyanın moleküler yapısı

1.5. Boyar Maddeleri Giderim Yöntemleri

Endüstriyel alanların atık suları (tekstil, kağıt, boya, otomotiv ve kozmetik fabrikaları gibi) boyar maddeler, inorganik ve organikleri içermesi nedeniyle çevrede kirlilik oluşturmaktadır. Bu atıklar, yüzey sularına, yeraltı su sistemlerine karışıp içme sularına transfer olabilir ve insan ile temas ettiğinde kanser, mutasyon ve çeşitli cilt hastalıklarına neden olabilirler. İnsan sağlığı ve ekolojik dengenin korunması için bu tür atık suların arıtılması önemlidir. Bu tür atıkları içeren suların arıtılmasında kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Kavak, 2018).

1.5.1. Kimyasal Yöntemler

Atık suların arıtılmasında genellikle oksidasyon ve kimyasal flokülasyon ve koagülasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Elbağlı, 2016).

Kimyasal oksidasyon yöntemi; basit bir yöntem olan bu giderim yönteminde kimyasal maddeler ile renk giderilmektedir. Renk giderimi ortamda yer alan kimyasal türler arasında elektron transferin gerçekleşmesi ve boya molekülündeki aromatik halkanın kırılmasıyla gerçekleşmektedir. Genellikle kullanılan oksidanlar ozon, klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksittir. Bu işlemde pH, sıcaklık, reaktantlar ve konsantrasyon gibi farklı parametreler incelenmekte ve çeşitli alanlarda (demir giderimi, tat-koku giderimi, amonyak giderimi gibi) giderim için oksidasyon işlemi kullanılmaktadır.

Kimyasal flokülasyon ve koagülasyon yöntemi; kimyasal maddelerin kullanılmasıyla çözünmüş maddeler ve kolloidler uzaklaştırılarak koagülasyon işlemi

gerçekleştirilir. FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 gibi kimyasal maddeler koagülasyon işleminde kullanılmaktadır.

1.5.2. Biyolojik Yöntemler

Ekonomik giderme yöntemlerinden biri olan biyolojik yöntemler genellikle tekstil endüstrisinde açığa çıkan atık suların giderilmesinde tercih edilmektedir. Mikroorganizmalar tarafından atık suda bulunan çözünmüş ve askıda katı durumda bulunan organik maddelerin parçalanması ile biyolojik giderim gerçekleşmektedir. Aerobik ve anaerobik olmak üzere biyolojik yöntemler ikiye ayrılır (Elbağlı, 2016).

Aerobik yöntem; bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler atık suda çözünmüş halde bulunması nedeniyle mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir. Bu boyarmaddelerin bir kısmı bakteri üzerine adsorbe olarak boya giderimi sağlanmaktadır. Boya gideriminin de konvansiyonel aktif çamur sistemleri kullanılmakta olup çoğu azo boyalar kimyasal ve ışığa karşı olmasından dolayı indirgenememektedir. Bu boyaların gideriminde başlangıç olarak boyanın renginden sorumlu olan elektrofilik azo bağının indirgen koşullarının sağlandığı anaerobik ortamda kırılması ile renk giderimi sağlanır.

Anaerobik yöntem; organik maddeler anaerobik mikroorganizmalar ile hidrolize edilir ve asitleştirilerek metan ve karbondioksit dönüştürülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Anaerobik yöntem, suda çözünen azo boyar maddelerin aerobik yöntemle giderilmemesi durumunda uygulanır.

1.5.3. Fiziksel Yöntemler

Membran prosesi, koagülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon yöntemleri boya gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Kavak, 2018).

Membran prosesi; bu proses ile endüstri çıkış sularındaki boyar maddeler ve kimyasallar giderilir. Sistem sıcaklığına, kimyasal ortama ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklı olmasıyla membran prosesi birçok avantaja sahipken yüksek maliyet, membranların tıkanma olasılığı ve membranların yenilenme sıklığı gibi dezavantajlara da sahiptir.

Koagülasyon; bu yöntemde demir, alüminyum ve kalsiyum tuzları kullanılarak renk giderimleri sağlanır. Demir ile koordine olabilen asidik fonksiyonel gruplar

hidrofobik kompleksler oluşturmalarıyla renk giderilir. Renk giderimi koagülant dozajı boyanın sınıfına, konsantrasyonuna ve diğer proseslerin varlığına bağlı olarak değişir. Sülfür ve disperse boyalar kolaylıkla koagüle olurlar ve çökerler. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar koagüle olurlar ancak çökemezler.

İyon değişimi; katyon ve anyon olmak üzere iki iyon değiştirici grup bulunmakla beraber katyon ve anyon özelliği taşıyan amfoterik iyon değiştiricilerde mevcuttur. Bu yöntemde atık su iyon değiştirici reçineler üzerinden geçerek anyonik ve katyonik boyalar ortamdaki uzaklaştırılır. Bu yöntemin dezavantajı maliyetli olması, avantajı ise çözünabilir boyaların giderilmesi, adsorbent kaybının olmaması ve kullanım sonrası çözünmüş iyonların iyileştirilebilmesi sayılabilir.

Adsorpsiyon; adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde kimyasal maddelerin tutanarak ayrılması işlemidir. Adsorpsiyon yöntemi renk, metal, organik madde, ilaç giderimi gibi çeşitli kimyasalların giderimlerinde kullanılmaktadır.

1.6. Adsorpsiyon

Gaz veya çözeltilerde bulunan çözünmüş maddelerin (molekül, atom ve iyon) katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyon yoluyla çözeltilerdeki iyonik bileşenleri tutan katı maddeye adsorbent (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde (adsorbat) denir. Fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşebilen adsorpsiyon işleminde fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında Van der Waals çekim kuvvetleri gibi zayıf etkileşimler oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise kovalent bağ oluşumu gibi daha kuvvetli etkileşimler meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalı olabilirken fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilmektedir (Dağdelen, 2012).

Adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin sonucu olarak meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren adsorpsiyon olayını adsorbent ve adsorbat moleküllerinin yapısı ve özelliği, adsorbentin dozu, partikül boyutu, adsorplanan maddenin çözünürlüğü ve iyonlaşması etkilemektedir. Çözelti ortamının pH'sı, sıcaklığı, konsantrasyonu ve karıştırma hızı adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerdir (Elmoubarki ve ark., 2015, Chen ve ark., 2011, Anirudhan ve Ramachandran, 2007).

Ortamın pH değeri; ortamda bulunan hidronyum ve hidroksit iyonlarının adsorplanması sonucu ortamda bulunan diğer iyonların adsorpsiyonu ortam pH'sına bağlı

olarak etkilendir. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi çözelti pH'ına bağlı olup düşük pH değerlerinde anyonik boya giderme miktarında artış olurken, yüksek pH değerlerinde azalış olmaktadır (Kavak, 2018).

Adsorbent miktarı; adsorbent miktarı boya giderme miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Miktar arttıkça adsorplama yüzdesi aktif alanların artması nedeniyle artmakta ve dengeye ulaşana kadar boya giderme işlemi devam etmektedir (Kavak, 2018).

Ortam sıcaklığının etkisi; adsorpsiyon işlemi ekzotermik veya endotermik olarak gerçekleşebilir. Enerji ve entalpi değerleri adsorpsiyonu etkilemektedir. Deneysel çalışmada elde edilen termodinamik parametreler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalar ile belirlenebilir (Kavak, 2018).

Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri; adsorpsiyon dengesi çözünen maddenin çözünürlüğüne bağlıdır. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arttıkça sıvı fazdaki çözünürlüğü azalır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon azalır (Elbağlı, 2016).

1.6.1. Adsorban Özellikleri

Toksik olmayan, doğaya zarar vermeyen, kolay bulunabilir, maliyeti düşük ve tekrar kullanılabilir özellikleri taşıyan adsorbanlar boyar madde, metaller, ilaç kalıntıları gibi farklı giderimler için tercih edilir. Ayrıca, adsorbanların suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorplama işleminin gerçekleşmesini sağlayan farklı fonksiyonel grupları da içermesi istenir. Doğal ve yapay olmak üzere farklı adsorbanlar giderim çalışmaları için kullanılmakta olup doğal adsorbanlar çevre dostu olması, kolay bulunabilmesi, düşük maliyetlere sahip olması gibi avantajlara sahipken yapay adsorbanlar toksik olması, zor üretilmeleri, yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir. Yapay adsorbanlar istenen türün giderilmesine yönelik üretebildiğinden istenen türün giderilmesinde etkinken doğal adsorbanlar her türün giderilmesinde etkin değildir (Elbağlı, 2016). Zeolit, perlit, kil genellikle tercih edilen doğal adsorbanlardan olup son yıllarda aljinat, kitosan gibi doğal adsorbanlar da tercih edilmektedir ve bu adsorbanlar ile yapılan çalışmalar artmaktadır (Tahir ve Rauf, 2006; Alpat ve ark., 2008; Yi ve Zhang, 2008; Gil ve ark., 2011; Alver ve Metin, 2012; Panic ve Velickovic, 2014; Fadillah ve ark., 2019; Bhatti ve ark., 2020; Yadav ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2021; Chen ve ark., 2022; Gharbani ve Mehrizad, 2022; Mahreni ve ark., 2022).

1.6.1.1. Aljinat

Aljinik asitin bir tuzu olan aljinat alglerden elde edilen doğal bir polimerdir. Biyouyumlu olması, kolay bulunabilmesi ve toksik olmaması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu polimerin jel ve film halleri stabilize edici ve su tutan ajanlar olarak farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. İyonik bir yapıya sahip olan aljinat, polimer boncuklar elde etmek için çok değerli katyonlarla reaksiyona girer. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanan çevre dostu aljinat boncukları üzerine çeşitli adsorpsiyon çalışmaları yapılmakta ve bu çalışmaların sayısı giderek artmaktadır (Elgarahy ve ark., 2020; Fadillah ve ark., 2019; İnal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020). Yeni çalışmalarda aljinat bazlı boncukların hazırlanmasında özel elektronik katman yapıları ve oksijen ile koordinasyonları nedeniyle nadir toprak elementleri (NTE) tercih edilmektedir. Özellikle nadir toprak elementleri ile hazırlanan aljinat bazlı biyopolimerler, atık sudaki anyonik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır (Li ve Yin, 2020; Li ve Chen, 2021; Li ve Yin, 2021).

1.7. Nadir Toprak Elementleri

Atom numarası 57 ile 71 arasında olan lantanitleri ve lantanitlere benzer kimyasal özellik gösteren 21 atom numaralı skandiyum (Sc) ve 39 atom numaralı itriyum (Y) elementlerini kapsayan nadir toprak elementlerinin ilk üyesi lantandır. Nadir toprak elementleri (NTE), iç geçiş elementleri olarak da adlandırılırlar ve periyodik cetvelin f bloğunda yer alırlar. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yeri Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Bu elementlerin son elektronları 4f orbitalinde yer almakta olup, elementlerin bazıları evropiyum (Eu) ve gadolinyum (Gd) gibi yarı dolu 4f orbitaline sahipken bazıları ise iterbiyum (Yb) ve lutesyum (Lu) gibi tam dolu 4f orbitaline sahiptir. Bütün nadir toprak elementlerinin elektron dizilimi $5s^25p^66s^2$ şeklindedir ve elektron geçişi yalnızca 4f orbitaline olur. Paramanyetik özelliğe sahip olan bu elementler, hem soğurma hem de yayınlama spektrumu verebilirler. Evropiyum elementi hariç nadir toprak elementlerinin spektrumları sürekli değil, keskin çizgiler halindedir ve kuvvetli indirgeyici elementlerdir (Çelik, 2014). Ayrıca, prometyum (Pm) elementi dışında nadir toprak elementleri doğada saf metal olarak bulunmazlar. Skandiyum (Sc), lantan (La), seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), gadolinyum (Gd) ve evropiyum (Eu) hafif nadir toprak elementleri, itriyum (Y),

disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), terbiyum (Tb), iterbiyum (Yb) ve lutesyum (Lu) ağır nadir toprak elementleri olarak bilinir (Yıldız, 2016). Periyodik tablodaki elementlerin iyonik yarıçapı genellikle atom numarasının artmasıyla artarken, NTE'lerin iyonik yarıçapları atom numarasının artmasıyla azalmaktadır. Lantanit daralması olarak adlandırılan bu durum, lantanit serisinde ilerlerken artan çekirdek yüküyle (artan atom numarasına bağlı olarak) bu elementlerin elektron kabuklarının atomun çekirdeğine daha yakın çekilmesiyle açıklanabilmektedir. İyonik yarıçaplardaki benzerlikler, NTE'lerin çoğu mineralde birbirinin yerine geçebileceği ve dolayısıyla ayrılmasının çok zor olduğu anlamına gelmektedir (Jordens, 2013). Benzersiz elektronik konfigürasyonları nedeniyle oldukça reaktif olan NTE'ler ve bileşiklerinin çoğu, metal olmayan elementler ile kolaylıkla reaksiyona girmektedirler ayrıca çeşitli inorganik (karbonatlar, fosfatlar gibi) ve organik (hümkik ve fulvik asitler gibi) ligandlarla iyonik NTE-ligand kompleksleri oluşturmaktadır (Gwenzi, 2018). Nadir toprak elementlerinin özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Periodic Table of the Elements

ELEMENT GROUPS

- Non Metals
- Halogens
- Noble Gases
- Metals
- Metalloids
- Alkali Metals
- Alkali Earth Metals
- Transition Metals
- Lanthanides
- Actinides

Lanthanides

Actinides

Şekil 1.3. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yeri (<https://etch-resources.com/what-are-rare-earth-elements-where-are-they-found-and-how-are-they-mined/>)

Tablo 1.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri

Nadir Toprak Elementi	Sembol	Atom Numarası	Atom Kütlesi (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Elektronegativite	Elektronik yapısı
Skandiyum	Sc	21	51.9961	1341	3.0	1.3	$_{21}\text{Sc:} [\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
Lantan	La	57	138.905	920	6.162	1.10	$_{57}\text{La:} [\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
Seryum	Ce	58	140.116	795	6.770	1.12	$_{58}\text{Ce:} [\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Praseodimyum	Pr	59	140.907	935	6.77	1.3	$_{59}\text{Pr:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^3$
Neodimyum	Nd	60	144.242	1024	7.01	1.14	$_{60}\text{Nd:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^4$
Prometyum	Pm	61	145	1042	7.26	1.13	$_{61}\text{Pm:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^5$
Samaryum	Sm	62	150.36	1072	7.52	1.17	$_{62}\text{Sm:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^6$
Evropiyum	Eu	63	151.964	826	5.264	1.2	$_{63}\text{Eu:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^7$
Gadolinyum	Gd	64	157.25	1312	7.90	1.20	$_{64}\text{Gd:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^7$
İtriyum	Y	39	88.905	1526	4.472	1.22	$_{39}\text{Y:} [\text{Kr}] 5s^2 4d^1$
Terbiyum	Tb	65	158.925	1356	8.23	1.2	$_{69}\text{Tb:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^9$
Disprosyum	Dy	66	162.5	1407	8.540	1.22	$_{66}\text{Dy:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$
Holmiyum	Ho	67	164.930	1474	8.79	1.23	$_{67}\text{Ho:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$
Erbiyum	Er	68	167.259	1529	9.066	1.24	$_{65}\text{Er:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$
Tulyum	Tm	69	168.934	1545	8.56	1.25	$_{69}\text{Tm:} [\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$

Yer kabuğunda düşük konsantrasyonlarda yayılmış olan nadir toprak elementleri 160'dan fazla mineralde bulunmasına rağmen işlenebilir mineral sayısı 13'tür. Ayrıca bu elementlerin üretiminin %95'i bastnasit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlanmaktadır (Teixeira ve ark., 2020).

Bastnasit [(Ce, Th, La) CO₃F]; Florokarbonat minerali olan bastnasit %72 oranında nadir toprak oksiti içerir. Damarlar halinde ve kompleks karbonat silikat kayaçlarla dissemine olmuş durumdadırlar ve kimyasal etkiler sebebi ile kolay bozunabildikleri için plaserlerde bulunmazlar. Hafif ve ağır nadir toprak elementlerini içermektedir. Dünyada en büyük bastnasit yatakları sırası ile Çin ve Kaliforniya'da yer almaktadır.

Monazit [(Ce, La, Nd, Th) PO₄]; Manyetit, ilmenit, rutil ve zirkon gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarında bulunan monazit %60-70 oranında nadir toprak metalleri içeren ağır bir fosfat minerali olup %20'ye varan ThO₂ içerir. Kimyasal etkilere karşı direnç gösterir ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Dünyada en büyük monazit yatakları sırasıyla Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, Amerika Birleşik Devletleri, Brezilya ve Çin'de bulunur.

Ksenotim [YPO₄]; İttriyum fosfat minerali %53-65 oranında nadir toprak elementlerini içerir ve sahil kumlarında bulunurlar. Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'de en büyük ksenotim yatakları bulunur.

Uranyum ve apatit madenciliğinin ve proseslerin artıkları diğer nadir toprak elementi kaynaklarıdır. Skandiyum boksitten alümina üretimi sırasında elde edilen kırmızı çamurdan elde edilir (Yener ve ark., 2017). Dünyadaki nadir toprak elementleri üretiminin, kullanımı, ihracatı ve en önemlisi de teknolojisi konusunda söz sahibi olan Çin, rezervlerin yaklaşık 1/3'üne sahiptir. Ülkemizde de bulunmuş ve henüz işletilmeyen nadir toprak elementleri yatakları vardır. Özellikle bu elementlerin üretilmesi, zenginleştirilmesi, sanayisini kurarak, nadir toprak elementi hammadde gereksiniminin kaynaklarımızdan karşılanması oldukça önemlidir (Yıldız, 2016).

1.7.1. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri çeşitli savunma, enerji, endüstriyel ve askeri teknoloji uygulamalarına sahiptir. Cam cilalama ve cama renk ve özel optik özellikler kazandıran katkı maddeleri olarak kullanılan nadir toprak elementleri hammaddelerinin önde gelen

tüketicisi cam endüstrisidir. Petrol rafinasyonunda lantan bazlı katalizörler, otomotiv katalitik konvertörlerinde seryum bazlı katalizörler kullanılır. Nadir toprak elementlerinin mıknatıslarda kullanımı hızla artan bir uygulamadır. Bilinen en güçlü mıknatıs türü olan neodimyum-demir bor mıknatıslar, alan ve ağırlığın kısıtlı olduğu durumlarda kullanılır. Nikel metal hibrit piller, lantan bazlı alaşımlardan yapılmış anotlar kullanır.

Skandiyum; doğada Sc_2O_3 halinde bulunur. Güçlü ampul, bisiklet gövdesi üretiminde ve ayrıca savunma amaçlı malzeme ve cihaz yapımında skandiyum kullanılır (Huang ve ark., 2019).

Lantan; yüklenebilir nikel metal hibrit bataryalarda, diz üstü bilgisayarlar için enerji kaynağı olarak, aydınlatmada ve projeksiyon cihazlarında, fiber optik kabloların data aktarım hızını artırmada, yüksek çözünürlüklü kamera, teleskop, gece görüş dürbünleri ve mercekleri üretiminde lantan içeren nadir toprak bileşikleri kullanılır. La_2O_3 özel optik cam üretiminde, yüzme havuzlarında ve petrol arıtmada kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Seryum; cam, metal, bilgisayar çipleri, floresan ampul üretiminde, cam yapımında bileşen ve renk giderici olarak, metalürjik ve nükleer uygulamalarda ısıya dayanıklı güçlü alaşımlı metal üretiminde seryum oksit kullanılmaktadır. Seryum ve seryum içeren karışık oksitler, iyi bilinen oksijen depolama kapasiteleri nedeniyle otomotivde ve üç yollu katalizörlerde kullanılırlar (Mullins, 2015).

Praseodimyum; neodimyum ile birlikte yüksek güçlü mıknatıs üretiminde kullanılır. Praseodimyum tuzları ile porselen, cam ve emaye renklendirmesi yapılır. Sarı renkli ışığı filtreleyebilmesi sebebi ile sarı parlama ve ultraviyole ışınlarına karşı koruyucu cam ile kaynakçı ve cam üfleme gözlüğü yapımında kullanılır (Yıldız, 2016).

Neodimyum; güçlü mıknatıs üretiminde, kulaklık ve hoparlör yapımında kullanılmaktadır. Neodimyum-demirbor ($Nd_2Fe_{14}B$) mevcut en güçlü mıknatıslardandır. Ayrıca neodimyum oksitler, fotonik uygulamalarda yaygın olarak sarıdan menekşe rengi sağlayan fosforlar olarak kullanılırlar (Zawadzki ve ark., 2004).

Prometyum; plastik üretiminde, saatlerin kadran ışıklandırmasında, ışığı enerjiye çeviren enerji pili üretiminde, taşınabilir X-ışını kaynaklarında, elektrikli battaniyelerde kullanılmaktadır. Ayrıca, uydular veya uzay sondaları, uydudan denizaltıya uzun ömürlü atomik pillerde kullanılmaktadır (Elkina ve ark., 2020).

Samaryum; kalıcı mıknatıs üretiminde, hassas güdümlü silahlarda, endüstride karbon esaslı aydınlatmada, etil alkolün hidrojenlendirilmesinde ve hidrojenlen arındırılmasında kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Evropiyum; itriyumla oluşturduğu alaşım, renkli televizyonlarda kırmızı renk eldesinde, lazerlerde, evropiyum oksit fosforesan özelliği Euro ve diğer paraların sahtelerinden ayrılması, evropiyum EuB_6 , nükleer reaktörlerde füzyon kontrolü için kullanılmaktadır (Binnemans, 2015).

Gadolinyum; süper iletken özellik gösterir ve ferro manyetiktir. Gadolinyum- itriyum birleşiminden oluşan garnet mikrodalga üretiminde, demir, krom ve benzeri metal alaşımlarına katılarak bu alaşımların işlenebilirliği, ısıya ve oksidasyona karşı dirençlerini artırmaktadır. Gadolinyum bileşikleri, televizyonlarda renk maddesi olarak, hastaya gadolinyum kontrast bileşikleri enjekte edilerek manyetik rezonans taramalarında sonuç netliğini artırmada kullanılmaktadır (Caravan ve ark., 1999).

İtriyum; metal yüzeylerde termal kaplama olarak, mücevher sektöründe, jet motorlarında çok yüksek sıcaklığa karşı zirkon ile desteklenmiş itriyum bariyer üretiminde kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Terbiyum; renkli televizyon tüplerinde kullanılan yeşil fosforu etkin hale getirici, ZrO_2 ile birlikte yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerini sağlamlaştırıcı kristal olarak, alaşımlarda, lazerlerde ve elektronik aletlerin üretiminde, yüksek yoğunluklu yeşil emiter projeksiyon televizyonlarda terbiyum oksit kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Disprosyum; romatizma eklem tedavisinde, radyasyon etkisini tespit etmek ve izlemek için radyasyon yaka kartlarında kullanılmaktadır. Disprosyum esas olarak yüksek sıcaklıklarda kalıcı mıknatıslardaki mıknatısın gücünü korumak için kullanılır. Bu nedenle, elektrikli araçlar ve doğrudan tahrikli rüzgar türbinlerinde disprosyum katkılı kalıcı mıknatısların kullanılması tercih edilmektedir (Hoenderdaal ve ark., 2013).

Holmiyum; nükleer santrallerde kontrol çubuk üretiminde kullanılırlar. Ayrıca uzak mesafelerden nesneleri algılama ve 3 boyutlu görüntülerini oluşturmak için lazer sistemlerde ve kübik zirkon mücevherlerde kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Erbiyum; fiber optik bir amplifikatör gibi, medikal ve dişilikte kullanım için lazerlerde kullanılmaktadır. Erbiyum oksit pembe renkli olup çeşitli malzemelerde renklendirici olarak, dermatolojik lazerlerde ve güneş gözlüklerinde kullanılmaktadır (Polman, 2001).

Tulyum; nükleer reaktörde işin bombardımanına uğratılan Tm-169 izotopu, portatif X-ışını ekipmanında radyasyon kaynağı olarak kullanılmaktadır.

İterbiyum; paslanmaz çeliğin dayanıklılığını, tanecik inceliğini ve diğer mekanik özelliklerini iyileştirmede, elmas işlemede, türbin kanatlarının, makine parçalarının,

pistonların yüzey sertleştirmesinde ayrıca radyoaktif Yb-169 kanserli hücrelerle mücadelede kullanılmaktadır.

Lutesyum; termal nötron etkinliği sonrasında saf beta ışınımı yayan kararlı lutesyum çekirdekleri, çatlatma, alkilasyon, hidrojen ekleme ve polimerizasyon işlemlerinde katalizör olarak, Lu-177 radyoizotopu küçük, yumuşak tümörlerin radyoterapisinde kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

1.7.2. Neodimyum

Lantanit serisinin önemli üyelerinden biri olup atom numarası 60, kütle numarası 144.242 g/mol'dür. Erime noktası 1024 °C, yoğunluğu 7.01 g/cm³ neodimyum elementinin elektronik yapısı [Xe] 6s² 4f⁴ şeklindedir. Neodimyum, elektronik ve lazer enstrümanlarda, süper alaşımlarda, camlarda, optik filtrelerde, çelik değiştiricilerde, hidrojen stoklamada kullanılır. Ayrıca, Nd kalıcı mıknatısların üretiminde kullanılmakta ve NdFeB kalıcı manyetik malzemeler oldukça önemlidir (Gök, 2014). Bu elementin 2025 yılına kadar en kritik beş nadir toprak elementinden biri olduğu bildirilmiştir. Neodimyumun ana uygulaması, miktarı her yıl artan NdFeB'ye dayalı kalıcı mıknatıslar ile ilgilidir. Neodimyum mıknatıslar, piyasada bulunan en güçlü kalıcı mıknatıs türüdür. Bu mıknatısların yıllık kullanımının 2006 yılında 20 bin tondan 2017 yılında yaklaşık 55 bin tona yükseldiği açıklanmıştır (Akbaş, 2017). Neodimyum elementinin özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Neodimyum elementinin özellikleri

Atom numarası	60
Atom ağırlığı	144.24
Erime noktası	1,021 °C (1,870 °F)
Kaynama noktası	3,074 °C (5,565 °F)
Özgül ağırlık	7.008 (25 °C, or 77 °F)
Oksidasyon durumu	+2 (rare, unstable) +3
Elektron dizilimi	[Xe] 6s ² 4f ⁴

1.8. Literatürde Kongo Kırmızısı ve Parlak Mavi G İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Bhavyasree ve Xavier (2021), *Vitex negundo* Linn yaprak ekstraktlarını kullanarak CuO/Cu nanokompozitlerini sentezlemişler ve bu nanokompozitleri metilen mavisi, parlak mavi ve kongo kırmızısı boyalarının adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlar. Temas süresi, adsorban miktarı, boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametrelerini optimize etmişler ve parlak mavi ve kongo kırmızısı için temas süresi 10 dk, adsorban miktarı parlak mavi için 80 mg, kongo kırmızısı için 100 mg olarak belirlemişlerdir. Langmuir izotermi ve sözde ikinci derece kinetiğe uygun olan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon kapasiteleri parlak mavi için 9.09 mg/g, kongo kırmızısı için 17.43 mg/g olarak belirlenmiştir (Bhavyasree ve Xavier, 2021).

Sarojini ve ark. (2022), sulu çözeltiden kongo kırmızısı boyasının giderilmesi için demir oksit temelli nanokompozitleri sentezlemişler ve farklı adsorpsiyon parametrelerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon koşulları pH: 3, konsantrasyon: 40 mg/L, adsorban miktarı: 20 mg, temas süresi: 40 dk ve sıcaklık: 40 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında adsorpsiyon çalışmasının Langmuir izotermine uygun olduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/g olarak rapor edilmiştir (Sarojini ve ark., 2022).

Kavitha ve Namasivayam (2008), parlak mavinin sulu çözeltide termal olarak aktifleştirilmiş lif özü karbonu üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 15.24 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir (Kavitha ve Namasivayam, 2008).

Li ve Yin (2020), itriyum aljinat jel boncuk polimerleri sentezlemişler ve kongo kırmızısı ve zayıf asit parlak mavi boyalarının sulu çözeltiden gideriminde kullanımını araştırmışlardır. Her iki boyanın adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uyumlu olduğunu tespit etmişler ve adsorpsiyon kapasitelerini kongo kırmızısı için 1567 mg/g, zayıf asit parlak mavi için 1087 mg/g olarak tespit etmişlerdir (Li ve Yin, 2020).

Yonten ve ark. (2021), Amberlite reçine/*Agaricus campestris* ile parlak mavi G boyasının sulu çözeltiden giderimini incelemişlerdir. Bu kapsamda pH, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi adsorpsiyon parametrelerini araştırmışlardır. En yüksek sıcaklıkta (318 K) 95 dakikada maksimum biyosorpsiyona ulaşılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 137.18 mg/g olarak hesaplanmıştır (Yonten ve ark., 2021).

Hamad ve Soliman (2020), immobilize *Aspergillus niger* ile kongo kırmızısının sulu çözeltiden giderimini incelemişler ve pH: 5, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 30 °C sıcaklıkta ve 36 saat temas süresiyle %98.97 boyanın giderildiğini rapor etmişlerdir (Hamad ve Soliman, 2020).

Rahimi ve ark. (2011), Zn-Fe₂O₄ nanoküreler ile sulu çözeltiden kongo kırmızısının giderimini incelemişler ve pH: 6, 25 °C sıcaklıkta Langmuir izoterm model ile adsorpsiyon kapasitesini 16.58 mg/g olarak hesaplamışlardır (Rahimi ve ark., 2011).

Cui ve ark. (2021), magnezyum oksit/kalsiyum aljinat kompozitini sentezlemişler ve kongo kırmızısının gideriminde kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin Langmuir izotermine ve sözde ikinci derece kinetiğe uyumlu olduğu, doğal pH, 328 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesini 344.8 mg/g olarak hesaplamışlardır (Cui ve ark., 2021).

Zhang ve ark. (2014), aljinat ve kitosan kullanarak elde edilen adsorbanlar ile kongo kırmızısının giderimi için ideal deneysel şartları belirlemişler ve en iyi adsorpsiyon şartları adsorban miktarı 0.1 g, pH 6 ve 7 aralığında, temas süresi 45 dk ve karıştırma hızı 200 rpm olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında adsorpsiyon kapasitesini 121.95 mg/g olarak hesaplamışlardır (Zhang ve ark., 2014).

Ahmad ve Ansari (2021), kitosan modifiye hibrit *Azadirachta indica* yaprak tozu-kaolin kili nanokompozitini sentezlemişler ve bu nanokompoziti kongo kırmızısı ve metilen mavisi boyalarının gideriminde kullanmışlardır. Kongo kırmızısı için optimum pH: 7 olarak belirlenmiş, Langmuir izotermine uyumlu olduğu ve bu pH'da oda sıcaklığında adsorpsiyon kapasitesini 104.6 mg/g olarak hesaplamışlardır (Ahmad ve Ansari, 2021).

Munagapati and Kim (2017), nano-goetit ile emprenye edilmiş kalsiyum aljinat boncuklar ile kongo kırmızısı gideriminde adsorpsiyon izotermine Langmuir izoterm modele uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesini 181.1 mg/g olarak hesaplandığını rapor etmişlerdir (Munagapati ve Kim, 2017).

Akgul (2014), demir aşılı klinoptilolit ile kongo kırmızısının gideriminde pH: 6.3 civarında maksimum boya adsorpsiyonuna ulaşıldığını ve adsorpsiyon kapasitesinin 36.70 mg/g olduğu rapor etmiştir (Akgul, 2014).

Al-Salihi ve ark. (2022), gözenekli gama-alümina nanokabuklar ile kongo kırmızısı giderimini incelemişler ve adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin Langmuir izotermine ve

sözde ikinci derece kinetiğe uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini ise 370.4 mg/g (25 °C, pH: 7) olarak belirlemişlerdir (Al-Salihi ve ark., 2022).

Yao ve ark. (2012), magnetik Fe₃O₄-grafen kompozit ile kongo kırmızısı ve metilen mavisi boyalarının giderimini incelemişlerdir ve kongo kırmızısı için adsorpsiyon kapasitesini 36.66 mg/g olarak hesaplamışlardır (Yao ve ark., 2012).

Vahidhabanu ve ark. (2017) aljinat tanecikleri üzerine çinko oksit modifiye kilin emprenye ederek kongo kırmızısının sulu çözeltiden giderimini kesikli kolon sistemi kullanarak incelemişlerdir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izoterm modele uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesini 546.89 mg/g olarak hesaplamışlardır (Vahidhabanu ve ark., 2017).

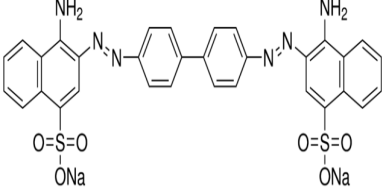
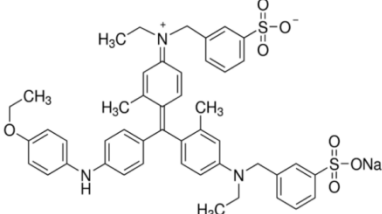


2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Bu çalışmada kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının sulu çözeltilerden giderim çalışmaları Shimadzu 1800 Model Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) cihazı kullanarak gerçekleştirildi. UV-Vis spektrofotometre ile boyar maddelerin ölçüm şartları Tablo 2.1’de verildi. Kullanılan diğer yardımcı gereçler; ultra saf su cihazı (Millipore, Direct-Q), elektronik terazi (Denver), manyetik karıştırıcı (Velp), vorteks (Velp), etüv (Nüve), UV küveti, değişik büyüklükte erlen, mikro pipet, beher, balon joje, mezür vb cam malzemelerdir.

Tablo 2.1. Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının kimyasal özellikleri

Boya	Molekül Yapısı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı, MA (mol/g)	Dalgaboyu, $\lambda_{\max}$ (nm)
Kongo kırmızısı		$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696.66	498
Parlak mavi G		$C_{47}H_{48}N_3NaO_7S_2$	854.04	577

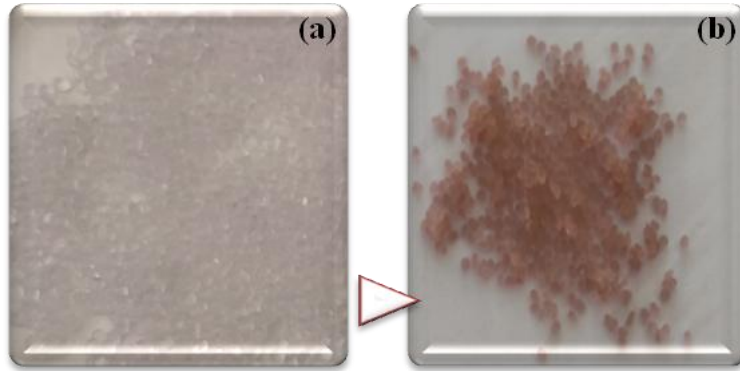
2.2. Boyar Madde Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

Kongo kırmızısı (KK); 1000 ppm’lik kongo kırmızısı (CDH) standart stok çözeltisini hazırlamak için 0.25 g kongo kırmızısı tartıldı ve son hacim saf su ile 250 mL’ye tamamlandı. Stok çözeltide gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler kalibrasyon grafiği için kullanıldı.

Parlak mavi G (PMG); 1000 ppm’lik parlak mavi (CDH) standart stok çözeltisi hazırlamak için 0.25 g parlak mavi G tartıldı ve son hacim saf su ile 250 mL’ye tamamlandı. Stok çözeltide gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler kalibrasyon grafiği için kullanıldı.

2.3. Neodimyum/Alginat (Nd/Alg) Boncukların Hazırlanması

Literatürde rapor edilen bir metotta bazı değişiklikler yapılarak Nd/Alg jel boncuklar elde edildi (Li ve Yin, 2020). Bunun için %2 (w/v) alginat içeren çözelti farklı miktarlarda hazırlanan %1, %2, %3, %4’lük (w/v) Nd çözeltilerinin içerisine bir şırınga yardımıyla damla damla ilave edilerek Nd/Alg jel boncukları elde edildi. Nd ve alginatın çapraz bağlanma reaksiyonu oda sıcaklığında 2 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen jel boncuklar sulu çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra saf su ile yıkandı ve son olarak kurutma işlemi uygulandı. Elde edilen Nd/Alg boncuklarının jel ve kurutulmuş halleri Resim 2.1’de sunuldu. Nd/Alg boncukların boyar madde giderimleri dikkate alınarak ideal Nd/Alg boncukları belirlendi ve boyar madde giderim çalışmaları ideal boncuklar ile gerçekleştirildi.



Resim 2.1. Nd/Alg boncukların jel (a) ve kuru halleri (b)

2.4. Neodimyum/Alginat Boncukların Karakterizasyonu

Neodimyum/Alginat boncukların karakterizasyonu için fourier transform kızılötesi spektrofotometre cihazı (FTIR, JASCO 6700, Japonya) kullanıldı, FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Boncukların morfolojik yapısı ve element dağılımları taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopisi (SEM-EDS, Hitachi S-3500,

Japonya) ile gerçekleştirildi. Termal analiz ölçümleri termogravimetrik ve diferansiyel termal analizör (DTG-60, Shimadzu Inc., Japonya) ile gerçekleştirildi.

2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının optimum adsorpsiyon koşulları adsorbandaki Nd miktarı (%), pH, karıştırma süresi (t, dk), adsorban miktarı (m, mg), başlangıç konsantrasyonu (C_0 , mg/L) ve sıcaklık (T, K) parametreleri dikkate alınarak incelendi ve adsorpsiyonları için optimum koşullar belirlendi. Optimum adsorpsiyon çalışma koşullarının belirlenmesi için adsorbandaki Nd miktarı (%1-%4), pH (5.0-11.0), temas süresi (20-120 dk), adsorban miktarı (5-20 mg), boya konsantrasyonu (5-100 mg/L) ve sıcaklık (298-318 K) olmak üzere birçok parametre araştırıldı. Deneysel çalışmalarda optimizasyon parametrelerinin tamamı 10 mL'lik boya çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Boya çözeltilerinin pH'ı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Bir adsorpsiyon koşulu test edildiğinde, diğer koşulun en iyi değerleri kullanıldı ve her koşul en az üç tekrar yapılarak incelendi. Adsorpsiyon koşulları boya giderim verimleri (%R) dikkate alınarak değerlendirildi. Deneysel çalışmalarda KK ve PMG boyalarının giderim verimleri (Eşitlik 2.1) ve denge anında adsorplanan boya miktarlarının (q_e) (Eşitlik 2.2) hesaplanması için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı.

$$\text{Giderim verimi, \%R} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (2.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2.2)$$

C_0 : Başlangıç anındaki boya konsantrasyonu, mg/L

C_e : Denge anındaki boya konsantrasyonu, mg/L

q_e : Denge anında adsorplanmış boya miktarı, mg/g

m: Adsorban miktarı, g

V: Çözelti hacmi, L

2.6. İzotermelerin Oluşturulması

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ideal sıcaklık değerleri dikkate alınarak uygulandı ve adsorpsiyon dengesini tanımlayan ideal izoterm modeli belirlendi.

2.7. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının Nd/Alg boncuklarına adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi için sözde birinci merteye ve sözde ikinci merteye kinetik modeller uygulandı ve kinetik parametrelerin tespiti modellerin uygunluğu ile belirlendi.

2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Kongo kırmızı ve parlak mavi G boyalarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri, Nd/Alg boncuklarının yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için aynı Nd/Alg boncukları kullanılarak 10 kez tekrarlandı. Desorpsiyon işlemi her bir döngüde 5 mL etanol/asetik asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi.

2.9. Gerçek Örnek Uygulaması

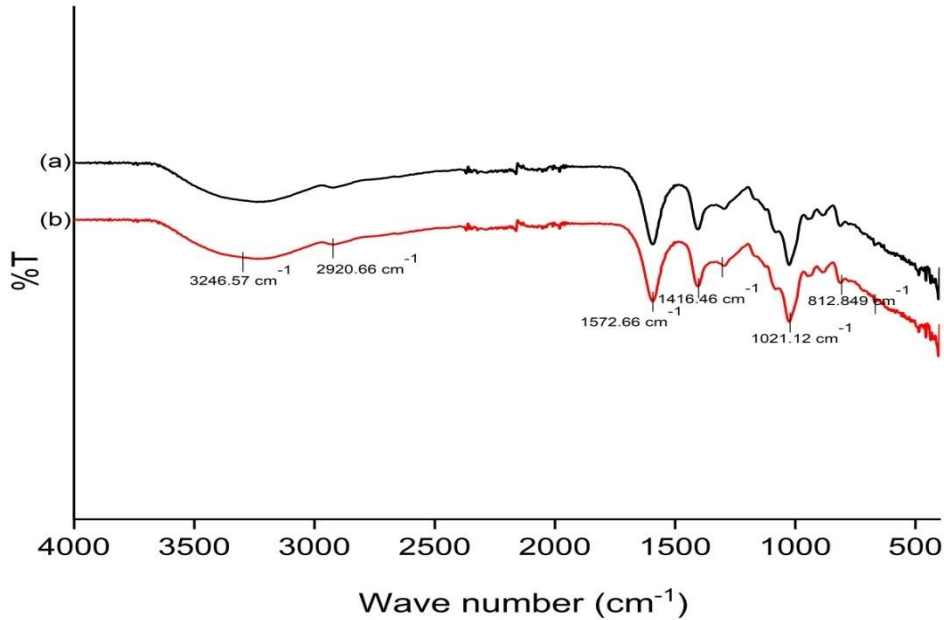
Kullanılan yöntemin doğruluğunu belirlemek için Tunceli ilinden toplanan gerçek su numuneleri (musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu) üzerinde ekleme-geri kazanım çalışmaları yapıldı. Gerçek su numunelerine değişen konsantrasyonlarda KK ve PMG boyaları ilave edildi, belirlenen ideal deneysel şartlar dikkate alınarak adsorpsiyon çalışması uygulandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Nd/Alg boncuklar kullanılarak adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden kongo kırmızı ve parlak mavi G boyalarının giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu boyalarının sulu ortamdan gideriminde adsorbandaki Nd miktarı, pH, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri gibi adsorpsiyon koşulları dikkate alınarak araştırıldı ve ideal adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce öncelikle elde edilen Nd/Alg boncukların FTIR, SEM-EDS ve TGA cihazları ile karakterizasyon ve yapı çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1. Alg ve Nd/Alg Boncukların Karakterizasyonu

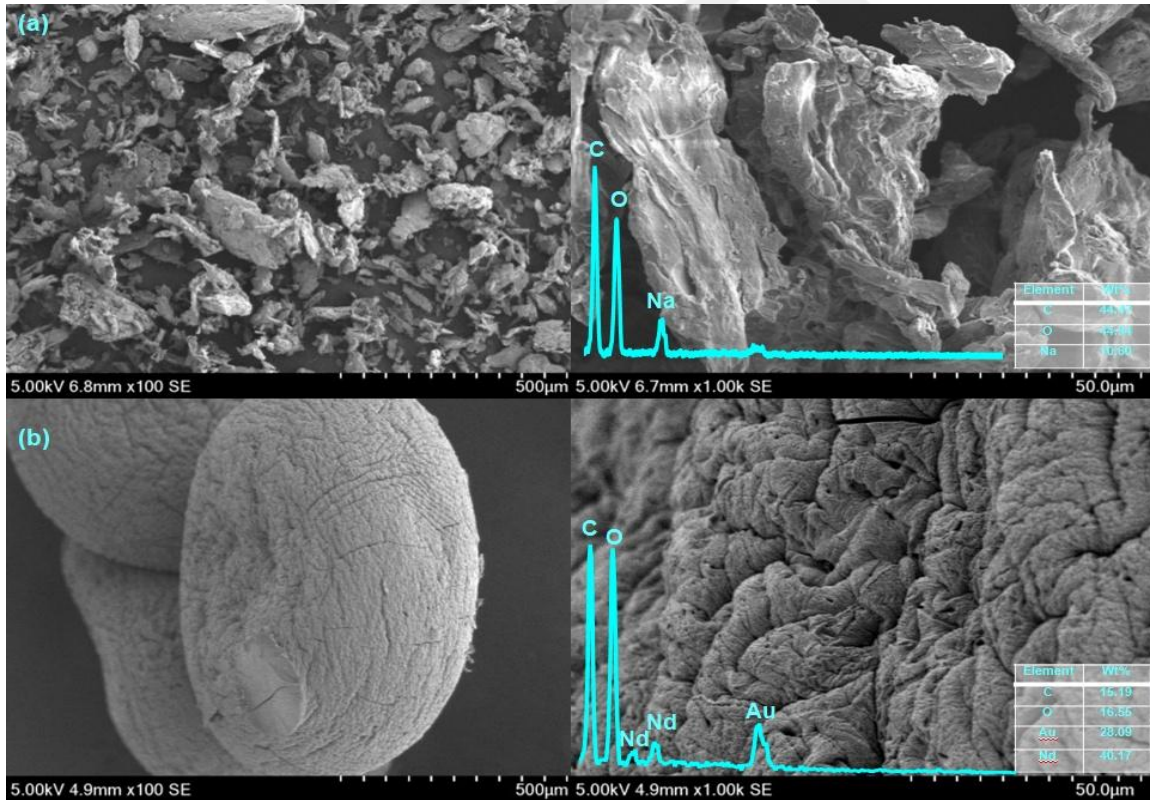
Alginat ve Nd/Alg boncuklarına ait FTIR spektrumları Şekil 3.1’de sunuldu. Spektrumlar incelendiğinde 3246.57 cm^{-1} -O-H gerilme titreşimi, 2920.66 cm^{-1} -C-H gerilme titreşimi, 1572.66 cm^{-1} ve 1416.46 cm^{-1} -C=O ve -COO nin asimetric ve simetric gerilme pikleri, 1021.12 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Li ve Yin, 2021).



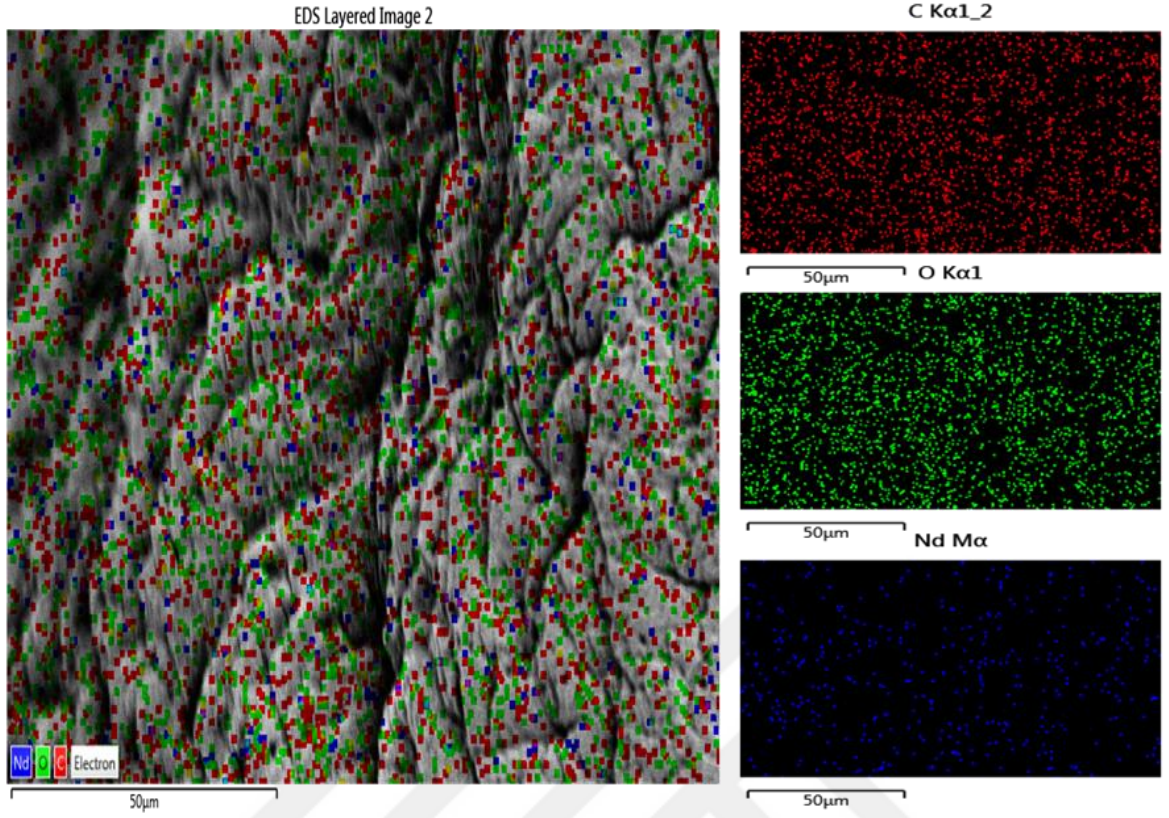
Şekil 3.1. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait FTIR spektrumları

Alginat ve Nd/Alg boncukların farklı büyüklüklerdeki yüzey morfoloji SEM cihazı ile görüntülendi ve bu görüntüler Şekil 3.2’de gösterildi. SEM görüntülerine göre küresel boncukların boyutlarının birbirine yakın, pürüzlü ve farklı derinlikteki yüzeylere sahip olduğu tespit edildi ve boncukların bu özelliklerinin boyanın boncuk yüzeyine adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Literatürde lantan ve itriyum ile elde edilen alginat boncuklarda ile elde edilen SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Li ve Yin, 2020; Li ve Yin, 2021).

Şekil 3.2’de sunulan EDS analiz sonuçlarına göre Alg tozunun element ağırlıkça (wt) oranları C için %44.47, O için %44.94 ve Na için %10.60 olarak belirlendi. Nd/Alg boncuklarının element ağırlıkça oranları C için %15.19, O için %16.55, Nd için %40.17, Au kaplamadan kaynaklı Au için %28.09 olarak değişmektedir. Elde edilen Nd/Alg boncukların yaklaşık %40 Nd içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca, EDS eşleşme görüntülerine göre Nd’un aljinata başarıyla bağlandığı doğrulanmıştır (Şekil 3.3).

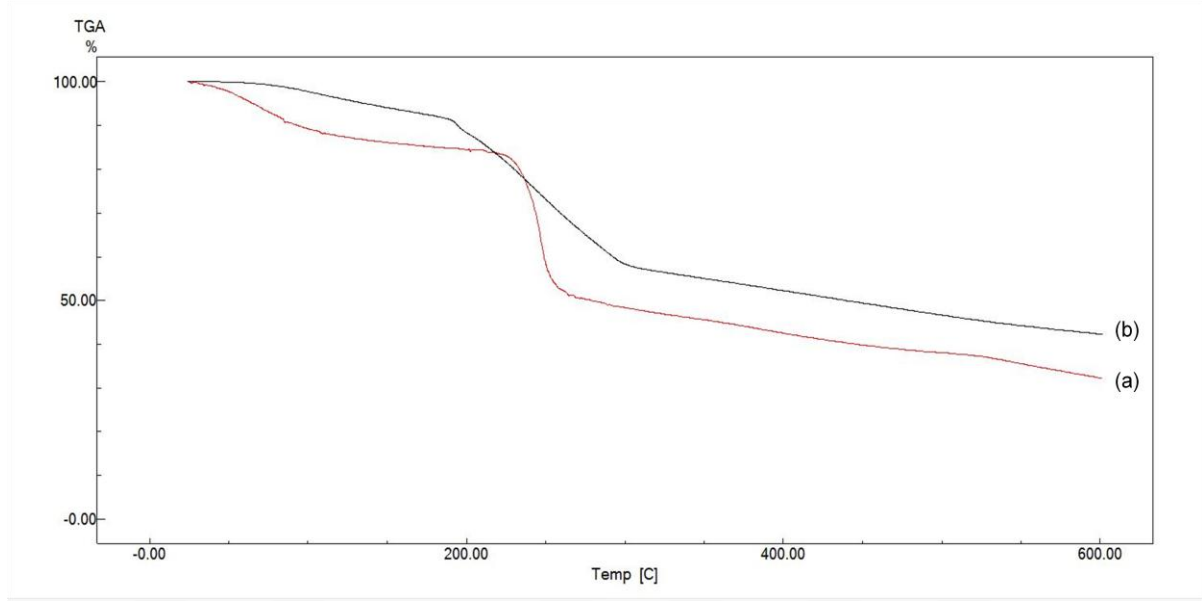


Şekil 3.2. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait SEM görüntüleri ve EDS spektrumları



Şekil 3.3. Nd/Alg boncuklarının EDS eşleme görüntüleri

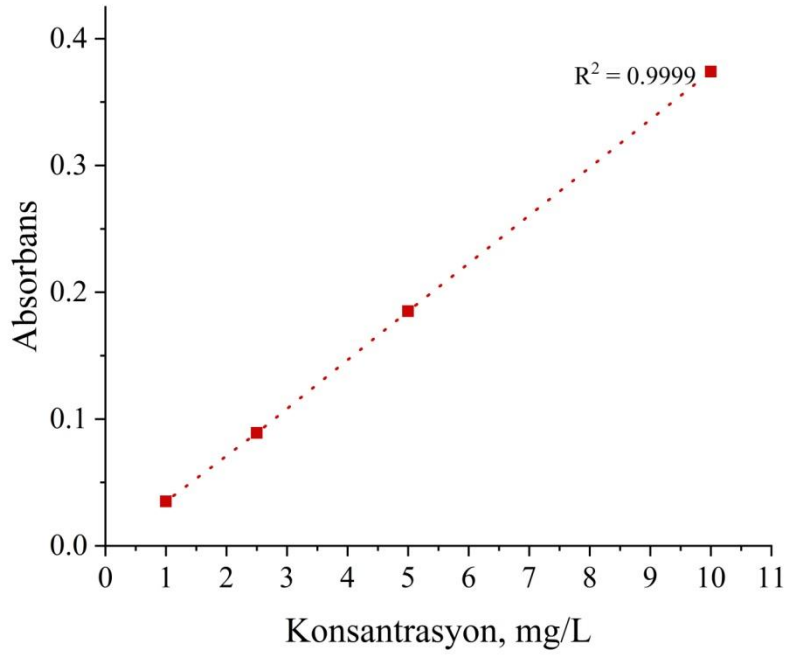
Şekil 3.4'te Alg ve Nd/Alg boncuklarına ait termogravimetrik analiz sonuçları verildi. Analizler 10 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar azot gazı altında gerçekleştirildi. Elde edilen termal bozunma eğrilerine göre iki aşamalı ayrışma görülmektedir. Birinci aşamada alginat için %16 ve Nd/Alg boncukları için %9 ağırlık kaybı gerçekleşirken, ikinci aşamada aljinat için %48 ve Nd/Alg boncukları için %45 ağırlık kaybı tespit edildi. Birinci aşamada numunelerde tutulan ve yüzeyde emilen suyun buharlaşmasından dolayı ağırlık kaybı tespit edilirken ikinci aşamada ise glikozidik bağların ayrışmasından dolayı ağırlık kaybı tespit edildi (Li ve Yin, 2021). 100 °C'nin altında Nd/Alg boncukların ağırlık kaybının yaklaşık %1 civarında olması iyi bir termal stabiliteye sahip olduğunu ve depolama ve saklama için uygun olduğunu göstermektedir.



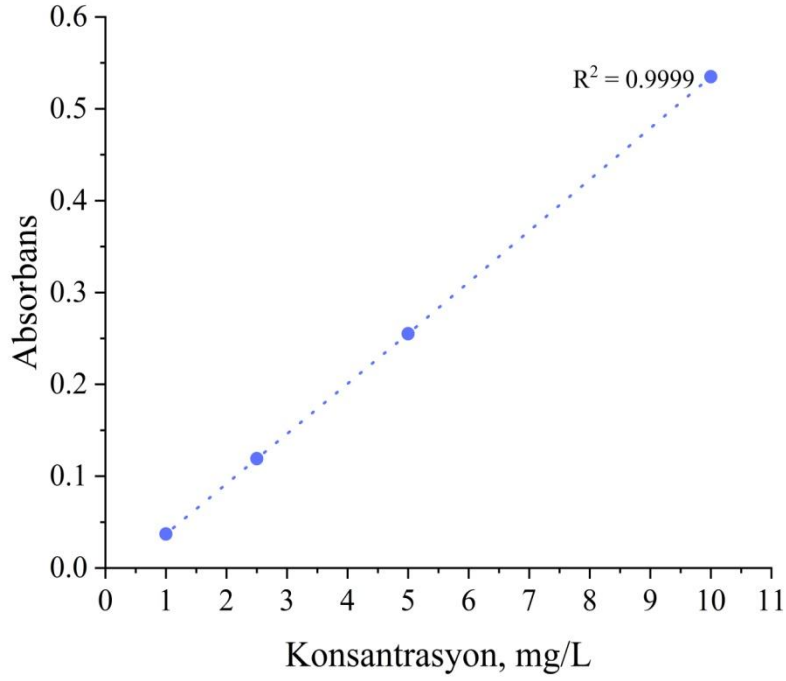
Şekil 3.4. Alg (a) ve Nd/Alg boncuklara (b) ait TGA analizleri

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Kongo kırmızı ve parlak mavi G boyalarının sulu ortamdan giderimlerinin belirlenebilmesi için her bir boyaya ait kalibrasyon eğrileri elde edildi ve bu eğriler dikkate alınarak sonuçlar değerlendirildi. Her iki boya için 1.0, 2.5, 5.0 ve 10 mg/L konsantrasyona sahip boya standartları ile kalibrasyon eğrileri elde edildi. Şekil 3.5 ve 3.6’da KK ve PMG boya çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri verildi.



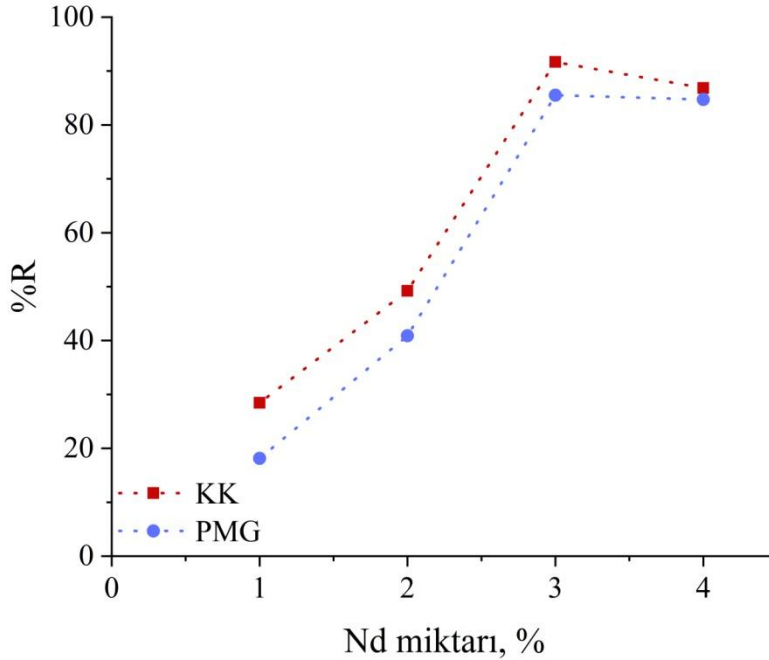
Şekil 3.5. Kongo kırmızı için elde edilen kalibrasyon grafiği



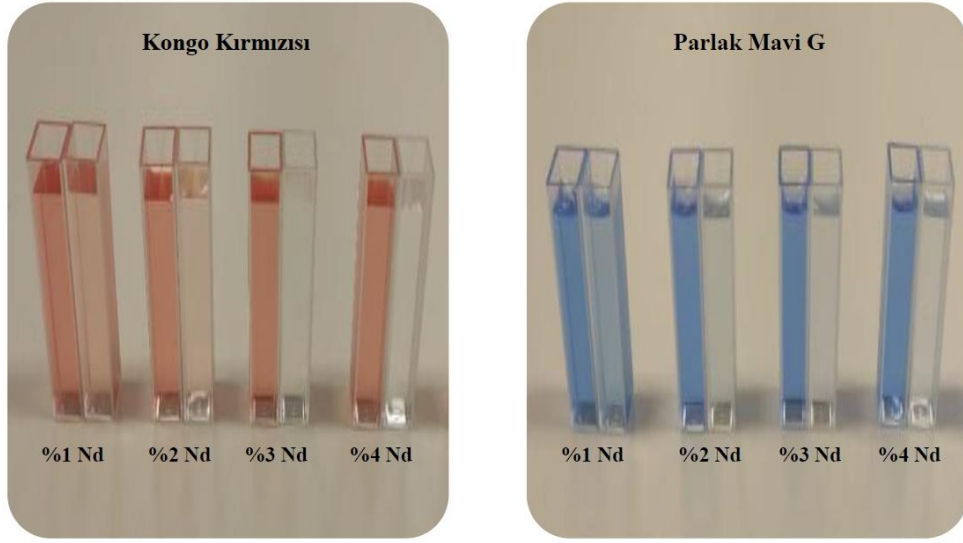
Şekil 3.6. Parlak mavi G için elde edilen kalibrasyon grafiği

3.2.1. Adsorbandaki Nd Miktarının Etkisi

Boyar madde gideriminde en önemli etkiye sahip olan parametrelerden biri adsorbandır. Gerçekleştirilen çalışmada KK ve PMG boyalarının giderimi için Nd/Alg boncuklar kullanıldı ve bu kapsamda ilk olarak bu boncukların Nd miktarı bağlı olarak adsorpsiyon verimleri üzerine etkileri incelendi. Bu kapsamda %1, %2, %3 ve %4'lük Nd (w/v) içeren çözeltiler kullanılarak hazırlanan boncukların KK ve PMG'nin giderim verimleri değerlendirildi. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi her iki boya içinde boncuklardaki Nd miktarının %3'e kadar artmasıyla birlikte adsorpsiyon giderimleri artmıştır, ancak %4 Nd içeren miktarlar ile adsorpsiyon giderimleri azalmıştır. %3 Nd içeren Nd/Alg boncuklar ile KK için %92 giderim ve PMG için %84 giderim elde edilmiştir ve ideal Nd/Alg boncuklar için Nd miktarı optimum %3 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerin incelenmesinde %3 Nd/Alg boncuklar ile çalışmalara devam edilmiştir. Resim 3.1'de, farklı miktarda Nd içeren aljinat boncuklar ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri verilmiştir.



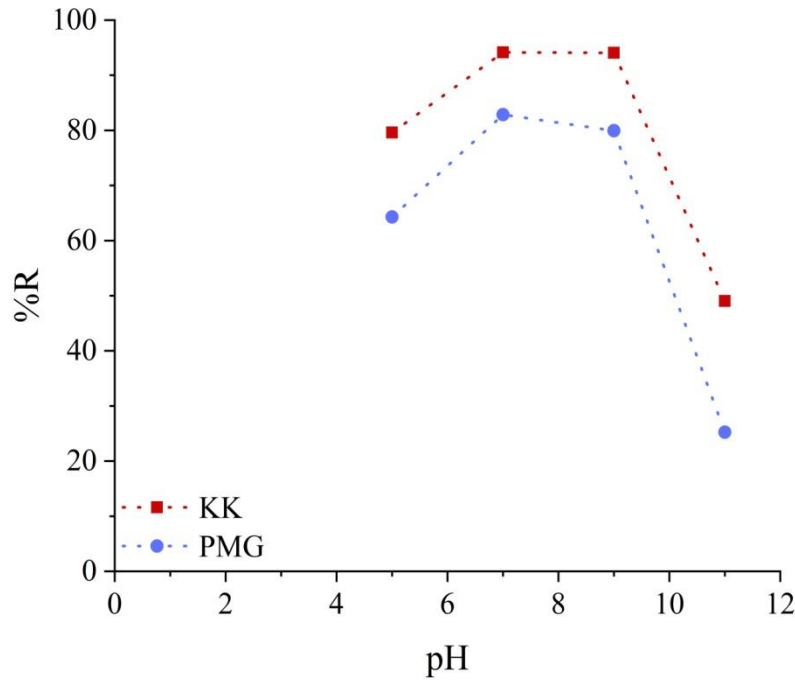
Şekil 3.7. Adsorbandaki Nd miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (pH: 7, t: 60 dk, m: 10 mg, C₀: 10 mg/L, T: 298 K)



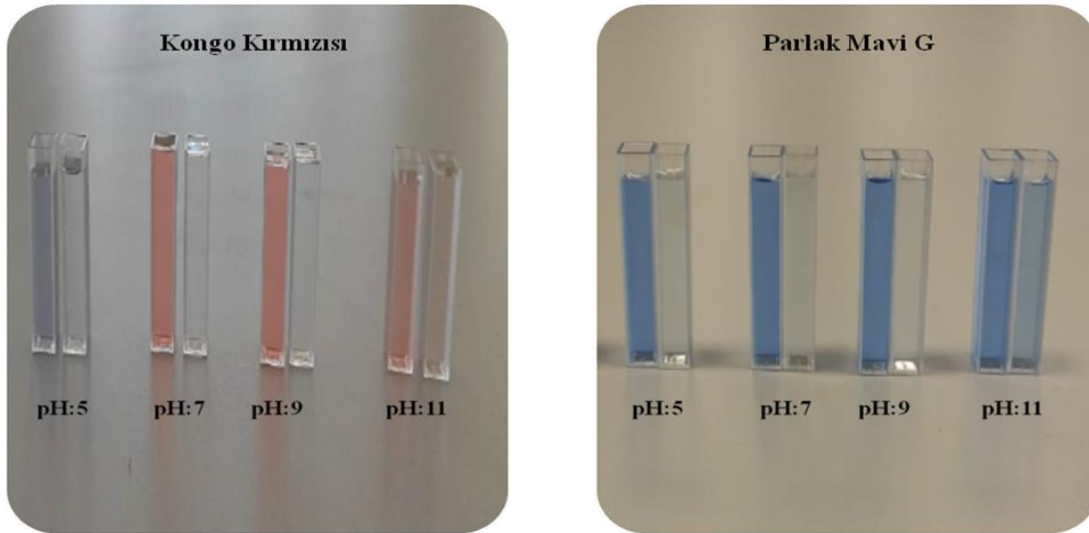
Resim 3.1. Farklı miktarda Nd içeren aljinat boncuklar ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

3.2.2. pH Etkisi

Adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biri de çözelti ortamının pH'dır. Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının giderimleri pH 5.0, 7.0, 9.0, 11.0'de incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8'de gösterildi ve en iyi giderim pH 7'de KK ve PMG için %94 ve %83 olarak belirlenmiştir ve pH: 7 sonrasında ise boya gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle her iki boya çözeltisinin giderimi için ideal pH, 7 olarak belirlendi ve diğer parametrelerin belirlenmesinde ideal pH kullanılmıştır. Resim 3.2'de, farklı pH'larda yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri verilmiştir.



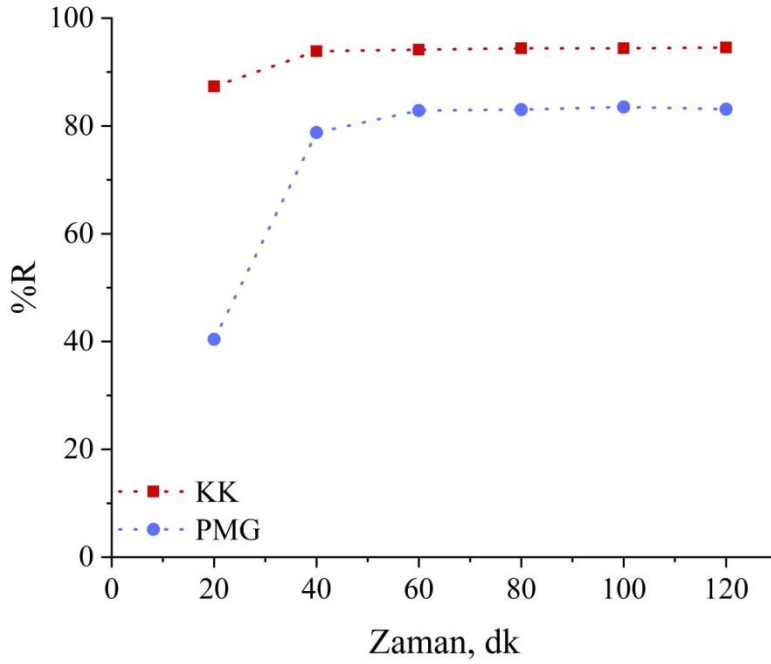
Şekil 3.8. pH'ın KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, t: 60 dk, m: 10 mg, C₀: 10 mg/L, T: 298 K)



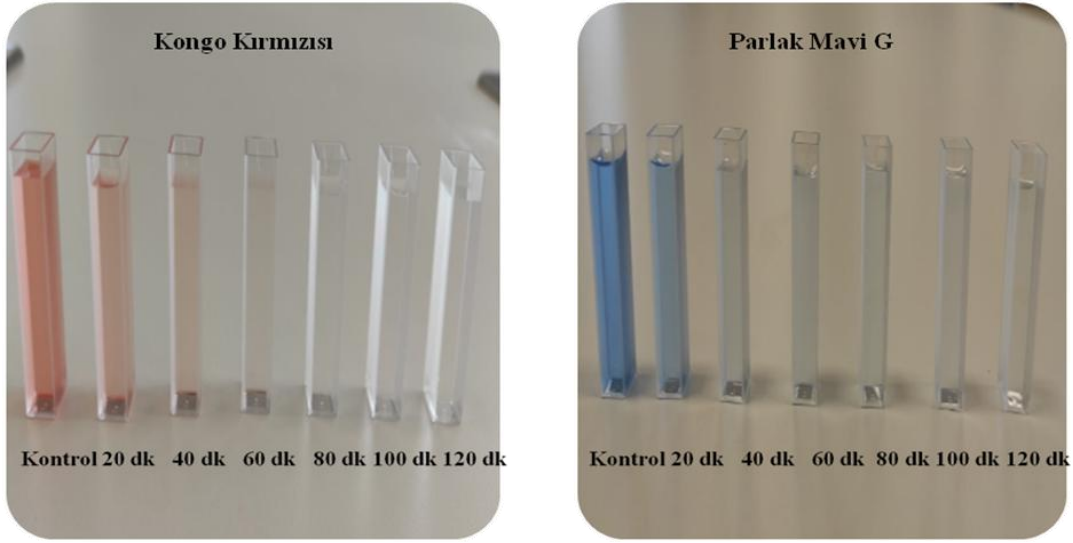
Resim 3.2. Farklı pH'larda yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

pH kadar adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri de temas süresidir. İdeal temas süresinin belirlenmesinde her iki boya için de optimum pH'da boya çözeltilerine 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 dakikalık farklı temas süreleri uygulanmıştır. KK ve PMG için en iyi boya gideriminin 60 dk olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.9'da sunuldu ve KK için %94 ve PMG için %83 giderim elde edildi. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi başlangıçta boya giderimleri temas süresine bağlı olarak artmıştır ve optimum ekstraksiyon dengesine ulaştıktan sonra Nd/Alg boncukların boya adsorpsiyonunda etkili olan aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorpsiyon giderimleri sabitlenmiştir. Böylece her iki boyanın giderimi için en iyi temas süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Resim 3.3'te, farklı temas süreleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin görünümleri verilmiştir.



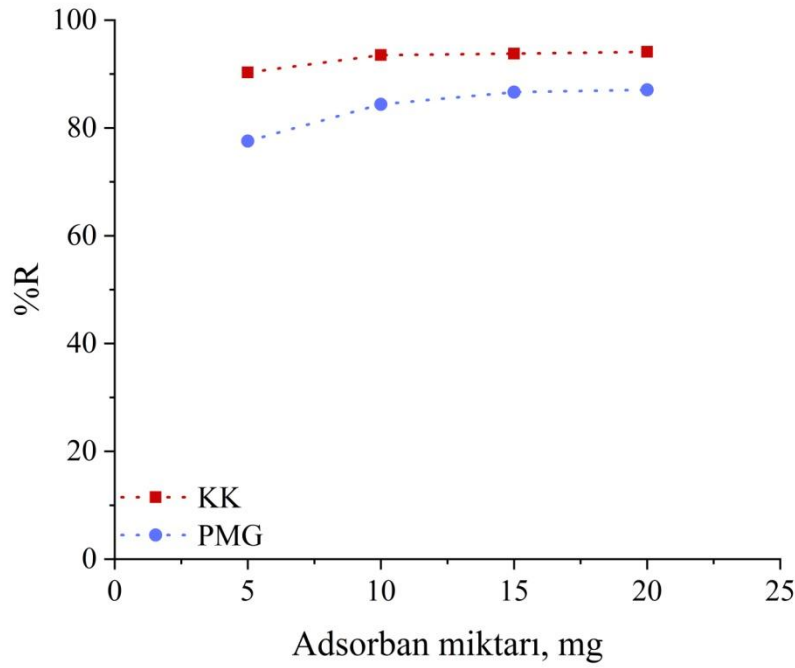
Şekil 3.9. Temas süresinin KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, m: 10 mg, C₀: 10 mg/L, T: 298 K)



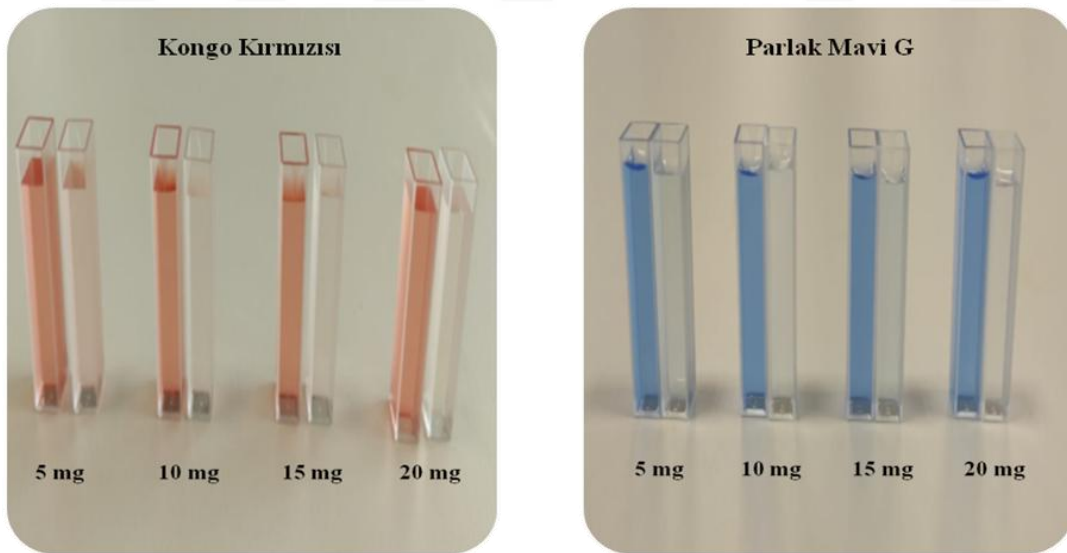
Resim 3.3. Farklı temas süreleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin görünüşleri

3.2.4. Adsorban Miktarının Etkisi

Nd/Alg boncuk (adsorban) miktarının belirlenmesinde, optimum adsorpsiyon koşullarında %3 Nd/Alg boncukları kullanılarak 5, 10, 15 ve 20 mg'lık farklı adsorban miktarları incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.10'da verildi. Başlangıçta çok düşük adsorban miktarı (5 mg) ile KK ve PMG için sırasıyla %90 ve %78 oranında adsorban giderimi elde edildi ve düşük adsorban miktarında dahi iyi giderimler gerçekleşmiştir. Çalışmada kullanılan Nd/Alg boncukların özellikle KK gideriminde oldukça iyi sonuç verdiği tespit edildi. Adsorban miktarının artmasıyla birlikte giderim miktarları artmıştır ancak belli bir miktardan sonra giderimde değişim olmamaktadır. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi her iki boya içinde en iyi adsorban miktarı 15 mg olarak tespit edilmiştir ve KK için %94, PMG için %87 verim elde edilmiştir. Resim 3.4'te, farklı adsorban miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri verilmiştir.



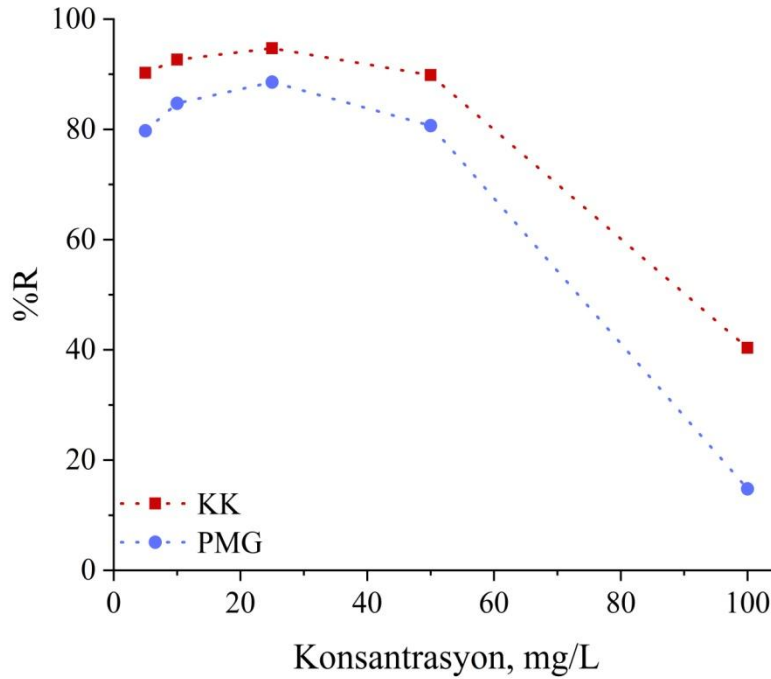
Şekil 3.10. Adsorban miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, C_0 : 10 mg/L, T: 298 K)



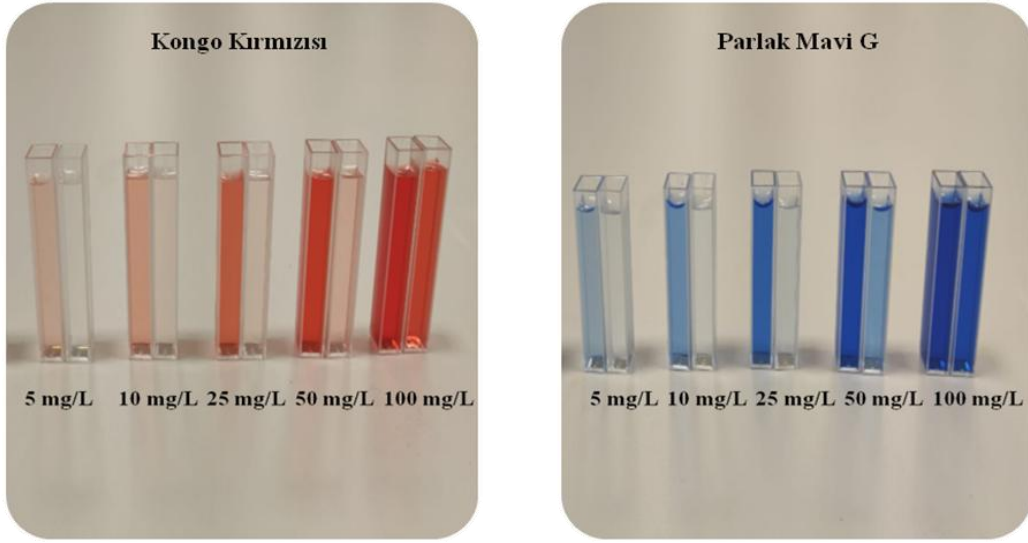
Resim 3.4. Farklı adsorban miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

3.2.5. Başlangıç Konsantrasyon Miktarının Etkisi

Optimum adsorpsiyon çalışma koşullarında 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L'lik farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin boya giderme etkinlikleri araştırıldı. Kongo kırmızısı için %95 verimle ve parlak mavi G için %89 verimle en iyi giderimlerin 25 mg/L'de olduğu tespit edildi. Şekil 3.11'de elde edilen sonuçlara göre başlangıç konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak boya giderimleri artmıştır, ancak Nd/Alg boncukların boya adsorpsiyonunda etkili olan aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması sonucunda adsorpsiyon giderimleri azalmaya başlamıştır. Sonuç olarak, her iki boya içinde ideal başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olarak belirlenmiştir ve deneysel çalışmalara bu konsantrasyon değerlerinde devam edilmiştir. Resim 3.5'te, farklı başlangıç konsantrasyon miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri verilmiştir.



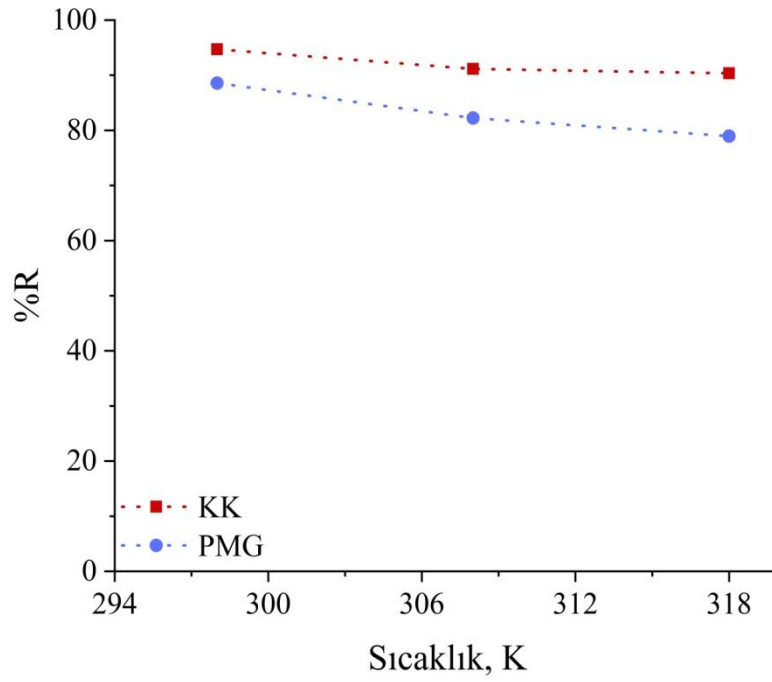
Şekil 3.11. Başlangıç konsantrasyon miktarının KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, T: 298 K)



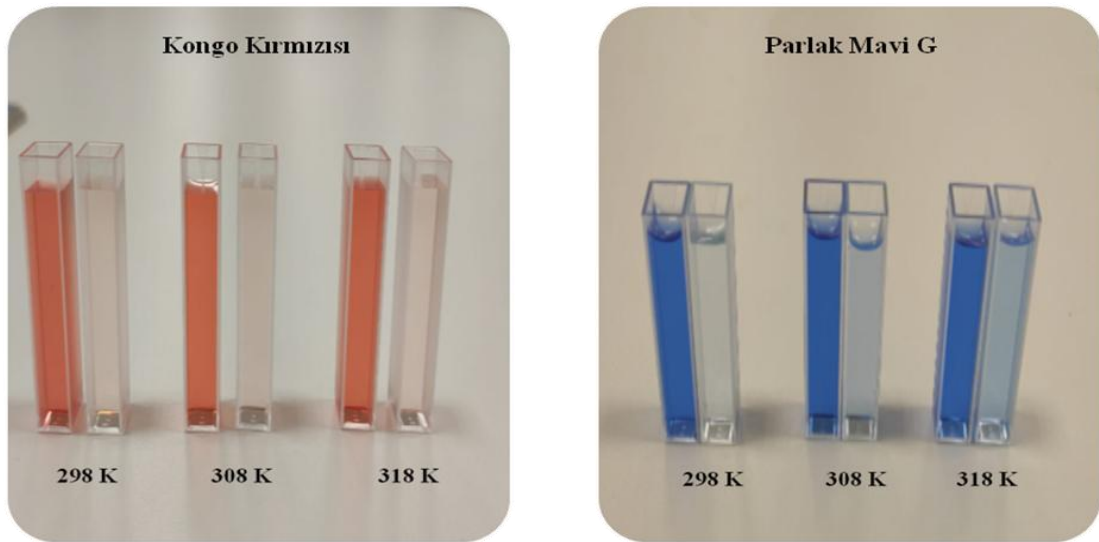
Resim 3.5. Farklı başlangıç konsantrasyon miktarları ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünümleri

3.2.6. Sıcaklığın Etkisi

Optimum çalışma koşullarında 298-318 K sıcaklık aralığında sıcaklığın etkisi incelendi. Kongo kırmızısı için 298 K sıcaklıkta %95, 308 K sıcaklıkta %91 ve 318 K sıcaklıkta %90 verim elde edildi, parlak mavi G için ise 298 K sıcaklıkta %89, 308 K sıcaklıkta %82 ve 318 K sıcaklıkta %79 verim elde edildi. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi KK için sıcaklığın artmasıyla birlikte boya gideriminde önemli bir etkisi olmamasına rağmen özellikle PMG gideriminde sıcaklığın artmasıyla birlikte boya giderim verimi oldukça azalmıştır. Sıcaklığın artması Nd/Alg boncuklarının yüzey aktifliğinin azalmasına ve bozunmasına dolayısıyla daha az miktarda boyanın adsorplanmasına neden olabilir. Sonuç olarak, her iki boya için en iyi çalışma sıcaklığı 298 K olarak belirlenmiştir. Resim 3.6’da, farklı sıcaklıklar ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait KK ve PMG boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünümleri verilmiştir.



Şekil 3.12. Sıcaklığın KK ve PMG giderimine etkisi (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C_0 : 25 mg/L)



Resim 3.6. Farklı sıcaklıklar ile yapılan adsorpsiyon çalışması ait boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda her iki boyanın sulu çözeltiden giderimi için ideal deneysel koşullar belirlenmiştir. Adsorban olarak %3 Nd/Alg boncuk, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C_0 : 25 mg/L, T: 298 K olarak belirlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyon İzotemleri

Adsorban yüzeyinin şekli, homojenliği ve heterojenliği adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilir. Çalışılan boyaların adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için Langmuir ve Freundlich olmak üzere iki izoterm denklemleri kullanılmıştır. Modeller korelasyon katsayısı (R^2) dikkate alınarak değerlendirildi. Tek tabaka için Langmuir modeli uygulanmaktadır ve bu model boya moleküllerinin katı yüzeyinde tek tabakanın oluşumunu en iyi şekilde açıklamaktadır (Langmuir, 1918). Langmuir denklemi Eşitlik 3.1’de verilmiştir.

$$1/q_e = (1/q_m b C_e) + (1/q_m) \quad (3.1)$$

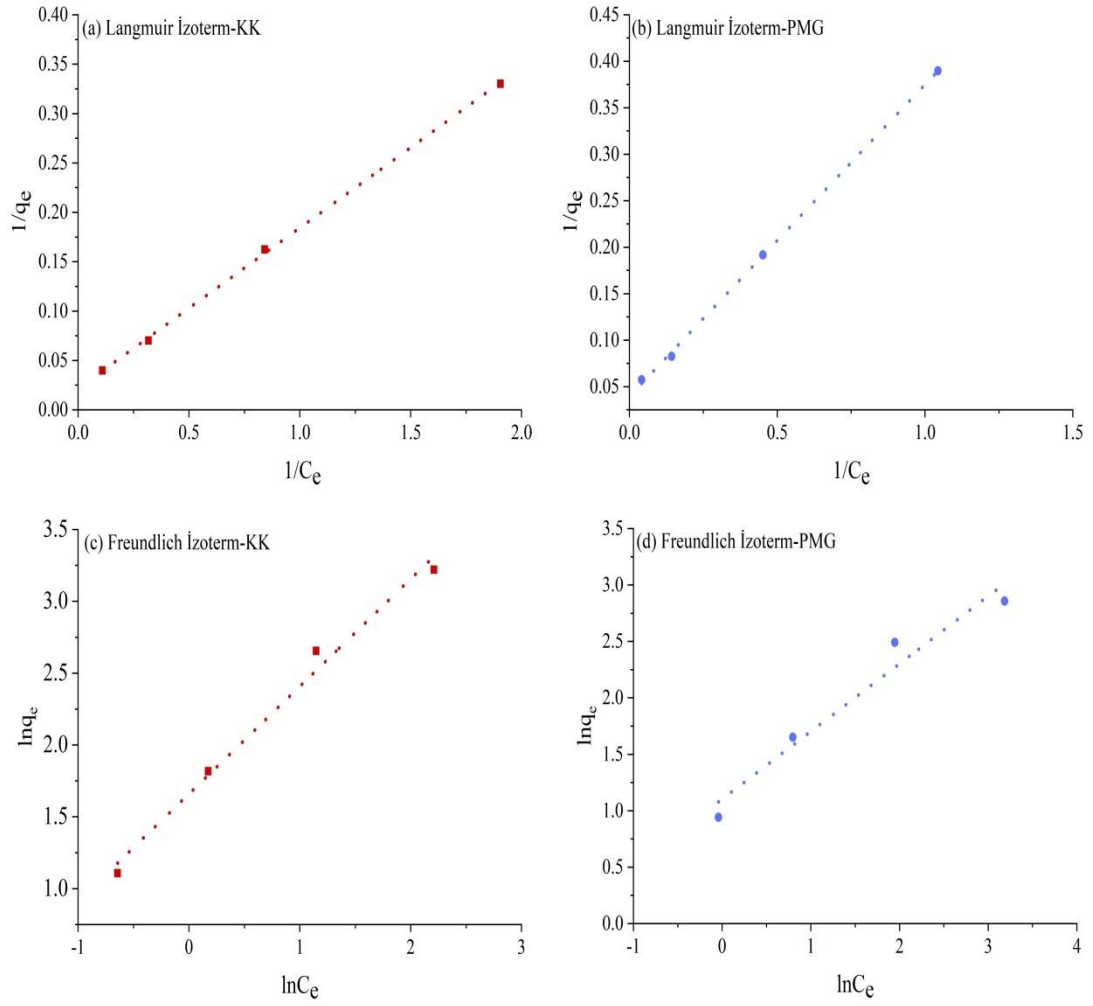
C_e boyanın denge konsantrasyonu (mg/L), q_m Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b adsorpsiyon kabiliyeti (L/mg) ve q_e adsorbe edilen boya kapasitesidir.

Freundlich izotermi, boya ve adsorban molekülleri arasındaki heterojenliğin bir göstergesidir ve çok katmanlı adsorpsiyon prosesleri için kullanılır (Freundlich, 1906). Freundlich denklemi Eşitlik 3.2’de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (3.2)$$

K_f Freundlich sabiti, n adsorpsiyon yoğunluğudur. Adsorpsiyon çalışmaları için $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ arasında çizilen grafikten K_f ve $1/n$ hesaplanır, $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında olmalıdır.

İdeal adsorpsiyon koşullarında (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C_0 : 25 mg/L, T: 298 K) Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin grafiklerinden izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının izoterm grafikleri Şekil 3.13’te ve bu grafiklerden elde edilen izoterm sabitleri Tablo 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.13. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi

Tablo 3.1. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

İzoterm model	Boya	Parametre	Değer	Boya	Parametre	Değer
Langmuir	KK	q_m (mg/g)	46.08	PMG	q_m (mg/g)	25.25
		b (L/mg)	0.133		b (L/mg)	0.118
		R^2	0.999		R^2	0.999
Freundlich	KK	K_f (L/mg)	5.261	PMG	K_f (L/mg)	3.018
		$1/n$	0.748		$1/n$	0.600
		R^2	0.987		R^2	0.959

Her iki boya için Langmuir ve Freundlich izotermi elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Langmuir izotermi korelasyon katsayısının daha yüksek

olduğu ve bu nedenle Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu ve adsorpsiyon işleminin tek katmanlı olduğu ifade edilebilir.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Nd/Alg boncukları üzerindeki KK ve PMG boyalarının sulu çözeltilerden giderilme hızını ve bu süreçte adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için sözde birinci mertebeden (Lagergren, 1898), sözde ikinci mertebeden (Ho ve Mckay, 1999) ve partikül içi difüzyon (Zhoua ve ark., 2009) kinetik modeller uygulanmıştır ve bu modellere ait kinetik sabitler hesaplanmıştır. Kinetik modeller için denklemler Eşitlik 3.3-3.5'te verilmiştir.

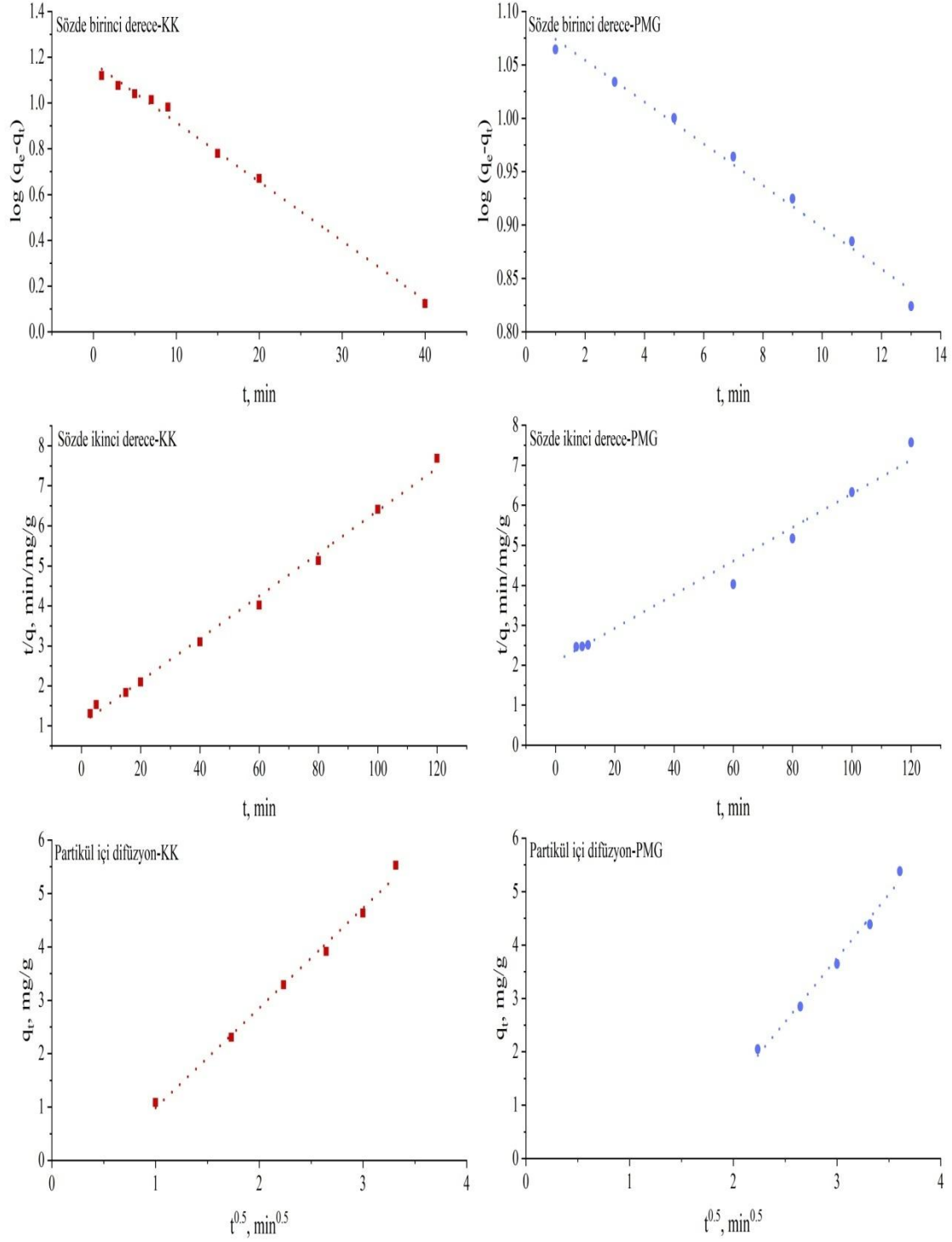
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (3.3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3.4)$$

$$q_t = k_i t_{1/2} \quad (3.5)$$

k_1 sözde birinci mertebeden kinetik hız sabitidir (1/dk). $\log (q_e - q_t)$ ve t (dk) grafiğinden eğim k_1 ve kesişme noktası (q_e) hesaplanır. k_2 sözde ikinci mertebeden kinetik hız sabiti ((g/mg)/dk), k_i partikül içi difüzyon sabitidir ((mg/g)/min^{1/2}).

İdeal adsorpsiyon koşullarında (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C_0 : 25 mg/L, T: 298 K) KK ve PMG boya için elde edilen grafiklerden sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon değerleri hesaplanmıştır ve bu grafikler ve değerler Şekil 3.14 ve Tablo 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.14. KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri

Tablo 3.2. KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyonu için kinetic parametreler

Kinetik model	Boya	Parametre	Değer	Boya	Parametre	Değer
Sözde birinci mertebe	KK	$k_1, 1/dk$	0.060	PMG	$k_1, 1/dk$	0.045
		$q_e, \text{hes, mg/g}$	14.93		$q_e, \text{hes, mg/g}$	12.40
		$q_e, \text{den, mg/g}$	14.23		$q_e, \text{den, mg/g}$	12.05
		R^2	0.999		R^2	0.989
Sözde ikinci mertebe	KK	$k_2, (g/mg)/dk$	0.0027	PMG	$k_2, (g/mg)/dk$	0.0009
		$q_e, \text{hes, mg/g}$	18.80		$q_e, \text{hes, mg/g}$	23.04
		$q_e, \text{den, mg/g}$	14.23		$q_e, \text{den, mg/g}$	12.05
		R^2	0.995		R^2	0.978
Partikül içi difüzyon	KK	$k_i, (mg/g)/dk^{1/2}$	1.870	PMG	$k_i, (mg/g)/dk^{1/2}$	2.389

Her iki boyada için sözde birinci mertebe model ile elde edilen korelasyon katsayısı değeri sözde ikinci mertebe model ile elde edilenden daha yüksektir. Ayrıca, sözde birinci mertebe modeli ile elde edilen deneysel q_e , hesaplanan q_e 'ye yakındır ve bu sonuçlar, KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyon işleminin sözde birinci mertebe model için uygun olduğunu göstermektedir.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamikleri

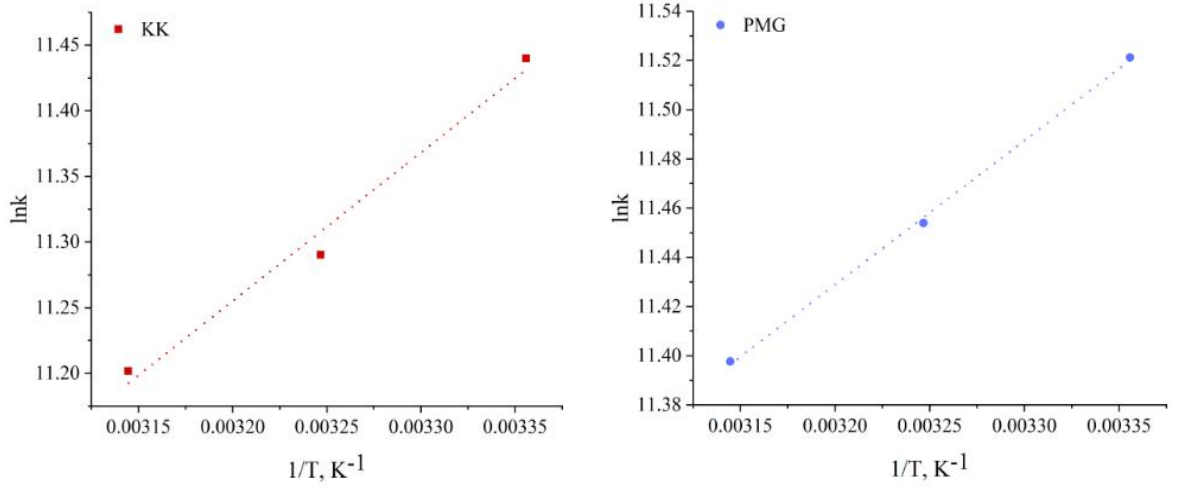
Adsorpsiyon termodinamikleri için Gibbs serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri belirlenmelidir, böylece etkileşimin fizibilitesi, kendiliğindenliği ve doğası incelenebilir. Hesaplamalar için Langmuir denge sabiti b değerleri kullanılarak Nd/Alg boncuklara KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyonu için hesaplamalar yapılmıştır. Termodinamik denklemleri Eşitlik 3.6-3.7'de verilmiştir.

$$\Delta G^0 = -R T \ln k \quad (3.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.7)$$

k denge sabiti ($k = q_e/c_e$), R evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K), T sıcaklık (K), ΔH^0 entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0 entropi değişimi (kJ/mol K), ΔG^0 Gibbs serbest enerjisidir (kJ/mol).

ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Langmuir denge sabiti (b) değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için $\ln k$ değerleri ve $1/T$ grafikleri çizildi, elde edilen denklemden ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri belirlenmiştir (Şekil 3.15).



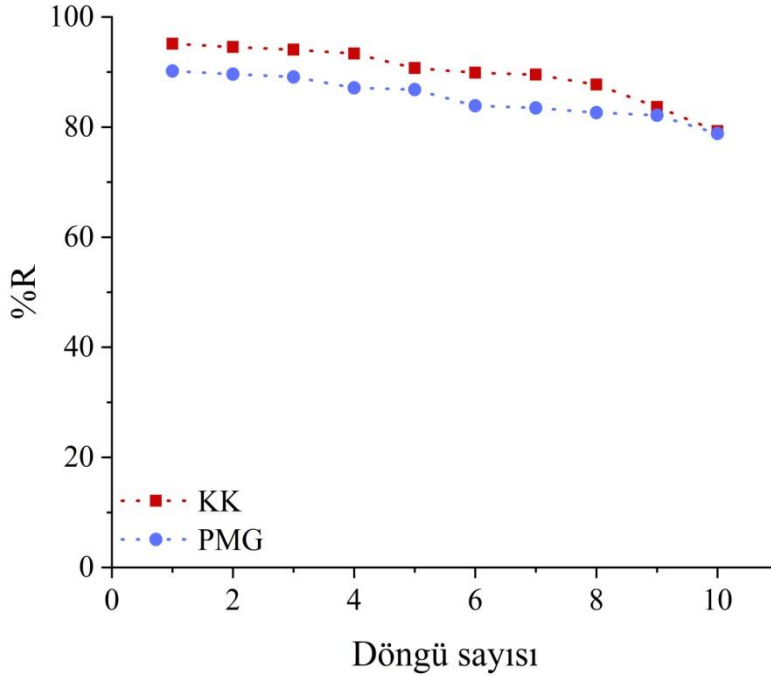
Şekil 3.15. KK ve PMG boyalarının adsorpsiyonu için $\ln k$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi

Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için 298 K, 308 K ve 318 K’de ΔG^0 değerleri sırasıyla -28.34 kJ/mol, -28.91 kJ/mol ve -29.62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Parlak mavi G adsorpsiyonu için 298 K, 308 K ve 318 K’de ΔG^0 değerleri sırasıyla -28.54 kJ/mol, -29.33 kJ/mol ve -30.13 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Negatif ΔG^0 değerleri, KK ve PMG boyalarının Nd/Alg boncukları üzerinde adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH^0 değerleri KK için -9.41 kJ/mol ve PMG için -4.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ve bu sonuçlar her iki boyanın adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerleri KK için 0.06 kJ/molK ve PMG için 0.08 kJ/molK olarak hesaplanmıştır. ΔS^0 pozitif değerleri nedeniyle KK ve PMG boyalarının adsorpsiyon işlemi sırasında rastgelelik artmıştır.

3.6. Nd/Alg Boncukların Yeniden Kullanılabilirliği

Kongo kırmızı ve parlak mavi G boyalarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri, Nd/Alg boncukların yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için aynı Nd/Alg boncukları kullanılarak 10 kez tekrarlandı (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C_0 : 25 mg/L, T: 298 K). Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının desorpsiyonu, etanol/asetik asit çözeltisi ile sağlandı. 10 ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için elde edilen KK ve PMG boyalarının boya çıkarma verimleri Şekil 3.16’da verilmiştir. Şekil 3.16’da görüldüğü gibi, Nd/Alg boncukları önemli bir azalma olmaksızın yeniden başarıyla

kullanılabilir ve ayrıca her iki boyanın da seçici olarak uzaklaştırılması için bu boncukların uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.16. Nd/Alg boncukların yeniden kullanılabilirliği

3.7. Gerçek Su Örneklerine Uygulamada Nd/Alg Boncukların Verimliliği

Gerçek bir numunede KK ve PMG boyalarının etkinliğini araştırmak için musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu kullanılmıştır. Tüm su örneklerine 10 ve 25 mg/L KK ve PMG boya çözeltileri eklenmiş ve optimum koşullarda boya çıkarma verimleri belirlenmiştir (Nd/Alg boncuk: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C₀: 25 mg/L, T: 298 K). Boya çıkarma verimleri, tüm su numuneleri için her iki konsantrasyonda da KK için %90'ın ve PMG için %85'in üzerinde bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, her iki boyada da Nd/Alg boncuklarının adsorpsiyon etkinliğinin sulu çözeltide benzer olduğu ve gerçek su numunelerinde her iki boyanın da Nd/Alg boncukları ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

3.8. Nd/Alg Boncukların Literatürdeki Çalışmalar İle Karşılaştırılması

Bu çalışmada kullanılan Nd/Alg boncukların KK ve PMG boyalarının uzaklaştırılmasında belirlenen adsorpsiyon kapasitesi ile literatürde bazı diğer çalışmalarda kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.3'te karşılaştırılmıştır. Tablo 3.3'te görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasiteleri adsorban türüne bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, kullanılan adsorbanın yüzeyine, çalışma koşullarına ve adsorban ve boyanın bağlı olduğu fonksiyonel gruplara göre değişebilmektedir (Sarojini ve ark., 2022). Bu çalışmada kullanılan Nd/Alg boncuklarının atık sudan KK ve PMG boyalarının giderimi için yüksek potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.3. KK ve PMG boyalarının gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Boya	Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Referanslar
Kongo kırmızısı	Magnetik Fe ₃ O ₄ @grafen kompozit	33.66	Yao ve ark., 2012
	Demir aşılı klinoptilolit	36.70	Akgul, 2014
	Nano-goetit ile emprenye edilmiş kalsiyum aljinat boncuklar	181.1	Munagapati ve Kim, 2017
	Kitosan ve aljinat sünger	121.95	Zhang ve ark., 2014
	Zn-Fe ₂ O ₄ nanoküreler	16.58	Rahimi ve ark., 2011
	Bakır oksit/karbon nanokompozit	17.43	Bhavyasree ve Xavier, 2021
	Neodimyum/aljinat boncuklar	46.03	Bu çalışma
Parlak mavi G	Amberlit reçine/Agaricus campestris	137.18	Yonten ve ark., 2021
	Aktif karbon	15.24	Kavitha ve Namasivayam, 2008
	Bakır oksit/karbon nanokompozit	9.09	Bhavyasree ve Xavier, 2021
	Neodimyum/aljinat boncuklar	25.25	Bu çalışma

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için Nd/Alg boncuklar hazırlanmış ve bu boyaların adsorpsiyon potansiyelleri araştırılmıştır. Bunun için çapraz bağlama kullanılarak hazırlanan Nd/Alg boncukları, FTIR, SEM-EDS ve TGA ile karakterize edilmiştir. Kongo kırmızısı ve parlak mavi G boyalarının adsorpsiyonu için adsorbandaki (boncuk) Nd miktarı, pH, temas süresi, adsorban miktarı (boncuk miktarı), başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sulu çözeltiden KK ve PMG boyalarının etkin bir şekilde uzaklaştırılması için ideal adsorpsiyon koşullar boncuktaki Nd miktarı: %3, pH: 7, t: 60 dk, m: 15 mg, C₀: 25 mg/L ve T: 298 K olarak belirlenmiştir. Bu ideal koşullarda KK için %95 ve PMG için %89 verim ile sulu çözeltiden boya giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İdeal koşullarda adsorpsiyon izoterm çalışmaları (Langmuir ve Freundlich izotermi) ve kinetik çalışmalar (sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden) gerçekleştirilmiştir. Her iki boya için Langmuir ve Freundlich izotermielerinden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, KK için Langmuir izotermielerinin korelasyon katsayısının ($R^2=0.999$) Freundlich izotermielerinin korelasyon katsayısından ($R^2=0.987$) daha yüksek olduğu, yine PMG için Langmuir izotermielerinin korelasyon katsayısının ($R^2=0.999$) Freundlich izotermielerinin korelasyon katsayısından ($R^2=0.959$) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Her iki boya için elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon izotermielerinin Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir ve adsorpsiyon işleminin tek katmanlı olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, Langmuir izotermine göre KK ve PMG boyaları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve KK için 46.03 mg/g, PMG için ise 25.25 mg/g olarak belirlenmiştir. Her iki boya içinde literatürdeki bazı çalışmalar incelendiğinde adsorpsiyon kapasitelerinin adsorban türüne bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Yao ve ark., 2012; Akgul, 2014; Munagapati ve Kim, 2017; Zhang ve ark., 2014, Rahimi ve ark., 2011; Bhavyasree ve Xavier, 2021; Yonten ve ark., 2021; Kavitha ve Namasivayam, 2008). Her iki boya için gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışmasında ise sözde birinci mertebeli model ile elde edilen korelasyon katsayısı değeri sözde ikinci mertebeli model ile elde edilenden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, KK için sözde birinci mertebeli model ile elde edilen deneysel q_e (14.23 mg/g), hesaplanan q_e 'ye yakın (14.93 mg/g), PMG için sözde birinci mertebeli model ile elde edilen deneysel q_e (12.05 mg/g), hesaplanan q_e 'ye yakın (12.40 mg/g) bulunmuştur.

Bu sonuçlar, KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyon işleminin sözde birinci mertbe model için uygun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon termodinamikleri çalışmasında KK adsorpsiyonu için 298 K, 308 K ve 318 K’de ΔG^0 değerleri sırasıyla -28.34 kJ/mol, -28.91 kJ/mol ve -29.62 kJ/mol, PMG adsorpsiyonu için 298 K, 308 K ve 318 K’de ΔG^0 değerleri sırasıyla -28.54 kJ/mol, -29.33 kJ/mol ve -30.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 değerleri, KK ve PMG boyaalarının Nd/Alg boncukları üzerinde adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH^0 değerleri KK için -9.41 kJ/mol ve PMG için -4.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ve bu sonuçlar her iki boyanın adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerleri KK için 0.06 kJ/molK ve PMG için 0.08 kJ/molK olarak hesaplanmıştır ve ΔS^0 pozitif değerleri nedeniyle KK ve PMG boyaalarının adsorpsiyon işlemi sırasında rastgelelik artmıştır. Ayrıca, çalışmada kullanılan Nd/Alg boncukların tekrar kullanılabilirliği 10 ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü deneyleri yapılarak incelenmiş ve önemli bir azalma olmaksızın boncukların yeniden başarıyla kullanılabildiği tespit edilmiştir. Deneysel çalışmanın gerçek bir numunede KK ve PMG boyaalarının etkinliğini araştırmak için musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve her iki boya içinde Nd/Alg boncuklarının adsorpsiyon etkinliğinin sulu çözeltide benzer olduğu ve gerçek su numunelerinde her iki boyanın Nd/Alg boncuklar ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, doğal bir polimer kullanılarak elde edilen Nd/Alg boncuklarının küçük miktarlarının bile yüksek konsantrasyonlu boya atık sularının arıtılması için yüksek potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan Nd/Alg boncukların farklı boyalarda adsorpsiyon giderim çalışmaları gerçekleştirilebilir. Ayrıca, farklı doğal polimerler kullanılarak Nd katkılanmasıyla yeni adsorbanların elde edilmesi veya farklı elementlerin kullanılmasıyla aljinat ile yeni adsorbanların elde edilmesi çalışmaları gerçekleştirilebilir. Elde edilecek yeni adsorbanlar aynı ve farklı boyaaların adsorpsiyon giderim çalışmalarında kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Ahmad, R., Ansari, K., 2021.** Comparative study for adsorption of congo red and methylene blue dye on chitosan modified hybrid nanocomposite. *Process Biochemistry*, 108:90-102.
- Akbaş, N., 2017.** Neodimyum içeren organik çerçevenin yapısal ve optik özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 62s.
- Akgul, M., 2014.** Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. *Journal of Hazardous Materials*, 267:1-8.
- Alpat, S.K., Ozbayrak, O., Alpat, S., Akcay, H., 2008.** The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 151:213-220.
- Alver, E., Metin, A.U., 2012.** Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200:59-67.
- Al-Salihi, S., Jasim, A.M., Fidalgo, M., Xing, Y.C., 2022.** Removal of Congo red dyes from aqueous solutions by porous gamma-alumina nanoshells. *Chemosphere*, 286:131769.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2007.** Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science*, 35:276-281.
- Batit, Ö., 2021.** Yeni bir kil-polimer kompozit malzemesi ile bazı boyar maddelerin sulu ortamlardan gideriminin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 87s.
- Bhatti, H.N., Safa, Y., Yakout, S.M., Shair, O.H., Iqbal, M., Nazir, A., 2020.** Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150:861-870.
- Bhavyasree, P.G., Xavier, T.S., 2021.** Adsorption studies of methylene blue, coomassie brilliant blue, and congo red dyes onto CuO/C nanocomposites synthesized via Vitex negundo Linn leaf extract. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4:100161.
- Binnemans, K., 2015.** Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295:1-45.
- Caravan, P., Ellison, J.J., McMurry, T.J., Lauffer, R.B., 1999.** Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications. *Chemical Review*, 99:2293-2352.

- Chen, D.M., Chen, J., Wang, X.M., Luan, X.L., Ji, H.P., Xu, F., 2011.** Adsorption of methylene blue from aqueous solution by anionic surfactant modified montmorillonite. *Advanced Material Research*, 178:29-34.
- Chen, Y.S., Ooi, C.W., Show, P.L., Hoe, B.C., Chai, W.S., Chiu, C.Y., Wang, S.S.S., Chang, Y.K., 2022.** Removal of ionic dyes by nanofiber membrane functionalized with chitosan and egg white proteins: Membrane preparation and adsorption efficiency. *Membranes*, 12:63.
- Çelik, İ., 2014.** Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP- MS ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 101s.
- Crini, G., Torri, G., Lichtfouse, E., Kyzas, G.Z., Wilson, L.D., Morin-Crini, N., 2019.** Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. *Environmental Chemistry Letters*, 17:1645-1666.
- Cui, M.F., Li, Y.H., Sun, Y., Wang, H.M., Li, M.X., Li, L.B., Xu, W.S., 2021.** Study on adsorption performance of MgO/Calcium alginate composite for congo red in wastewater. *Journal of Polymers and The Environment*, 29: 3977-3987.
- Dağdelen, S., 2012.** Remazol brilliant blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımının açıklanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 61s.
- Devi, V.S., Sudhakar B., Prasad K., Sunadh P.J., Krishna, M., 2020.** Adsorption of Congo red from aqueous solution on to Antigonon leptopus leaf powder: Equilibrium and kinetic modeling. *Materials Today: Proceedings*, 26:3197-3206.
- Elbağlı, O.G., 2016.** Aktif karbon-kil-aljinat kompozit malzemesinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorbent özelliklerinin belirlenmesi: metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Mersin, 130s.
- Elgarahy, A.M., Elwakeel, K.Z., Mohammad, S.H., Elshoubaky, G.A. 2020.** Multifunctional eco-friendly sorbent based on marine brown algae and bivalve shells for subsequent uptake of Congo red dye and copper(II) ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8:103915.
- Elkina, V., Kurushkin M., 2020.** Promethium: to strive, to seek, to find and not to yield. *Frontiers in Chemistry*, 8:588.
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., Barka, N., 2015.** Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9:16-29.
- Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santoso, S.P., Kurniawan, A., Ju, Y.H., Ismadji, S., 2017.** Removal of crystal violet dye by adsorption using

bentonite - alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5:5677-5687.

- Fadillah, G., Saleh, T.A., Wahyuningsih, S., Putri, E.N.K., Febrianastuti, S.** 2019. Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 378:122140.
- Freundlich, H.M.F.,** 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57:385-471.
- Gandhi, M.R., Kousalya, G.N., Meenakshi S.,** 2012. Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48:119-124.
- Gharbani, P., Mehrizad, A.,** 2022. Preparation and characterization of graphitic carbon nitrides/ polyvinylidene fluoride adsorptive membrane modified with chitosan for Rhodamine B dye removal from water: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbohydrate Polymers*, 277:118860.
- Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, S., Korili, S.A.,** 2011. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168:1032-1040.
- Gök, C.,** 2014. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301:641-651.
- Gwenzi, W., Mangori L., Danha, C., Chaukura N., Dunjana, N., Sanganyado E.,** 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636:299-313.
- Hamad, M.T.M.H., Soliman, M.S.S.,** 2020. Application of immobilized *Aspergillus niger* in alginate for decolourization of congo red dye by using kinetics studies. *Journal of Polymers and the Environment*, 28:3164-3180.
- Ho, Y.S., McKay, G.,** 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Hoenderdaal, S., Espinoza L.T., Marscheider-Weidemann, F., Graus W.,** 2013. Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies?. *Energy*, 49:344-355.
- Huang, Q., Talan, D., Restrepo, J.H., Baena, O.J.R., Kecojevic, V., Noble, A.,** 2019. Characterization study of rare earths, yttrium, and scandium from various Colombian coal samples and non-coal lithologies. *International Journal of Coal Geology*, 209:14-26.
- Inal, M., Erduran, N.,** 2015. Removal of various anionic dyes using sodium alginate/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend hydrogel beads. *Polymer Bulletin*, 72:1735-1752.

- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E.,** 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41:97-114.
- Karadeniz, D.,** 2021. Fe(III) çapraz bağlı aljinat-karboksümetil selüloz kompozit jel küreler ile malahit yeşili boyar maddesinin fotodegradasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 95s.
- Karanfil, D.Y.,** 2021. Yeni bir adsorban sentezi: sulu çözeltilerden asidik boyar maddelerin eş zamanlı adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat, 107s.
- Kavak, N.,** 2018. Sulu çözeltilerden brilliant yeşili gideriminin poli (akrilonitril-ko-n-vinil piroolidon)/zeolit kompoziti kullanılarak araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 84s.
- Kavitha, D., Namasivayam, C.,** 2008. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chemical Engineering Journal*, 139:453-461.
- Kuvancı, A.A.,** 2021. Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden fenton yöntemi ile renk giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 54s.
- Lagergren, S.,** 1898. Zur theorie der sogenannten Adsorption gel oster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, 25:1-39.
- Langmuir, I.,** 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361-1368.
- Li, B.G., Yin, H.Y.,** 2020. Superior adsorption property of a novel green biosorbent yttrium/alginate gel beads for dyes from aqueous solution. *Journal of Polymers and the Environment*, 28:2137-2148.
- Li, B.G., Yin, H.Y.,** 2021. Excellent biosorption performance of novel alginate-based hydrogel beads crosslinked by lanthanum(III) for anionic azo-dyes from water. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42:1830-1842.
- Li, B.G., Chen, C.,** 2021. Novel magnetic gel composite based on sodium alginate crosslinked by yttrium(III) as biosorbent for efficient removal of direct dyes from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2142-2155.
- Mahreni, M., Ramadhan, R.R., Pramadhana, M.F., Permatasari, A.P., Kurniawati, D., Kusuma, H.S.,** 2022. Synthesis of metal organic framework (MOF) based Ca-Alginate for adsorption of malachite green dye. *Polymer Bulletin*, 79:11301-11315.
- Mullins, D.R.,** 2015. The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, 70:42-85.

- Munagapati, V.S., Kim, D.S., 2017.** Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141:226-234.
- Müjdeci, B., 2019.** Sepiyolit destekli *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus terreus* ile kongo kırmızısı giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, 158s.
- Panic, V.V., Velickovic, S.J., 2014.** Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology*, 122:384-394.
- Polman, A., 2001.** Erbium as a probe of everything?. *Physica B*, 300:78-90.
- Rahimi, R., Kerdari, H., Rabbani, M., Shafieei, M., 2011.** Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of congo red from aqueous solution. *Desalination*, 280:412-418.
- Rapo, E., Aradi, L.E., Szabo, A., Posta, K., Szep, R., Tonk, S., 2020.** Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R textile dye from aqueous solutions by using eggshell waste biosorbent. *Scientific Reports*, 10:8385.
- Sansarcı, Ö., 2020.** Remazol brillant blue-R remazol red RR dystar boyar maddelerin beyaz çürükçül fungus *trametes versicolor* ile biyogiderimi ve optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Mersin, 62s.
- Sarojini, G., Babu, S.V., Rajasimman, M., 2022.** Adsorptive potential of iron oxide based nanocomposite for the sequestration of Congo red from aqueous solution. *Chemosphere*, 287:13237.
- Tahir, S.S., Rauf, N., 2006.** Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63:1842-1848.
- Teixeira, L.A.V., Silva, R.G., Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., 2020.** Stability of lanthanum in sulfate and phosphate systems and implications for selective rare earths extraction. *Minerals Engineering*, 155:106440.
- Vahidhabanu, S., Karuppasamy, D., Adeogun, A.I., Babu, B.R., 2017.** Impregnation of zinc oxide modified clay over alginate beads: a novel material for the effective removal of congo red from wastewater. *RSC Advances*, 7:5669-5678.
- Verma, A., Thakur, S., Mamba, G., Prateek, Gupta, R.K., Thakur, P., Thakur, V.K., 2020.** Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148:1130-1139.
- Wang, W.L., Du, Y.Y., Liu, M.Y., Yang, M.M., Han, R.P., 2019.** Adsorption of congo red from solution using chitosan modified carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 156:96-105.

- Yadav, S., Asthana, A., Singh, A.K., Chakraborty, R., Vidya, S.S., Susan, M.A., Carabineiro, S.A.C.,** 2021. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/beta-cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials*, 409:124840.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M.,** 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209:172-184.
- Yao, Y.J., Miao, S.D., Liu, S.Z., Ma, L.P., Sun, H.Q., Wang, S.B.,** 2012. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 184:326-332.
- Yener, İ., Oral, E.V., Dolak, I., Ozdemir, S., Ziyadanogulları, R.,** 2017. A new method for preconcentration of Th(IV) and Ce(III) by thermophilic anoxybacillus flavithermus immobilized on amberlite XAD-16 resin as a novel biosorbent. *Ecological Engineering*, 103:43-49.
- Yıldız, N.,** 2016. Nadir Toprak Elementleri, Teknik Rapor, Ankara, Türkiye.
- Yi, J.Z.,Zhang, L.M.,** 2008. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. *Bioresource Technology*, 99:2182-2186.
- Yonten, V., Ozguven, A., Ahmed, A.A., Akcay, M.E.,** 2021. Effect of some medium parameters on brilliant blue G biosorption by Amberlite resin/Agaricus campestris. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:1709-1718.
- Zawadzki, M., Kepinski, L.,** 2004. Synthesis and characterization of neodymium oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 380:255-259.
- Zhang, Q.Y., Xie, M.J., Guo, X.M., Zeng, L.X., Luo, J.W.,** 2014. Fabrication and adsorption behavior for congo red of chitosan and alginate sponge. *Integrated Ferroelectric*, 151:61-75.
- Zhao, X.L., Wang, X.J., Lou, T.,** 2021. Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 403:124054.
- Zhou, Y., Wang, Y.P., Liu, Z.R., Huang, O.W.,** 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161:995-1002.
- Zhu, H.M., Zhang, M.M., Liu, Y.Q., Zhang, L.J., Han, R.P.,** 2012. Study of congo red adsorption onto chitosan coated magnetic iron oxide in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 37:46-54.