

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**SERYUM TEMELLİ MANYETİK PARTİKÜLLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU**

Sadiye KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ – 2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SERYUM TEMELLİ MANYETİK PARTİKÜLLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU

Sadiye KARATAŞ
(210090021)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ - 2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SERYUM TEMELLİ MANYETİK PARTİKÜLLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU**

Sadiye KARATAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

Bu tez 25/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza	İmza	İmza
Prof. Dr. Mehtap TANYOL (Munzur Üniversitesi)	Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN (Munzur Üniversitesi)	Doç. Dr. Şeyda TAŞAR (Fırat Üniversitesi)
BAŞKAN	DANIŞMAN	ÜYE

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

Prof. Dr. Altuğ KAZAR
Enstitü Müdürü

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

Proje No: YLMUB023-12

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.

25/12/2024

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

Sadiye KARATAŞ



TEŞEKKÜR

Çalışmalarına başladığım andan itibaren desteklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini sürekli aktaran, büyük sabır gösteren ve zor koşullarımda daima yanımda olan Sayın Hocam Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini, yardımlarını ve tecrübesini esirgemeyen, uzun çalışma saatlerimde bile her zaman yanımda olan arkadaşım Seda ŞEKER'e teşekkür ederim.

Varlığıyla hayatıma anlam katan, akademik çalışmalarım süresince ona zaman ayıramadığım zamanlarda bile sevgisini benden esirgemeyen canım kızım Derin ÖZER'e gösterdiği anlayış ve destek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını YLMUB023-12 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Sadiye KARATAŞ
TUNCELİ-2024

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLOLAR LİSTESİ	VII
RESİMLER LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
1.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	4
1.2.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	4
1.2.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	5
1.3. Boyar Madde Kullanım Alanları	5
1.4. Malahit Yeşili	6
1.5. Boyar Madde Giderim Yöntemleri	6
1.5.1. Kimyasal yöntemler	7
1.5.1.1. Kimyasal çöktürme yöntemi	7
1.5.1.2. Kimyasal oksidasyon yöntemi	7
1.5.1.3. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yöntemi	7
1.5.2. Biyolojik yöntemler	8
1.5.2.1. Aerobik yöntem	8
1.5.2.2. Anaerobik yöntem	8
1.5.3. Fiziksel yöntemler	8
1.5.3.1. Membran prosesi	8
1.5.3.2. Koagülasyon	8
1.5.3.3. İyon değişimi	9
1.5.3.4. Adsorpsiyon	9
1.6. Adsorpsiyon Yöntemi	9
1.6.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	10
1.6.1.1. pH	10
1.6.1.2. Temas süresi	11
1.6.1.3. Adsorban miktarı	11
1.6.1.4. Konsantrasyon	11
1.6.1.5. Sıcaklık	11
1.6.2. Adsorban özellikleri	12
1.6.2.1. Aljinat	12
1.7. Nadir Toprak Elementleri	13
1.7.1. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları	13
1.7.2. Seryum	14
1.8. Literatürde Manyetik Özellikli ve Aljinat İçerikli Adsorbanlar ile Malahit Yeşilinin Giderimi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	15
2. MATERYAL ve METOT	17
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	17

2.2. Malahit Yeşili Boyanın Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	17
2.3. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Hazırlanması	18
2.4. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Karakterizasyonu	19
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	19
2.6. İzotermilerin Oluşturulması	20
2.7. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	20
2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	20
2.9. Farklı Su Örneklerine Uygulama	20
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
3.1. FTIR Analizleri	21
3.2. SEM-EDX Analizleri	22
3.3. TGA Analizleri	24
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	24
3.4.1. pH'ın belirlenmesi	26
3.4.2. Temas süresinin belirlenmesi	27
3.4.3. Seryum temelli manyetik partikül miktarının belirlenmesi	28
3.4.4. Malahit yeşili konsantrasyonunun belirlenmesi	30
3.4.5. Sıcaklığın belirlenmesi	31
3.5. Adsorpsiyon İzotermi	33
3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	36
3.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri	38
3.8. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Yeniden Kullanılabilirliği	39
3.9. Farklı Su Örneklerine Uygulama	40
3.10. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Literatürdeki Bazı Çalışmalar ile Karşılaştırılması	41
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	42
5. KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 1.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	10
Şekil 2.1. Seryum temelli manyetik partiküllerin hazırlanması	18
Şekil 3.1. (a) Manyetik Fe_3O_4 parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin FTIR spektrumları	22
Şekil 3.2. (a) Manyetik Fe_3O_4 parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları	23
Şekil 3.3. Seryum temelli manyetik partiküllerin EDS haritalama görüntüleri.	24
Şekil 3.4. (a) Manyetik Fe_3O_4 parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin TGA analizleri.....	25
Şekil 3.5. Malahit yeşili boya için elde edilen kalibrasyon grafiği	25
Şekil 3.6. pH'nın malahit yeşili boyanın giderimine etkisi (t:100 dk, m:10 mg, C_0 :10 mg/L, T:298 K).....	26
Şekil 3.7. Temas süresinin malahit yeşili boyanın giderimine etkisi (pH:9, m:10 mg, C_0 :10 mg/L, T: 298 K)	28
Şekil 3.8. Seryum temelli manyetik partikül miktarının malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, C_0 :10 mg/L, T:298 K)	29
Şekil 3.9. Malahit yeşili konsantrasyonunun malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, T:298 K)	31
Şekil 3.10. Sıcaklığın malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C_0 :20 mg/L).....	32
Şekil 3.11. Malahit yeşilinin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi.....	35
Şekil 3.12. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri.....	37
Şekil 3.13. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için $\ln k$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi.....	39
Şekil 3.14. Seryum temelli manyetik partiküllerin yeniden kullanılabilirliği	40

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Malahit yeşili boyanın kimyasal özellikleri.....	17
Tablo 3.1. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	35
Tablo 3.2. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için kinetik parametreler	37
Tablo 3.3. Malahit yeşili boyanın gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri	41



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Seryum temelli manyetik partiküllerin görüntüsü	19
Resim 3.1. Farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görüntüleri.....	27
Resim 3.2. Farklı temas süresinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görüntüleri.....	28
Resim 3.3. Farklı seryum temelli manyetik partiküllerin miktarları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görüntüleri	30
Resim 3.4. Farklı konsantrasyondaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görüntüleri.....	31
Resim 3.5. Farklı sıcaklıklardaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görüntüleri.....	32
Resim 3.6. İdeal adsorpsiyon parametrelerinde seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boya çözeltilisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü	33

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

UV-Vis	: UV-visible spektrofotometre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM -EDS	: Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik Analiz



ÖZET

Bu çalışmada, manyetik demir oksit (Fe_3O_4) parçacıkları ve aljinat (Alg) kullanılarak seryum (Ce) iyonları ile iyonik çapraz bağlama yoluyla seryum temelli manyetik partiküller hazırlandı ve malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerde gideriminde bu manyetik partiküllerin adsorpsiyon potansiyeli incelendi. Malahit yeşili boya çözeltilerin seryum temelli manyetik partiküller ile boya giderimleri için adsorpsiyon parametreleri incelendi ve ideal adsorpsiyon parametreleri pH:9, zaman (t):100 dk, seryum temelli manyetik partikül miktarı (m):20 mg, malahit yeşili konsantrasyonu (C_0):20 mg/L, sıcaklık (T):298 K olarak belirlendi. Adsorpsiyon sürecinin tek katmanlı Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu tespit edildi ve Langmuir izotermine göre elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 37.17 mg/g olarak hesaplandı. Adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci dereceye uygun olduğu bulundu ve adsorpsiyon süreci, parçacık içi difüzyonla açıklandı. Adsorpsiyon termodinamiği çalışmalarına göre, adsorpsiyon reaksiyonunun doğasının kendiliğinden olduğu ve bu sürecin endotermik olduğu ve artan rastgeleliğe sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, seryum temelli manyetik partiküllerin yeniden kullanılabilirliği araştırıldı ve başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlendi.

Anahtar kelimeler: Malahit yeşili, seryum, manyetik, adsorpsiyon

ABSTRACT

Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solutions with Cerium-Based Magnetic Particles

In this study, cerium-based magnetic particles were prepared by ionic cross-linking with cerium (Ce) ions using magnetic iron oxide (Fe_3O_4) particles and alginate (Alg) and the adsorption potential of these magnetic particles in the removal of malachite green dye from aqueous solutions was investigated. The adsorption parameters for the dye removal of malachite green dye solutions with cerium-based magnetic particles were investigated and the ideal adsorption parameters were determined as pH:9, time (t):100 min, cerium-based magnetic particle amount (m):20 mg, malachite green concentration (C_0):20 mg/L, temperature (T):298 K. The adsorption process was found to be compatible with the single-layer Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity obtained according to the Langmuir isotherm was calculated as 37.17 mg/g. The adsorption process was found to be pseudo-second order and the adsorption process was explained by intra-particle diffusion. According to adsorption thermodynamics studies, it was determined that the nature of the adsorption reaction was spontaneous, and this process was endothermic and had increasing randomness. In addition, the reusability of cerium-based magnetic particles was investigated, and it was determined that they could be used successfully.

Keywords: Malachite green, cerium, magnetic, adsorption

1. GİRİŞ

Tekstil (ipek, pamuk, kumaş, elyaf), kağıt, boya, ilaç, plastik, otomotiv gibi farklı endüstrilerde renklendirme amaçlı boyar maddeler kullanılır (Yagub ve ark., 2014). Boyar maddeler endüstriyel atık sularla birlikte çevreye yayılır, önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olur ve bu atık sular ile çevreye yayılan inorganik ve organik kirleticiler kanserojen, toksik olup canlı ve cansız yaşamı tehdit eder. Atık sular kimyasal, biyolojik veya fiziksel yöntemler ile;

- ✓ Çevresel kirliliğinin oluşmaması,
- ✓ Ekolojik dengenin sağlanması,
- ✓ Çevrenin korunması,
- ✓ İnsan sağlığın korunması,
- ✓ Bitki örtüsünün korunması gibi nedenlerden dolayı arıtılmalıdır.

Boya, metal, ilaç gibi birçok kimyasal maddenin gideriminde fiziksel bir ayırma yöntemi olan genellikle adsorpsiyon yöntemi tercih edilir (Ayhan, 2024; Shaikh ve ark., 2022; Homagai ve ark., 2022; Singh ve ark., 2021; Liu ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2021; Babeker ve Chen, 2021; Seker ve Ayhan, 2023; Tewari ve ark., 2018). Bu yöntemde adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde kimyasal maddelerin tutunması ile ayırma işlemi gerçekleşir ve bu işlemi etkileyen pH, sıcaklık, konsantrasyon ve karıştırma hızı gibi parametreler araştırılır. Doğal ve yapay olmak üzere farklı adsorbanlar kullanılmakta olup özellikle adsorban seçiminde kitosan, aljinat, zeolit, kil ve perlit gibi doğal adsorbanlar son yıllarda tercih edilmektedir (Ayhan, 2024; Li ve ark., 2021; Su ve ark., 2020; Zhao ve Li, 2022; Munagapati ve ark., 2023; Li ve Yin, 2021; Li ve Chen, 2022; Imessaoudene ve ark., 2023; Li ve Yin, 2020; Seker ve Ayhan, 2023; Padmanaban ve ark., 2021; Akha ve ark., 2022). Bu adsorbanların tercih edilme nedenleri;

- ✓ Toksik olmaması,
- ✓ Biyobozunur olması,
- ✓ Doğaya zarar vermemesi,
- ✓ Kolay bulunabilir,
- ✓ Maliyeti düşük,
- ✓ Tekrar kullanılabilir özellikte olmaları sayılabilir.

Doğal bir adsorban olan aljinat, aljinik asitin bir tuzudur, alglerden elde edilir ve polimerik boncukların eldesinde çok değerlikli katyonlar ile reaksiyona girer. Son yıllarda

nadir toprak elementleri (NTE) ile hazırlanan aljinat bazlı biyopolimerlerin, atık sularındaki boyaların, florür iyonlarının, fosfatların gideriminde kullanıldığı rapor edilmiştir (Ayhan, 2024; Feng ve ark., 2022; Li ve Yin, 2021; Kosari ve Sepehrian, 2017; Wei ve ark., 2022; Huo ve ark., 2011; Yang ve ark., 2016; Li ve Yin, 2020; Seker ve Ayhan, 2023; Li ve Chen, 2022). Nadir toprak elementleri periyodik cetvelde lantanitler ve lantanitlere benzer kimyasal özellik gösteren elementlerini de içeren on yedi elementten oluşur. Bu elementler iç geçiş elementleri olarak da bilinir ve periyodik cetvelin f bloğunda yer alırlar.

Bu çalışmada seryum temelli manyetik partiküller, manyetik demir oksit (Fe_3O_4) parçacıkları ve aljinat kullanılarak seryum iyonları ile iyonik çapraz bağlama ile hazırlandı ve malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerde gideriminde bu manyetik partiküllerin adsorpsiyon potansiyeli incelendi. Seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerde gideriminde pH, temas süresi, seryum temelli manyetik partikül miktarı, malahit yeşili konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelendi ve bu boyanın adsorpsiyonu için ideal adsorpsiyon parametreleri belirlendi. Ayrıca, ideal adsorpsiyon koşullarında adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Seryum temelli manyetik partiküllerin tekrar kullanılabilirliği ve farklı su örnekleri uygulamaları çalışmaları da gerçekleştirildi ve değerlendirildi.

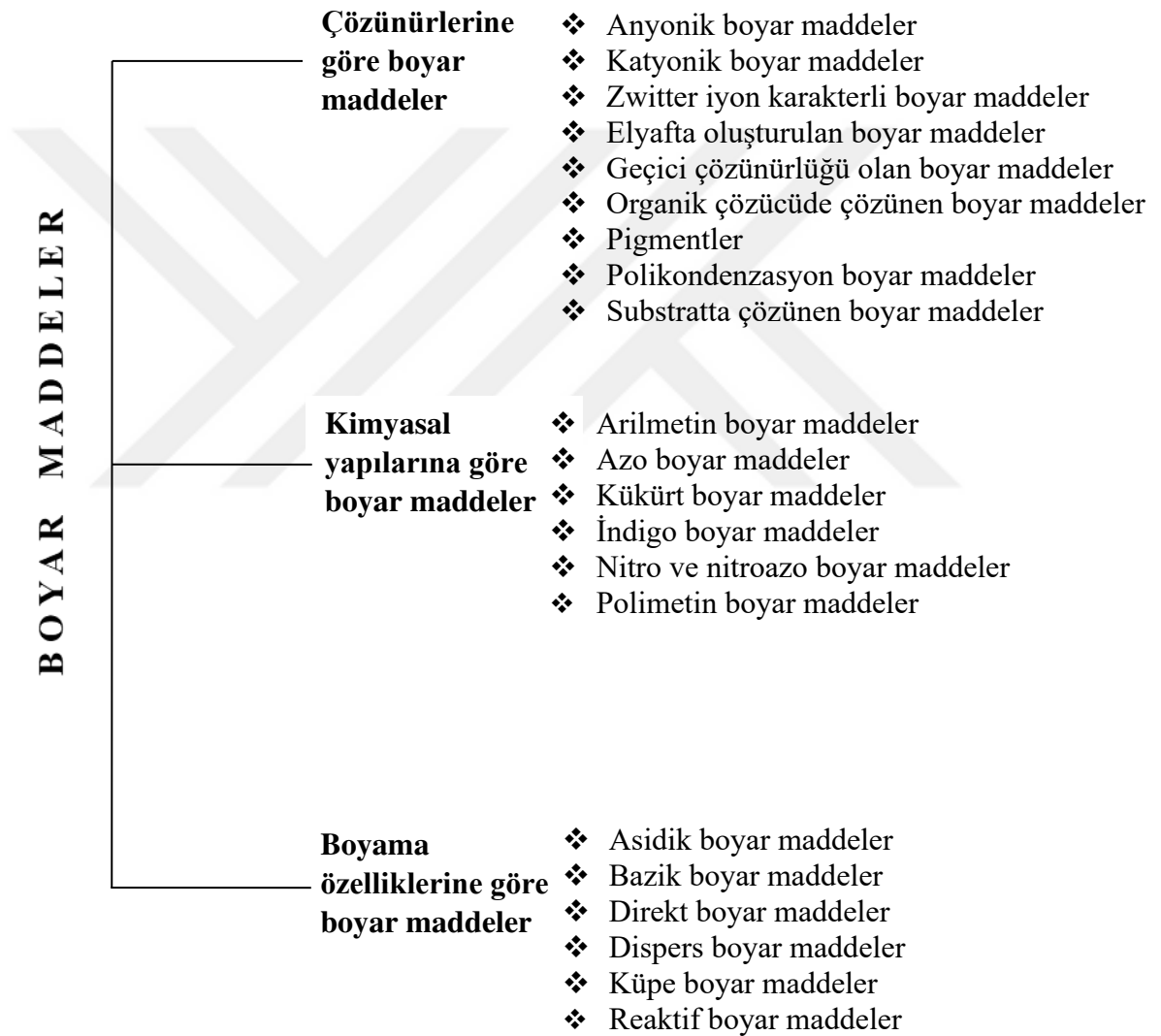
1.1. Boyar Maddeler

Boya, bir malzemenin renklendirilmesinde ve dış etkenlerden korunması amaçlı kullanılan yüzeyde fiziki olarak tutunan, kalıcı değişikliğe sebep olmayan ve kazınarak uzaklaştırılan maddeler olarak tanımlanır, boyama bu amaçla yapılan işlemler olarak ifade edilir. Boyar maddeler ise çeşitli malzemelerin (kumaş, ipek, elyaf, pamuk gibi) kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılan uygulandığı yüzey ile kimyasal bir etkileşime girerek yüzeyden yıkama, kazıma gibi işlemler ile uzaklaştırılamayan maddeler olarak tanımlanır (Müjdecı, 2019; Karadeniz, 2021). Boyar maddeler boyaya rengini veren ve kalıcılığı sağlayan kromofor grup ve boyayı bağlayan fonksiyonel gruplardan oluşur (Correia ve ark., 1994). Yapılarında kromofor (400-700 nm arasında ışığı adsorbe eden, boyanın renkli görünmesini sağlayan gruplar) ve oksokrom (boyar maddenin kimyasal yüzeye bağlanması ve farklı çözücülerle çözünmesini sağlayan renk tonu/şiddetini değiştiren gruplar) grupları bulundurulur ve genellikle boyar maddeler hidroksil (-OH), amino (-NH₂), sülfon (-SO₃H)

veya karboksil (-COOH) gruplar daha çok sayıda bulunur (Karanfil, 2021; Zollinger, 1991; Yagub ve ark., 2014).

1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklere göre boyar maddelerin sınıflandırılması Şekil 1.1’de sunulmuştur (Yagub ve ark., 2014).



Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

1.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünemeyen boyar maddeler olarak sınıflandırılırlar. Suda çözünen boyar maddelerin molekül yapısında en az bir tane tuz içeren yapı bulunmakta olup anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olarak ayrılırlar (Karadeniz, 2021). Negatif bir iyonla bağlı olan anyonik boyar maddeler yapılarında çoğunlukla sülfonik asit ve kısmi olarak karboksilik gruplarını ve onların tuzlarını bulundurlar. Katyonik boyar maddelerde taşıdıkları pozitif yük sayesinde renk oluşmakta olup yapılarında bulunan bazik grubun asitlerle reaksiyonu sonucunda tuz meydana gelerek suda çözünür hale gelirler. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler ise yapılarında hem asidik hem bazik gruplar bulundurlar.

Genellikle tekstil endüstrisinde kullanılan suda çözünmeyen boyar maddelerden organik çözücülerde çözünen boyar maddeler petrol ürünlerinin renklendirilmesinde, geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler elyaf renklendirilmesinde kullanılır. Pigmentlerin karboksilik ve sülfonik asit fonksiyonel grupları ile çözünmezlikleri sağlanır. Boya moleküllerinin sentetik elyaf üzerine dağılmasıyla substratta çözünen boyar maddeler, elyaf içerisinde farklı kimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlayan elyafta oluşturulan boyar maddeler, polyester, poliamid gibi elyafların üretildiği polimerlerin eldesinde polikondenzasyon boyar maddeler kullanılırlar (Kuvancı, 2021).

1.2.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerden azo boyar maddeler yapılarında azo grubunu ($N=N$) bulunduran sanayide farklı endüstrilerde kullanılan bir boyar maddedir. Sarı, kırmızı ve turuncu renkteki boyaların eldesinde $-OH$, $-NH$ veya $-SH$ grupları ile kovalent bağ oluştururlar. Nitro ve nitrozo boyar maddelerin yapılarında en az bir nitro grubu ve bir verici grubu bulunmaktadır. Polimetin boyar maddeler uzun konjuge zincire sahip bu boyar maddelerden en bilineni karotenlerdir. Arilmetin boyar maddelerin yapısında $-CH$ veya $-N$ grupları bulunmaktadır. Selülozik elyaflarda pamuğu renklendirmek için kükürt boyar maddeler kullanılır. Nadiren ipek ve kâğıdın boyanmasında ve bazı deri boyalarında da bu boyar maddeler kullanılması ile ucuz, yıkama ile renk solmasının olmaması ve kolay uygulanması nedeniyle bu boyar maddeler tercih edilir (Nguyen ve Juang, 2013). İki indoksil molekülü bulunan indigo boyar maddeler olup indigo boyası tekstil endüstrisinde kot

pantolon ve ceketlerin boyanmasında tıpta, yarı iletkenlerde ve kozmetikte de kullanılmaktadır (Gurses ve ark., 2016; Kavak, 2018).

1.2.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddelerden küpe boyar maddeler karbonil grubu içerir ve çözünür durumdayken elyafa çektirilirler ve oksidasyon ile çözünmez hale gelirler. Selülozik ve kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında küpe boyar maddeler kullanılırlar (Elbağlı, 2016). Sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içeren direkt boyar maddeler farklı endüstrilerde kullanılırlar (Karadeniz, 2021). Suda çözünen direkt boyaların lifteki kalıcılığı ve güçlü dayanımı molekül ağırlığının yüksek olmasından kaynaklıdır. Reaktif boyar maddeler tekstil endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılır ve azo, antrakinon, oksazin, formazan, ftalosiyenin ve bazik boyalar bazı reaktif boyalardır (Sansarcı, 2020). Canlı, parlak ve çeşitli renk tonlarına sahip olan bu boyar maddelerde reaktif grup kromofora -NH-, -CO- ve SO₂- grupları ile bağlanır (Pereira ve Alves, 2012). Başta polyester olmak üzere akrilik, asetat, selüloz, naylon liflerde dispers boyar maddeler kullanılır (Kuvancı, 2021). Asidik boyar maddeler yapılarında -SO₃H veya -COOH gruplarını bulunduran anyonik boyar maddelerdir, genellikle poliamit, yün, ipek, modifiye akrilik ve polipropilen elyafları gibi belirli elyaf tiplerini ile pamuk, polyester karışımlarının boyamasında kullanılırlar (Gurses ve ark., 2016; Ayad ve El-Nasr, 2012). En asidik boyalar sülfonik asit tuzlarıdır, azo, antrakinon, trifenilmetan, nitro gibi bağlı grupları da içerirler. Bazik boyar maddeler ise katyonik olup anyonik grup bulunduran kumaşlara bağlanırlar (Kavak, 2018). Bu boyalar suda çözünerek renkli katyonlar oluştururlar ve asidik veya direkt boyalar ile kullanılmazlar (Hunger, 2003).

1.3. Boyar Madde Kullanım Alanları

Bitkilerin kök, kabuk, tohum gibi kısımlarından doğal boyar maddeler, petrolden ve kömür katranından elde edilen hidrokarbon gruplardan ise sentetik boyar maddeler elde edilir (Kasiri ve Safapour, 2015). Teknoloji ve endüstrinin gelişmesiyle birlikte özellikle sentetik boyar maddeler kalıcılığı, kolay uygulanması, kolay eldesi gibi sebeplerden dolayı sanayide birçok endüstride tercih edilmektedir. Boyar maddeler başta tekstil olmak üzere kâğıt, plastik, sentetik lif üretimi makine, deri, lastik, kauçuk, ilaç, gıda, elektro kaplama,

kozmetik, inşaat, cam ve porselen, otomotiv, matbaacılık gibi endüstrinin farklı sektörlerinde kullanılmaktadır (Ghasemi ve ark., 2016).

1.4. Malahit Yeşili

Katyonik bir boya olan malahit yeşili trifenilmetan boyalardan olup parlak yeşil renge sahiptir. Bu boya anilin yeşili, elmas yeşili B, Victoria yeşili B olarak da bilinir. İlk kez 1877 yılında kimyager Otto Fischer tarafından sentezlenen bu boya 1878 yılında Oskar Doebner tarafından Fischer'den bağımsız olarak aynı boyayı sentezlemiştir. Moleküler formülü $C_{23}H_{25}N_2$ ve molekül ağırlığı 329.46 g/mol'dür. Malahit yeşili boyası suda çözündüğünde, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir ve ayrıca bakteriyolojide boyar madde olarak da kullanılır. Yapılan çalışmalarda malahit yeşilinin kanserojen ve toksik etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. pH indikatörü olarak kullanılan bu boya ipek, deri ve kağıt sanayisinde genellikle kullanılır. Hücrelerin ve kültür örneklerinin mikroskopik analizinde, bakterilerin tayininde ve *Saprolegria* adı verilen bir mantar hastalığını önlemesi nedeniyle balık yumurtalarında kullanılır (URL-1, 2024).

1.5. Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Tekstil, boya, kâğıt, otomotiv, ilaç, gıda ve kozmetik gibi birçok endüstriyel tesislerin atık sularında boyar maddeler, inorganik ve organikler maddeler içermektedir. Bu tesislerde gerekli filtrasyon işlemlerinin yapılmaması nedeniyle doğaya salınan atık sular büyük bir çevresel kirliliğe sebep olmaktadır. Özellikle doğaya salınan bu atık sular yeraltı su sistemlerine, baraj, nehir ve göl sularına, toprağa ve çeşitli bitki örtülerine karışmakta ve temiz içme suyu kaynaklarını da kirletmektedir. Çevresel yıkıma neden olan atık sular doğal kaynaklarının kirletilmesi ile suların salındığı bölgede yaşayan canlı hayatına da büyük zarar vermektedir. Kirlilik sonucunda bölgede yaşayan insanlarda kanser, mutasyon ve çeşitli cilt hastalıkları, yine hayvanlarda hastalık ve ölümler, ağaç ve bitki örtüsünde yok oluşlar görülebilmektedir. Canlı/cansız hayatın sürdürülebilmesi, ekolojik dengenin bozulmaması, çevresel yıkımların ve kirliliğin önlenmesi için mutlaka atık sular endüstriyel tesislerden arıtılmalıdır. Atık suların arıtılmasında genellikle kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon kullanıldığı kimyasal yöntemler, aerobik ve anaerobik

yöntemlerin kullanıldığı biyolojik yöntemler ve membran prosesi, fiziksel yöntemler kullanılır (Elbağı, 2016; Kavak, 2018; Şeker, 2023).

1.5.1. Kimyasal yöntemler

1.5.1.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Ağır metalleri içeren atık sulardan kimyasal çöktürme işlemi ile kirleticiler uzaklaştırılır. Bunun için çözünmeyen çökeltiler oluşturulur. Bu yöntemde giderimi etkileyecek faktörlerden pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametreler incelenir ve en iyi giderimi sağlayacak şartlar belirlenir (Gunatilake, 2015).

1.5.1.2. Kimyasal oksidasyon yöntemi

Kimyasal oksidasyon yönteminde ozon, klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanılmakta olup kimyasal türler arasında elektron transferin gerçekleşmesi ile boya molekülündeki aromatik halkanın kırılarak renk giderimi gerçekleşir. Kimyasal çöktürme yönteminde olduğu gibi pH, sıcaklık, reaktantlar ve konsantrasyon gibi farklı parametreler optimize edilerek ideal giderim şartları araştırılır. Tat-koku, amonyak ve demir gideriminde oksidasyon işlemi kullanılır (Şeker, 2023).

1.5.1.3. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yöntemi

Atık sularda bulunan çözünmüş maddeler ve kolloidler uzaklaştırılmasında FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 gibi kimyasal maddeler kullanılarak koagülasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu kimyasal maddeler partiküller arasındaki itici kuvvetleri azaltarak bir araya gelmelerini sağlarlar. Suda çözünür yüksek molekül ağırlığa sahip organik polimerler ile tanecikler bir araya getirilerek de flokülasyon işlemi gerçekleştirilir. Süzdürme, filtrasyon veya yüzdürme yöntemiyle flokülasyon sonrası parçacıklar ortamdan uzaklaştırılır.

1.5.2. Biyolojik yöntemler

1.5.2.1. Aerobik yöntem

Mikroorganizmalar tarafından bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler atık suda çözünür halde bulunmasından dolayı indirgenemezler. Bakteri üzerine bir kısmı adsorbe edilerek boya giderimi sağlandığı gibi elektrofilik azo bağının ortamda kırılması ile de renk giderimi sağlanır (Elbağlı, 2016).

1.5.2.2. Anaerobik yöntem

Aerobik yöntemle giderilemeyen suda çözünür azo boyar maddelerin giderilmesinde anaerobik yöntemler kullanılır. Anaerobik mikroorganizmalar ile organik maddeler ortamdan hidrolize edilerek CH_4 ve CO_2 dönüştürülerek ortamdan giderilirler (Elbağlı, 2016).

1.5.3. Fiziksel yöntemler

1.5.3.1. Membran prosesi

Membran prosesi ile endüstriyel atık sularda boyar maddeler ve inorganik kimyasal atıkların giderilmesinde genellikle kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntem ile atık sularda filtrasyonun sağlanabilmesi için farklı filtrasyon yöntemleri kullanılmakta olup genellikle ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz yöntemleri kullanılır. Bu yöntem sıcaklığa, kimyasal ortama ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması nedeniyle avantajlıdır. Ancak yüksek maliyet, membran tıkanması ve sık membran değişimi dezavantajları da bulunur (Şeker 2023; Gunatilake, 2015).

1.5.3.2. Koagülasyon

Demir, alüminyum ve kalsiyum tuzları ile renk giderimleri bu yöntemde gerçekleştirilir. Demir ile koordine olabilen asidik fonksiyonel gruplar hidrofobik kompleksler oluşturur ve renk giderimi sağlanır. Koagülant miktarı boyanın sınıfına,

konsantrasyonuna ve diğer proseslerin varlığına bağlı olarak değişir. Bazı boyalar (asidik, direkt, reaktif boyalar gibi) koagüle olur ve çökmezler, sülfür ve disperse boyalar ise koagüle olarak çökerler (Şeker, 2023).

1.5.3.3. İyon değişimi

Katyon, anyon ve amfoterik iyon değiştiriciler ile endüstriyel atık sular iyon değiştirici reçinelerden geçirilir ve anyonik ve katyonik boyaların uzaklaştırılması sağlanır. Suda çözünmeyen iyon değiştiriciler sentetik ve organik iyon değiştirme reçineleridir (Dizge ve ark., 2009; Homagai ve ark., 2022). İyon değişimi yönteminin çözünbilir boyaların giderimi, adsorbent kaybı olmaması ve çözücünün iyileştirilebilmesi gibi avantajları bulunur, ancak yüksek maliyet dezavantajı da bulunur.

1.5.3.4. Adsorpsiyon

Adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde kimyasal maddelerin tutunarak ayrılması işlemidir. Adsorpsiyon yöntemi boya, metal, organik madde, ilaç giderimi gibi çeşitli kimyasalların giderimlerinde kullanılmaktadır (Shaikh ve ark., 2022; Tewari ve ark., 2018; Homagai ve ark., 2022; Seker ve Ayhan, 2023; Singh ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2021; Babeker ve Chen, 2021; Yang ve ark., 2016; Liu ve ark., 2019).

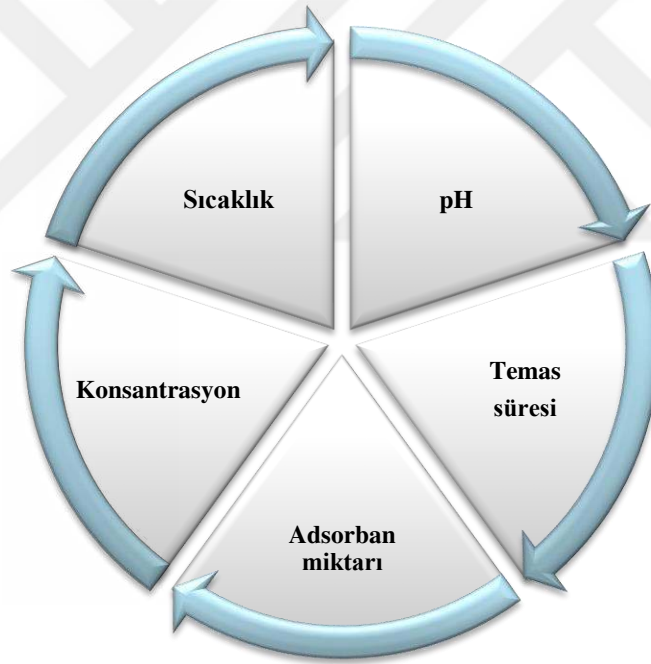
1.6. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon işleminde gaz veya çözeltilerde bulunan molekül, atom ve iyonlar katı bir maddenin yüzeyinde tutulur. Çözelti içerisinde çözülmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey fazında gerçekleşen yüzeyde tutunma işlemi olarak da adsorpsiyon tanımlanabilir. Bu işlem, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında oluşmaktadır. Katı adsorbent (adsorban) çözeltilerdeki iyonik bileşikler, adsorplanan madde (adsorbat) ise katı yüzeyinde tutunan maddedir. Adsorpsiyon işlemi adsorban ve malzeme arasındaki etkileşimlerin türüne bağlı olarak kimyasal (tersinmez, tek tabakalı) veya fiziksel (tek ya da çok tabakalı) olarak gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı olur ve kuvvetli kimyasal bağlar oluşur, fiziksel adsorpsiyonda ise adsorban ve adsorbent

molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Adsorpsiyon işlemi sırasında kimyasal veya iyonik bağlar oluşabilir, ayrıca Van der Waals veya elektrostatik etkileşimler de oluşabilir.

1.6.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işlemi adsorbent ve adsorbat moleküllerinin yapısı ve özelliği, adsorbent dozu, partikül boyutu gibi parametrelerin etkilemesiyle birlikte çözelti ortamının pH'sı, sıcaklığı, konsantrasyonu ve temas süresi adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerdir (Elmoubarki ve ark., 2015, Chen ve ark., 2011, Anirudhan ve Ramachandran, 2007). Genellikle adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, adsorban miktarı, konsantrasyon ve sıcaklık parametreleri araştırılır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

1.6.1.1. pH

Adsorbanın yüzey yükünün dağılımı pH'ı değiştirebilir. Kirlenici çözeltinin pH'sı adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorbanların yüzey yükünü önemli ölçüde etkiler (Jioui ve ark., 2023). Adsorpsiyon ortamında bulunan H^+ (asidik) ve OH^- iyonlarının kuvvetli bir

şekilde adsorbent yüzeyine tutunurlar ve diğer adsorbent moleküllerin adsorplanmasını etkilerler (Balcı, 2018). Çözelti pH'ına bağlı olan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi düşük pH değerlerinde anyonik boya giderme miktarında artışa yüksek pH değerlerinde ise azalışa neden olur (Kavak, 2018).

1.6.1.2. Temas süresi

Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim farklı temas sürelerinde değişkenlik gösterir. Adsorpsiyon işleminde adsorbansın aktif bölgesi ile adsorplanan maddenin bu bölgede doyumluğa ulaşana kadar karıştırma işlemine devam edilir, belli bir temas süresinden sonra ise adsorpsiyon sabitlenir (Sarojini ve ark., 2022).

1.6.1.3. Adsorban miktarı

Boya giderim verimini adsorban miktarı önemli ölçüde etkiler. Adsorban miktarındaki artışla birlikte boya giderim verimi artar ve dengeye ulaşana kadar boya giderimi devam eder. Bu durum artan adsorban miktarına, adsorpsiyon alanı ve temas için daha fazla yüzey alanının mevcudiyetine atfedilebilir (Jioui ve ark., 2023).

1.6.1.4. Konsantrasyon

Boya giderim verimi başlangıç konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artar, ancak boya adsorpsiyonunda etkili olan adsorbandaki aktif bölgelerin doyumluğa ulaşmasıyla adsorpsiyon giderimleri azalır (Jioui ve ark., 2023).

1.6.1.5. Sıcaklık

Çözelti ortamının sıcaklığına bağlı olarak adsorpsiyon işlemi ekzotermik veya endotermik olarak gerçekleşebilir. İzoterm, kinetik, termodinamik gibi çalışmalar farklı sıcaklıklarda uygulanan adsorpsiyon işlemi ile belirlenir (Kavak, 2018).

1.6.2. Adsorban özellikleri

Adsorbanların geniş yüzey alanına, farklı fonksiyonel grupların olmasına, suda çözünmemesi gibi temel özelliklere sahip olması istenir. Doğal ve yapay (sentetik) olmak üzere farklı adsorbanlar boya, metal, ilaç gibi kirliliğe neden olan farklı maddelerin gideriminde kullanılır. Yapay adsorbanlar farklı kimyasal işlemler sonucunda elde edilen ve adsorpsiyon işlemi için fonksiyonel gruplar ile aktif bölgelerin oluşturulduğu adsorbanlardır. Bu adsorbanların tekrar kullanılabilirliğinin azlığı, maliyetinin yüksek, zor üretimi ve çevreye zararlı olduğu bilinmektedir. Son yıllarda belirtilen nedenlerden dolayı yapay adsorbanlar yerine doğal adsorbanlar tercih edilmektedir. Doğal adsorbanların toksik etkisinin olmaması, çevreye zarar vermemesi, kolay bulunabilir, düşük maliyetli ve tekrar kullanılabilir özellikte olduğu bilinir. Genellikle kitosan, aljinat, zeolit, kil ve perlit gibi doğal adsorbanlar ile son yıllarda yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Ayhan, 2024; Li ve ark., 2021; Su ve ark., 2020; Zhao ve Li, 2022; Munagapati ve ark., 2023; Li ve Yin, 2021; Li ve Chen, 2022; Imessaoudene ve ark., 2023; Li ve Yin, 2020; Seker ve Ayhan, 2023; Padmanaban ve ark., 2021; Akha ve ark., 2022).

1.6.2.1. Aljinat

Doğal bir adsorban olan aljinat, aljinik asitin bir tuzudur, kahverengi alglerden elde edilen, yenilenebilir, hidrofilik bir polisakkarittir. Aljinatın biyoyumlu, kolay bulunabilir ve toksik olmadığı bilinir. Jel ve film halleri stabilize edici ve su tutan ajanlar olarak farklı endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılan aljinat, son yıllarda çok değerlikli katyonlar ile reaksiyona girmesi ile elde edilen adsorbanlar boya, metal, ilaç gibi kirliliğe neden olan maddelerin gideriminde kullanılmaktadır (Elgarahy ve ark., 2020; Fadillah ve ark., 2019; Inal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020). Son yıllarda 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 biyopolimerlerin atık sulardaki boyaların, florür iyonlarının, fosfatların gideriminde kullanıldığı rapor edilmiştir (Ayhan, 2024; Feng ve ark., 2022; Li ve Yin, 2021; Kosari ve Sepehrian, 2017; Wei ve ark., 2022; Huo ve ark., 2011; Yang ve ark., 2016; Li ve Yin, 2020; Seker ve Ayhan, 2023; Li ve Chen, 2022). Ayrıca, bu biyopolimerler manyetik demir oksit partikülleri eşliğinde nadir toprak elementleri ile hazırlanan aljinat

bazlı biyopolimerlerin farklı boyaların gideriminde etkili olduğu rapor edilmiştir (Li and Chen, 2021; Ayhan, 2024; Seker ve Ayhan, 2023).

1.7. Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri periyodik cetvelde lantanitler ve lantanitlere benzer kimyasal özellik gösteren skandiyum (Sc) itriyum (Y) elementlerini de içeren on yedi elementten (lantan (La), seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tu), iterbiyum (Yb), lütesyum (Lu), skandiyum (Sc), itriyum (Y)) oluşur. Bu elementler iç geçiş elementleri olarak da bilinir ve periyodik cetvelin f bloğunda yer alırlar. 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. Nadir toprak elementleri elektronik konfigürasyonları nedeniyle oldukça reaktif olup bu elementler ve bileşiklerinin çoğu, metal olmayan elementler ile kolaylıkla reaksiyona girerler. Ayrıca, çeşitli inorganik ve organik ligandlarla iyonik NTE-ligand kompleksleri oluştururlar (Gwenzi, 2018). Doğada düşük konsantrasyonda bulunan NTE'ler 160'tan fazla mineralde bulunur, ancak bunların sadece 13 işlenebilir ve NTE üretiminin %95'i bastnasit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlandığı bilinmektedir (Teixeira ve ark., 2020). Bu minerallerden, bastnasit minerali %72 oranında nadir toprak oksiti, monazit mineralinin %60-70 oranında NTE, ksenotim minerali %53-65 oranında NTE içermektedir. Bu mineral yatakları Çin, Amerika Birleşik Devletleri, Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, Brezilya, Malezya, Endonezya, Tayland'da bulunmaktadır. Ancak Çin en büyük nadir toprak elementi yatakları içerir.

1.7.1. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları

Nadir toprak elementleri farklı endüstrilerde kullanım alanına sahiptir. Bu elementler;

- ✓ Savunma sanayi,
- ✓ Cam cilalama ve cama renk verme,
- ✓ Petrol rafinasyonunda,

- ✓ Otomotiv katalitik konvertörlerinde,
- ✓ Mıknatıs üretimi,
- ✓ Hibrid araçlar,
- ✓ Rüzgâr türbinleri,
- ✓ Cep telefonu,
- ✓ Elektronik devreler,
- ✓ Güneş enerjisi panelleri gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

Son yıllarda rapor edilen yeni çalışmalarda nadir toprak elementi katkılandırılmış doğal adsorbanların eldesi ve bunların farklı kirleticilerde kullanımı, nanopartiküllerin eldesi, çeşitli devrelerde kullanılmak üzere NTE katkılı polimer matriksli kompozit malzemelerin eldesi, yara örtü malzemeleri gibi farklı çalışmalarda bu elementin kullanımı bildirilmiştir (Ayhan, 2024; Kaygusuz ve ark., 2017; Feng ve ark., 2022; Li ve Yin, 2021; Kaygusuz ve Erim, 2020; Kosari ve Sepehrian, 2017; Wei ve ark., 2022; Boukhari ve ark., 2017; Huo ve ark., 2011; Yang ve ark., 2016; Li ve Yin, 2020; Torgut ve ark., 2013; Çetinkaya, 2024; Kaygusuz ve ark., 2014; Seker ve Ayhan, 2023; Li ve Chen, 2022).

1.7.2. Seryum

Atom numarası 58, kütle numarası 140.116 g/mol olan seryum elementinin simgesi Ce olup lantanit serisinde yer alan nadir toprak elementlerinden biridir. Bu elementin erime noktası 795 °C, yoğunluğu 6.770 g/cm³ ve elektronik yapısı [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s²'dir. Seryum elementi 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 halinde kullanılmaktadır. Seryum ve seryum içeren karışık oksitler, iyi bilinen oksijen depolama kapasiteleri nedeniyle otomotivde ve üç yollu katalizörlerde kullanılırlar (Mullins, 2015). Bunlar dışında literatürde rapor edilen bazı çalışmalarda seryum elementinin yara örtü malzemesi, polimer matriksli kompozit malzeme, nanopartikül, seryum katkılı adsorbanlar çalışmalarında kullanımı da rapor edilmiştir (Kaygusuz ve Erim, 2020; Kaygusuz ve ark., 2017; Wei ve ark., 2022; Yang ve ark., 2016; İncesu, 2024).

1.8. Literatürde Manyetik Özellikli ve Aljinat İçerikli Adsorbanlar ile Malahit Yeşilinin Giderimi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Tez çalışmasında seryum temelli manyetik partiküller kullanılarak malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerden giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yürütülen tez çalışmasında kullanılan adsorban manyetik özellikli ve aljinat içeriklidir. Malahit yeşili boya ile ilgili literatür çalışması değerlendirmesi manyetik özellikli ve aljinat içerikli adsorbanlar dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Literatür taramasında her iki özelliği taşıyan adsorbanlar ile malahit yeşili boyanın giderimi ile ilgili sınırlı çalışma olduğu belirlenmiş olup seryum temelli manyetik partiküller ile bu boyanın giderimi ile ilgili çalışma mevcut değildir. Literatürde manyetik özellikli ve aljinat içerikli adsorbanlar ile malahit yeşili giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenecek olursa;

Soni ve ark. (2014), nano-demir oksit yüklü aljinat mikroküreler ile malahit yeşilinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. pH 7-8’de %93.9 ile maksimum boya giderimi elde etmişler ve Freundlich izotermin adsorpsiyon dengesine uygun olduğunu belirlemişlerdir. Nano-demir oksit yüklü aljinat mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi 2.298 mg/g olarak hesaplanmıştır (Soni ve ark., 2014)

Mallakpour ve ark. (2022), aljinat/sitrik asit-talaş/Fe₃O₄ nanokompozit boncuklar ile sulu çözeltilerden malahit yeşilinin giderimini araştırmışlar ve %90-95 oranında giderim verimi elde etmişlerdir. Kinetik sonuçların sözde birinci derece kinetik modele uygun olduğu ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyumlu olduğu belirlenmiştir. Aljinat/sitrik asit-talaş/Fe₃O₄ nanokompozit boncukların adsorpsiyon kapasitesi 6.23 mg/g olarak hesaplanmıştır (Mallakpour ve ark., 2022).

Parlayıcı ve Pehlivan (2023), meşe palamudu kapları (*Quercus coccifera* L.) ile manyetik aljinat-biyokömür elde etmişler ve metilen mavisi ve malahit yeşili boyalarının sulu çözeltiden giderimini araştırmışlardır. Malahit yeşilinin optimum adsorpsiyonu doğal çözelti pH’ında 120 dk temas süresi ile 3 g/L adsorban dozajında olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu ve manyetik aljinat-biyokömürlerin malahit yeşili giderimi için 22.88 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin sözde ikinci derece kinetik modele uygun olduğu ve termodinamik çalışmalara göre endotermik ve kendiliğinden oluştuğu tespit edilmiştir (Parlayıcı ve Pehlivan, 2023).

Metin ve ark. (2020), iyonik çapraz bağlı sodyum aljinat ve polianetosülfonik asit bazlı manyetik jel boncuklar ile metilen mavisi ve malahit yeşilinin sulu çözeltilerden giderimini incelemişlerdir. Bu manyetik boncuklar ile malahit yeşilinin giderimi için adsorpsiyon kapasitesi 164 mg/g olarak hesaplanmıştır. Regenerasyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları ile ilk giderimde %90 giderim ile başarılı bir şekilde desorpsiyonun gerçekleştiği ve manyetik jel boncuklarının yüksek asidik koşullarda 10 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra şekillerini koruduğunu tespit etmişlerdir (Metin ve ark., 2020).

Parlayıcı (2019), aljinat kaplı perlit boncuklar ile metilen mavisi, malahit yeşili ve metil menekşenin sulu çözeltilerden giderimini incelemiş ve kinetik, termodinamik ve denge çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Bu kapsamda, farklı adsorpsiyon parametreleri araştırılmış, adsorpsiyon işleminin aljinat kaplı perlit boncuklar ile 60 dk'da dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modele uygun olduğu ve aljinat kaplı perlit boncuklar ile malahit yeşilinin giderimi için adsorpsiyon kapasitesi 74.6 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin sözde ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir (Parlayıcı, 2019).

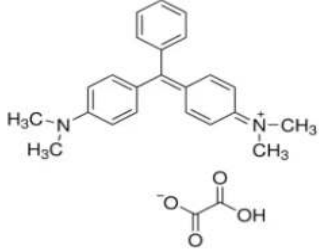
Mohammadi ve ark. (2014), yeni süper paramanyetik sodyum aljinat kaplı Fe_3O_4 nanopartikülleri ile malahit yeşili boyanın giderimini incelemişlerdir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre adsorpsiyon izotermine Langmuir modele uyumlu olduğu, adsorpsiyon kinetiğinin sözde birinci derece kinetik modele uyumlu olduğu ve süper paramanyetik sodyum aljinat kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerinin 47.84 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir (Mohammadi ve ark., 2014).

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerden giderim çalışmalarında Shimadzu 1800 Model Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) cihazı kullanıldı ve ölçümler 595 nm’de gerçekleştirildi. Malahit yeşili boyanın moleküler formülü $C_{23}H_{25}N_2$ ve molekül ağırlığı 463.50 g/mol’dür. Tablo 2.1’de malahit yeşilinin kimyasal özellikleri ve ölçüm şartları sunuldu. Deneysel çalışmada 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. Malahit yeşili boyanın kimyasal özellikleri

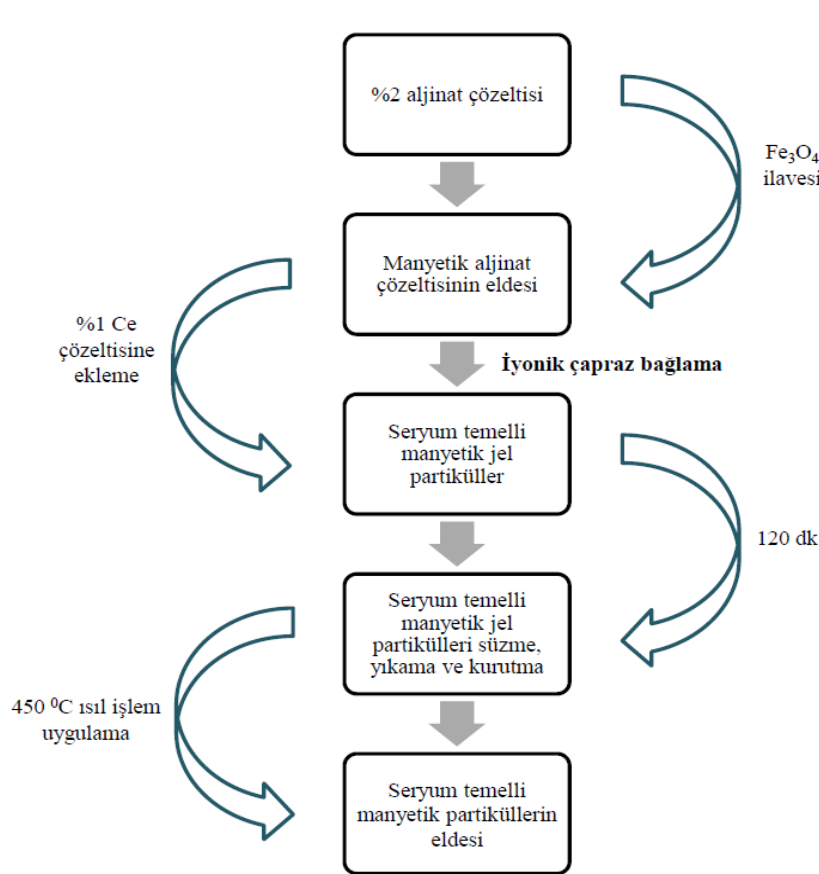
Boya	Molekül Yapısı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı, MA (g/mol)	Dalgaboyu, λ_{max} (nm)
Malahit yeşili		$C_{23}H_{25}N_2$	463.50	595

2.2. Malahit Yeşili Boyanın Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

1000 ppm’lik malahit yeşili (Carlo Erba) standart stok çözeltisini hazırlamak için 0.25 g malahit yeşili boya tartıldı ve son hacim saf su ile 250 mL’ye tamamlandı. Stok çözeltide gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözeltiler hazırlandı (0.1-7.5 mg/L) ve bu çözeltiler kalibrasyon grafiği için kullanıldı.

2.3. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Hazırlanması

Seryum temelli manyetik partiküller literatürde daha önce sunulan çalışmamızda minör değişiklikler yapılarak hazırlandı (Ayhan, 2024). Bu amaçla literatürde rapor edilen çalışmada elde edilen manyetik demir oksit (Fe_3O_4) parçacıkları kullanıldı. Seryum temelli manyetik partikülleri elde etmek için Fe_3O_4 parçacıkları %2 (w/v) aljinat çözeltisine eklendi ve 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan homojen çözelti bir şırınga kullanılarak %1 Ce (w/v) çözeltisine damla damla eklendi ve iyonik çapraz bağlama gerçekleştirildi. Elde edilen seryum temelli manyetik partiküller 120 dk süreyle karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra seryum temelli manyetik partiküller süzüldü, saf su ile yıkandı ve etüve kurutmaya bırakıldı. Seryum temelli manyetik partiküller malahit yeşili boyanın gideriminde kullanmak için 450 °C'de ısıtılma işlemi tabi tutuldu. Deneysel işlem basamakları halinde Şekil 2.1'de ve elde edilen seryum temelli manyetik partiküllerin görüntüsü Resim 2.1'de sunuldu.



Şekil 2.1. Seryum temelli manyetik partiküllerin hazırlanması



Resim 2.1. Seryum temelli manyetik partiküllerin görüntüsü

2.4. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Karakterizasyonu

Seryum temelli manyetik partiküllerin karakterizasyonu için fourier transform kızılötesi spektrofotometre cihazı (FTIR, JASCO 6700, Japonya) kullanıldı, FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Morfolojik yapısı ve element dağılımları taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi (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

Malahit yeşili boyanın adsorpsiyon çalışmasında, pH 3-11, temas süresi (t) 20-120 dk, seryum temelli manyetik partiküllerin miktarı (m) 5-25 mg, malahit yeşili konsantrasyonu (C_0) 5-40 mg/L ve sıcaklık (T) 298-318 K olmak üzere 10 mL'lik boya çözeltileri ile adsorpsiyon parametreleri incelendi ve ideal adsorpsiyon parametreleri belirlendi. pH, 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. Boya giderim verimleri (%R) dikkate alınarak ideal adsorpsiyon parametreleri belirlendi. Eşitlik 2.1 kullanılarak boya giderim verimleri, Eşitlik 2.2 kullanılarak denge anında adsorplanan boya miktarları (q_e) hesaplandı.

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

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

C_0 : Başlangıç anındaki malahit yeşili konsantrasyonu, mg/L

C_e : Denge anındaki malahit yeşili konsantrasyonu, mg/L

q_e : Denge anında adsorplanmış malahit yeşili miktarı, mg/g

m : Adsorban miktarı, g

V : Çözelti hacmi, L

2.6. İzotermilerin Oluşturulması

İdeal sıcaklık değeri ve adsorpsiyon şartlarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulandı ve adsorpsiyon dengesini tanımlayan ideal izoterm modeli belirlendi.

2.7. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modeller malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküllerin adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi için uygulandı ve kinetik parametrelerin tespiti modellerin uygunluğu ile belirlendi.

2.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri, seryum temelli manyetik partiküllerin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için aynı seryum temelli manyetik partiküller kullanılarak aynı konsantrasyonda farklı malahit yeşili boya çözeltilerinin giderimi için 12 kez tekrarlandı. 5 mL etanol/asetik asit çözeltisi kullanılarak her bir döngüde desorpsiyon işlemi gerçekleştirildi.

2.9. Farklı Su Örneklerine Uygulama

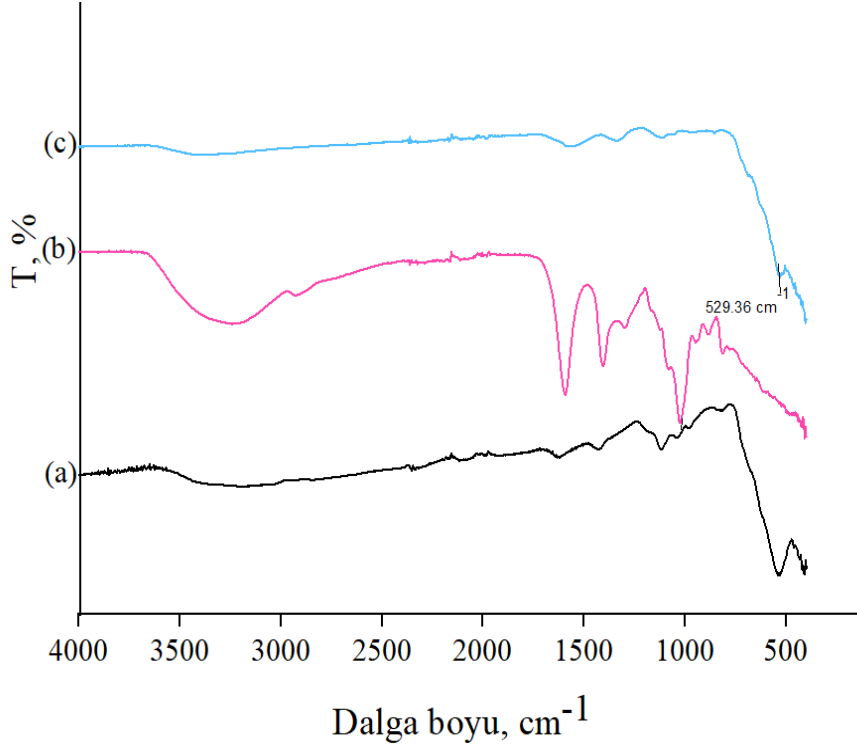
Tunceli ilinden toplanan musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu ekleme-geri kazanım çalışmaları yapılarak kullanılan yöntemin doğruluğu test edildi. Malahit yeşili boyanın değışen konsantrasyonları farklı su numunelerine eklendi, belirlenen ideal deneysel şartlar dikkate alınarak adsorpsiyon çalışması uygulandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Malahit yeşili boyanın adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden giderimi seryum temelli manyetik partiküller kullanılarak gerçekleştirildi. pH, temas süresi, seryum temelli manyetik partiküllerin miktarı, malahit yeşili konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri araştırıldı ve ideal adsorpsiyon parametreleri belirlendi. Karakterizasyon ve morfolojik çalışmalar FTIR, SEM-EDS ve TGA cihazları ile yapıldı.

3.1. FTIR Analizleri

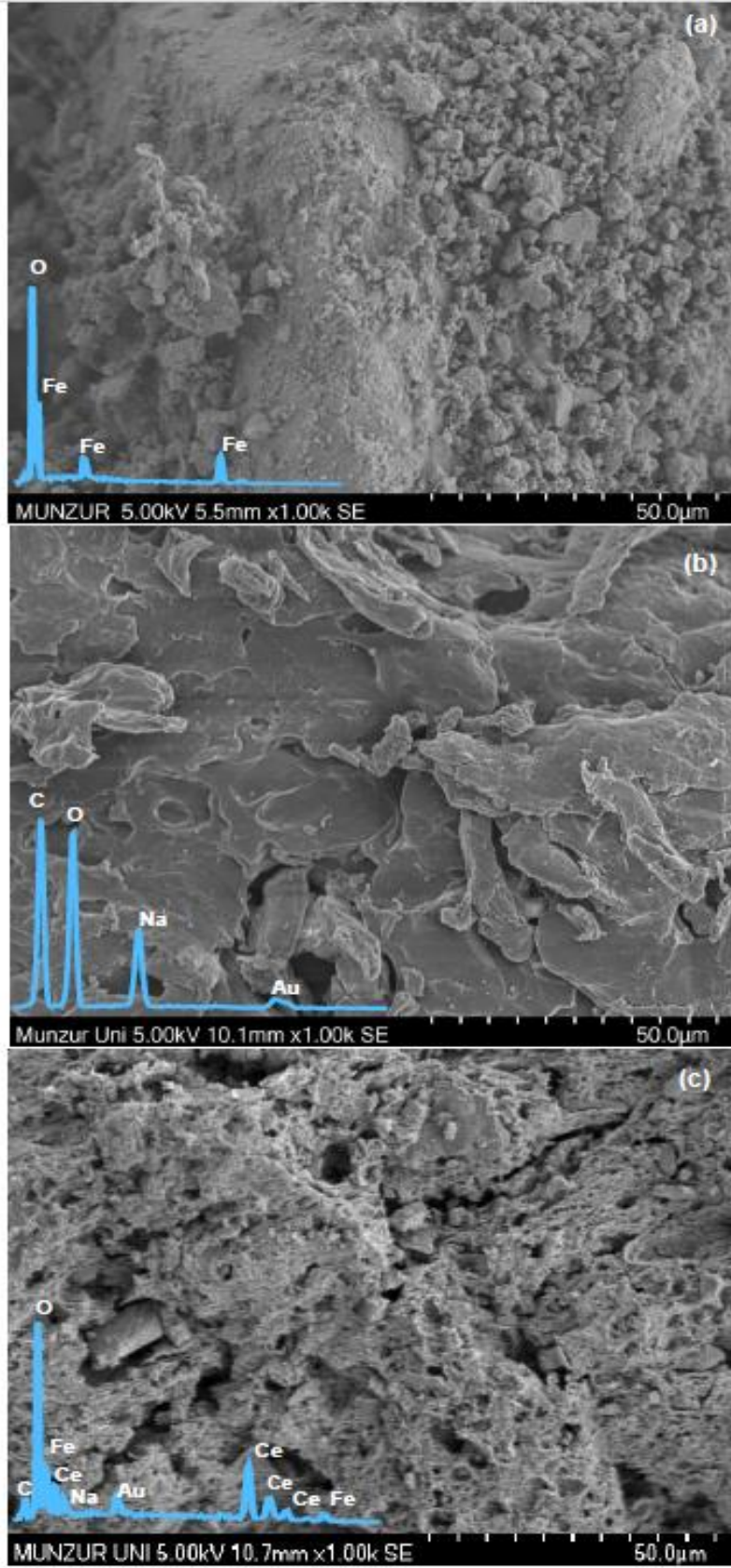
Manyetik Fe₃O₄ parçacıkları, aljinat ve seryum temelli manyetik partiküllerin FTIR spektrumları Şekil 3.1'de sunuldu. Literatürde rapor edilen çalışmamızda olduğu gibi Fe₃O₄ parçacıkları ve aljinat için benzer spektrumlar elde edildi (Ayhan, 2024). Fe-O piklerinin varlığı 539 cm⁻¹ civarında görülmektedir (Şekil 3.1 (a)). Yine aljinat için 3230 cm⁻¹ (-OH gerilme titreşimi), 2917 cm⁻¹ (-CH gerilme titreşimi), 1585 ve 1406 (-C=O ve -COO'nun asimetric ve simetric gerilim pikleri), 1023 cm⁻¹ (-COC gerilme titreşimleri) noktalarındaki emilim bantları önceki çalışmamızda olduğu gibi gözlemlendi (Ayhan, 2024). Şekil 3.1 (c)'de seryum temelli manyetik partiküller için sunulan FTIR spektrumu incelendiğinde, 529.36 cm⁻¹ civarında oluşan tepe, demir oksit bağının seryum-aljinat ile etkileşime girdiği yerdeki gerilme titreşimini gösterdi (Li and Chen, 2021).



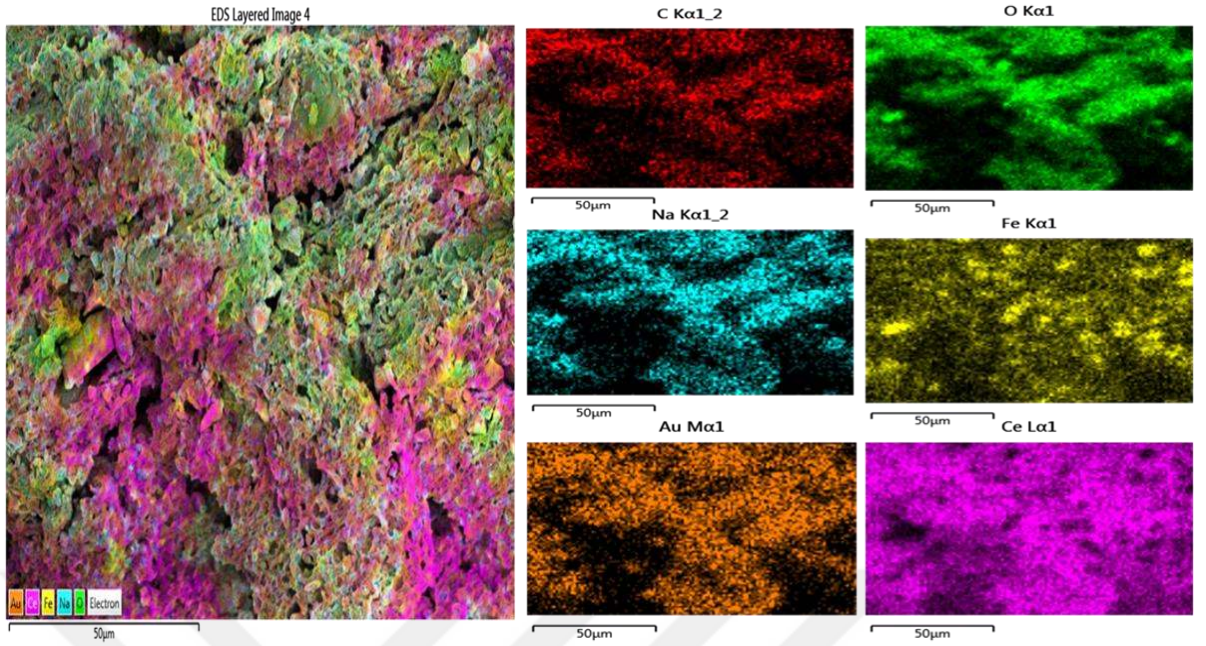
Şekil 3.1. (a) Manyetik Fe_3O_4 parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin FTIR spektrumları

3.2. SEM-EDX Analizleri

Şekil 3.2’de manyetik Fe_3O_4 parçacıkları, aljinat ve seryum temelli manyetik partiküllerin SEM ile görüntülenen farklı boyutlardaki yüzey morfolojisine ait görüntüler verildi. Görüntüler incelendiğinde seryum temelli manyetik partiküllerin derin oluklara ve pürüzlü yüzeylere sahip olduğu ve bu özelliklere sahip bu partiküller boya adsorpsiyonu için uygun olduğu tespit edildi. Şekil 3.2 (a) ve 3 (b)’de manyetik Fe_3O_4 parçacıkları ve aljinat için analiz sonuçları sunuldu (Ayhan, 2024). Seryum temelli manyetik partiküllerin element ağırlık oranları Şekil 3.2 (c)’de verilmiş olup element oranları C için %2.7, O için %16.7, Na için %1.2, Fe için %11.4, Au için %6.0 ve Ce için %62.1’dir. Şekil 3.3 seryum temelli manyetik partiküllerin elementlerinin dağılımlarını gösteren haritalama görüntüleri sunuldu.



Şekil 3.2. (a) Manyetik Fe_3O_4 parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları



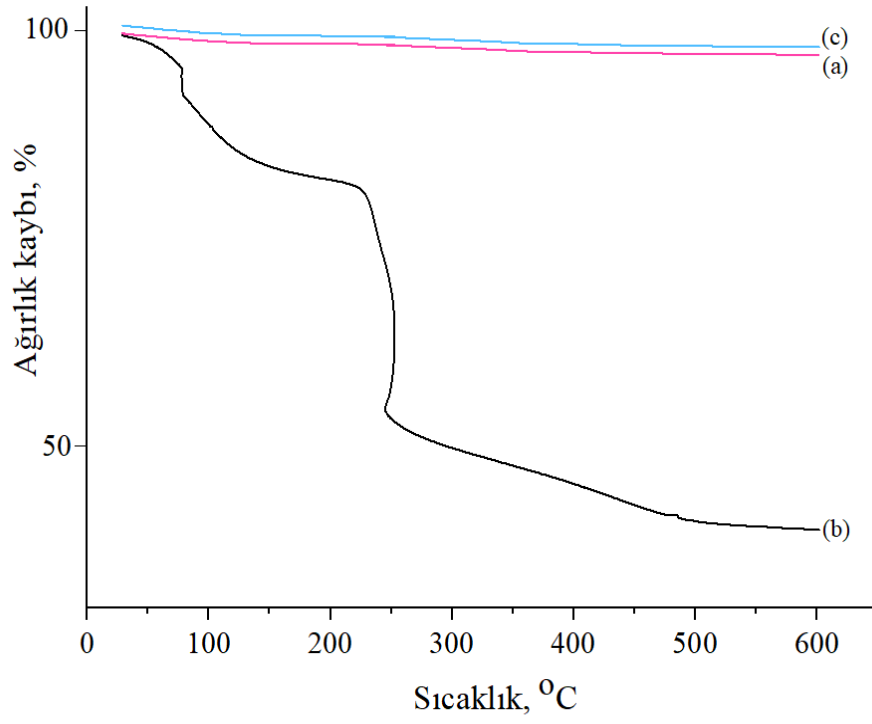
Şekil 3.3. Seryum temelli manyetik partiküllerin EDS haritalama görüntüleri

3.3. TGA Analizleri

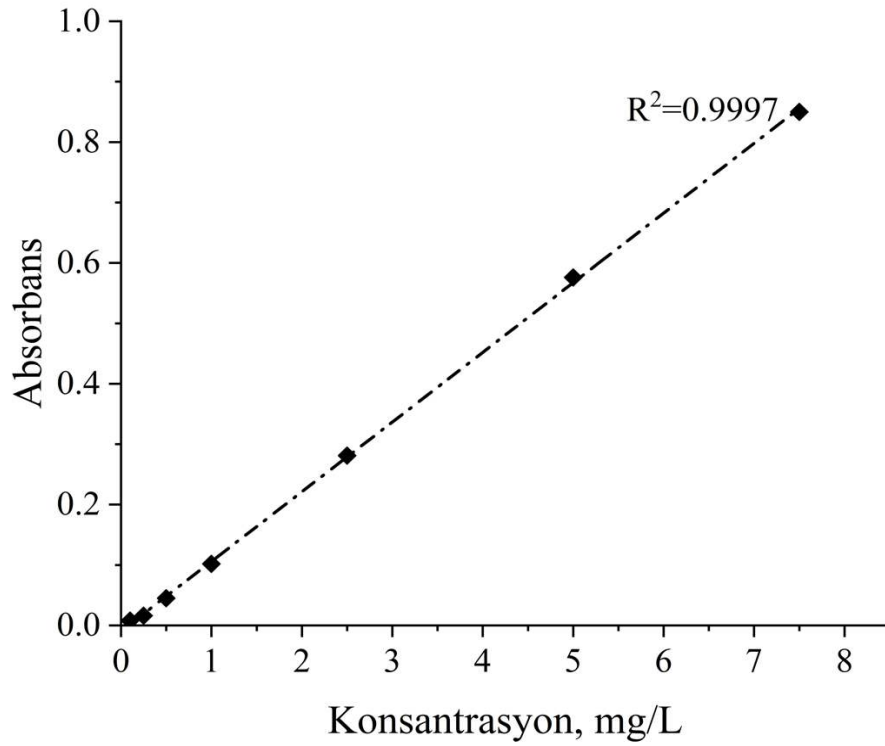
Termogravimetrik analizler, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 25 °C ile 600 °C arasında azot gazı altında gerçekleştirildi ve analiz sonuçları Şekil 3.4'te sunuldu. Literatürde rapor edilen çalışmamızda olduğu gibi manyetik Fe_3O_4 parçacıkları ve aljinat için termal bozunma eğrileri elde edildi (Ayhan, 2024). Aljinat için su ve glikozidik bağların kaybı nedeniyle iki aşamalı bir ağırlık kaybı gözlemlendi (Seker ve Ayhan, 2023; Li ve Yin, 2021). Seryum temelli manyetik partiküllerin termal bozunma eğrisinde herhangi bir ağırlık kaybı gözlenmedi. Bu durum, boncukların üretimi sırasında uygulanan ön ısıtma işleminden ve aljinat iskeletinin tahrip olmasıyla ilişkilidir (Ayhan, 2024). Ayrıca seryum temelli manyetik partiküller iyi termal kararlılığa sahiptir ve uzun süreli depolama için uygundur.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden malahit yeşili boyanın giderimi için kalibrasyon eğrisi elde edildi ve bu eğri kullanılarak sonuçlar değerlendirildi. 0.1-7.5 mg/L aralığında hazırlanan malahit yeşili boya standartları ile kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 3.5).



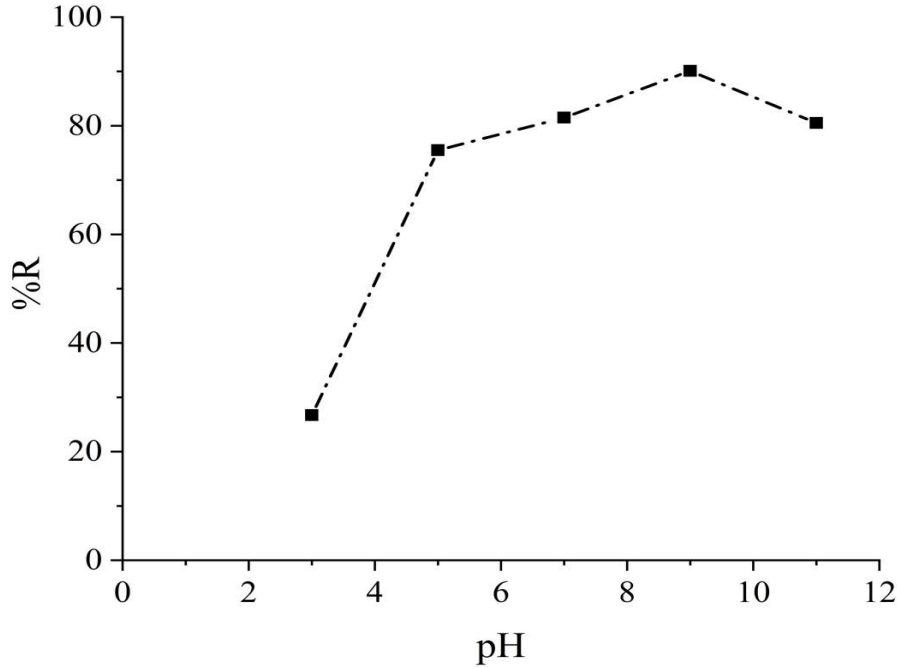
Şekil 3.4. (a) Manyetik Fe₃O₄ parçacıkları (b) Aljinat (c) Seryum temelli manyetik partiküllerin TGA analizleri



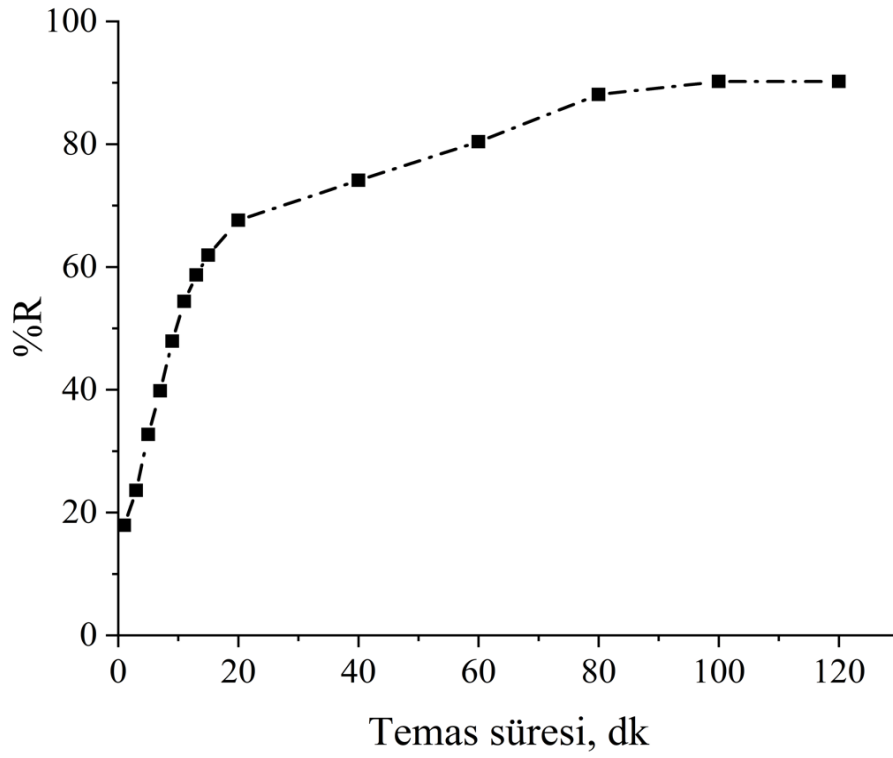
Şekil 3.5. Malahit yeşili boya için elde edilen kalibrasyon grafiği

3.4.1. pH'ın belirlenmesi

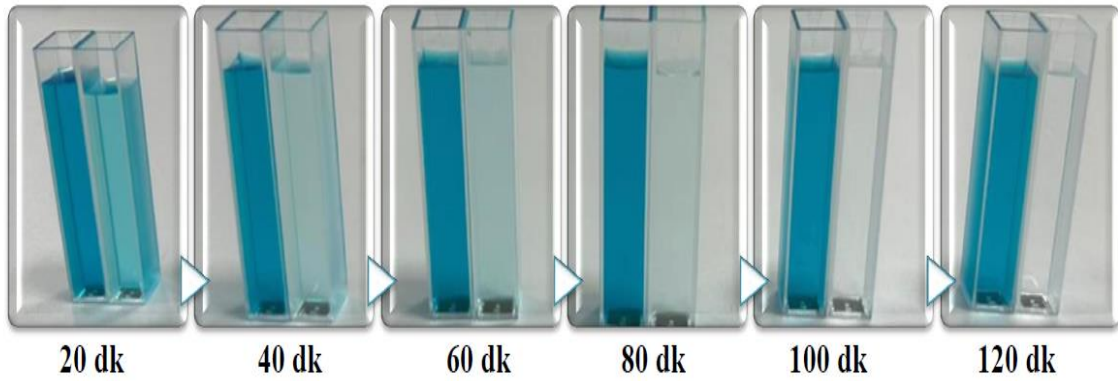
pH, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküller ile giderimi için boya çözelti ortamı pH'ı 3, 5, 7, 9 ve 11 olarak incelendi. pH taramasında; temas süresi 100 dk, seryum temelli manyetik partiküllerin miktarı 10 mg, boya çözeltisi miktarı 10 mL, malahit yeşili konsantrasyonu 10 mg/L ve sıcaklık 298 K olarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Şekil 3.6'da elde edilen sonuçlara göre pH 9'a kadar malahit yeşili giderim oranı artarak devam etti ve pH 9'da en iyi giderim %90.1 ile elde edildi. İdeal pH değerinden sonra malahit yeşili gideriminde azalma görüldü. Bu durum, düşük pH değerlerinde, H (+) iyonları ile pozitif yüklü malahit yeşili boya molekülleri arasındaki rekabet sonucunda boya molekülleri ile manyetik partiküllerin aktif bölgeleri arasındaki etkileşimin azalması ve böylece, pH arttıkça H (+) konsantrasyonu azalacağından boya iyonları ile negatif yüklü yüzey bölgeleri arasında etkileşim artması ile açıklanabilir (Jioui ve ark. 2023). Ayrıca, pH 9'dan sonra malahit yeşili boyanın bozunmaya başladığı tespit edildi ve verimin düşmesi bu duruma bağlanabilir (Resim 3.1). Farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri Resim 3.1'de sunuldu.



Şekil 3.6. pH'ın malahit yeşili boyanın giderimine etkisi (t:100 dk, m:10 mg, C₀:10 mg/L, T:298 K)



Şekil 3.7. Temas süresinin malahit yeşili boyanın giderimine etkisi (pH:9, m:10 mg, Co:10 mg/L, T: 298 K)

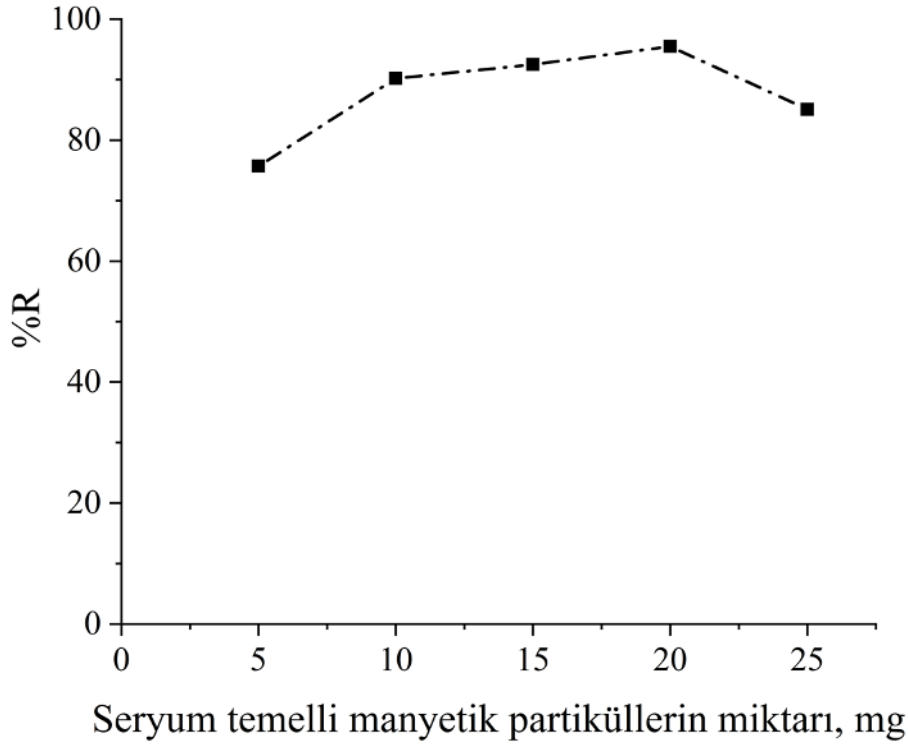


Resim 3.2. Farklı temas süresinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünümleri

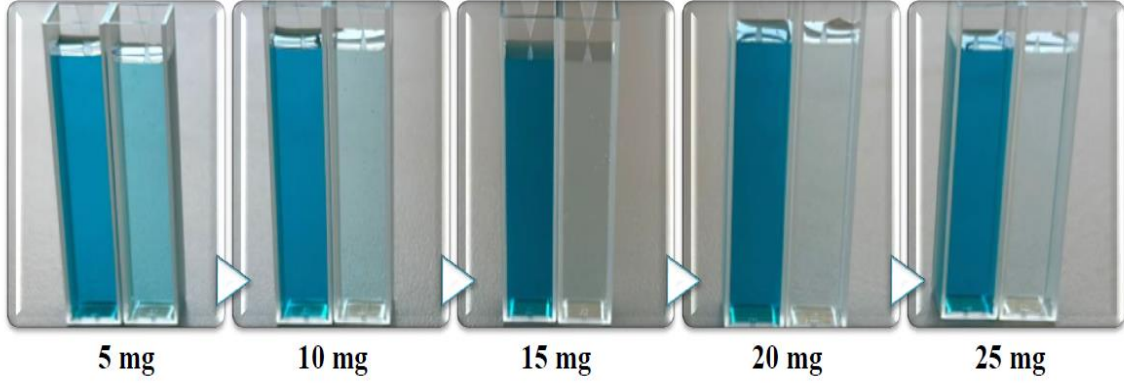
3.4.3. Seryum temelli manyetik partikül miktarının belirlenmesi

İdeal adsorpsiyon koşullarında seryum temelli manyetik partiküller kullanılarak 5, 10, 15, 20 ve 25 mg'lık adsorban miktarları incelendi. Şekil 3.8 incelendiğinde, adsorban miktarındaki artışla birlikte boya giderimi adsorpsiyonunun arttığı ancak adsorban dozu

artmaya devam etmesine rağmen malahit yeşilinin adsorpsiyon süreci doygunluğa ulaştığından giderim verimi 25 mg'da düştü. 20 mg'dan sonra dengeye ulaşan adsorbanın aktif yüzeylerinin dolması ve ayrıca yapıda değişimler olmasında dolayı adsorban verimi azalmaya başlamış olabilir. Sonuçlara göre, 5 mg ile %75.7, 10 mg ile %90.2, 15 mg ile %92.5, 20 mg ile %95.5 ve 25 mg ile %85.1 malahit yeşili boya giderim verimleri elde edildi. Malahit yeşili boyanın giderimi için ideal seryum temelli manyetik partiküllerin miktarı 20 mg olarak belirlendi. Farklı seryum temelli manyetik partiküllerin miktarları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri Resim 3.3'te sunuldu.



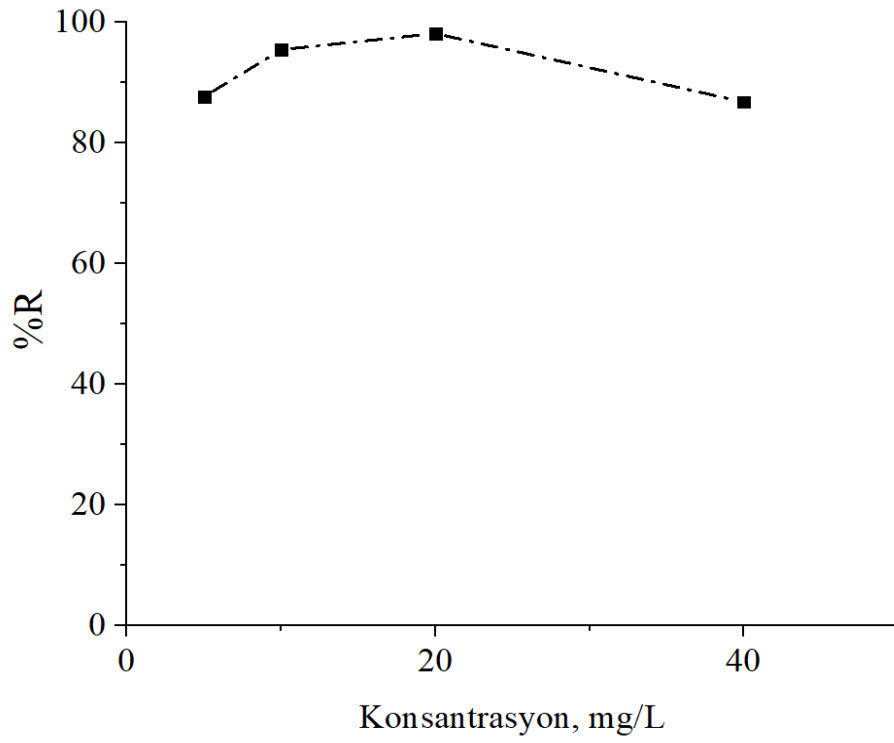
Şekil 3.8. Seryum temelli manyetik partikül miktarının malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, C₀:10 mg/L, T:298 K)



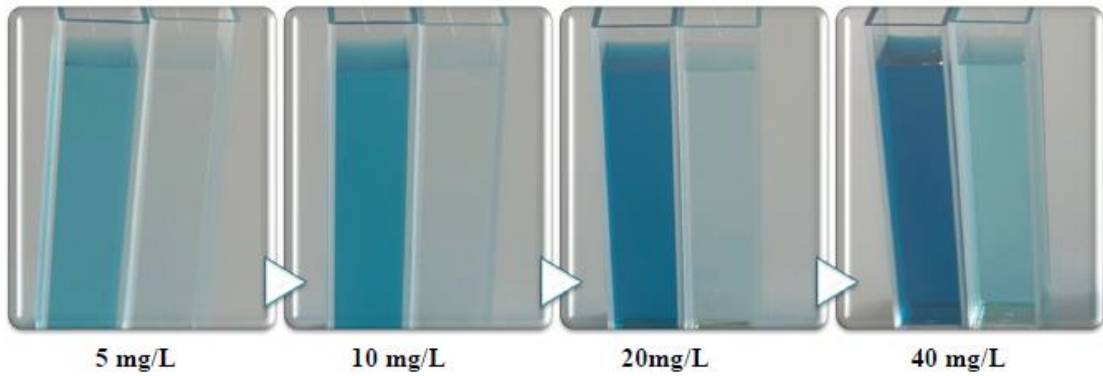
Resim 3.3. Farklı seryum temelli manyetik partiküllerin miktarları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

3.4.4. Malahit yeşili konsantrasyonunun belirlenmesi

5, 10, 20 ve 40 mg/L'lik farklı konsantrasyonlardaki malahit yeşili boya çözeltilerinin boya giderimi ideal adsorpsiyon koşullarında incelendi. %98.2 verimle en iyi giderim gerçekleşti ve ideal malahit yeşili konsantrasyonu 20 mg/L olarak belirlendi (Şekil 3.9). Şekil 3.9 incelendiğinde, malahit yeşili konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak malahit yeşili boya giderimleri arttı, seryum temelli manyetik partiküllerin boya adsorpsiyonunda etkili olan aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla adsorpsiyon giderimleri azaldı (Jioui ve ark., 2023). Farklı konsantrasyondaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri Resim 3.4'te sunuldu.



Şekil 3.9. Malahit yeşili konsantrasyonunun malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, T:298 K)

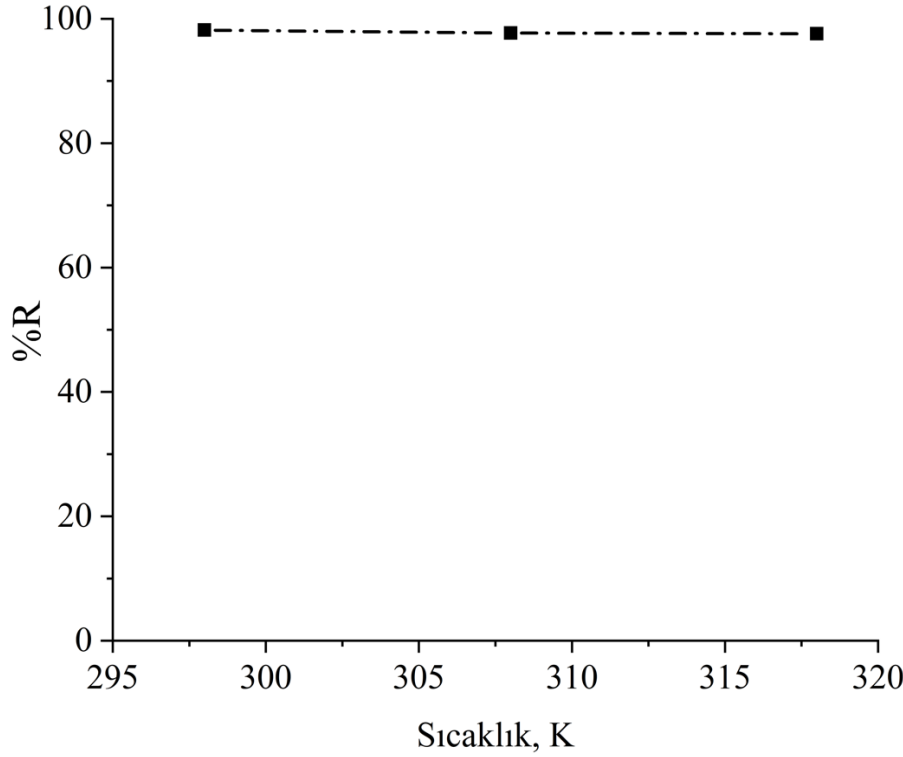


Resim 3.4. Farklı konsantrasyondaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

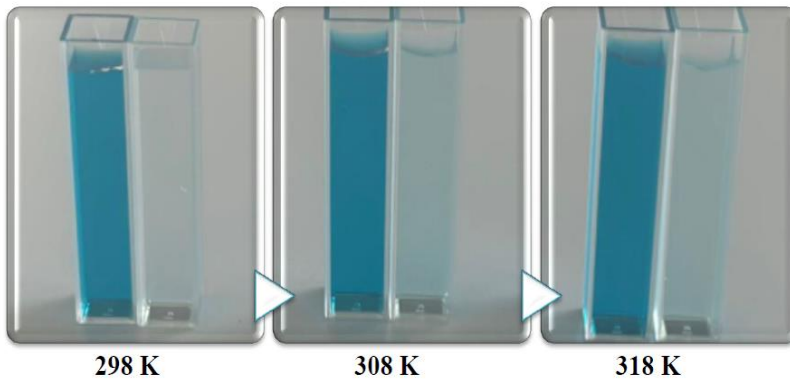
3.4.5. Sıcaklığın belirlenmesi

Malahit yeşili boyanın giderimi için 298-318 K sıcaklık aralığında sıcaklığın etkisi incelendi, Şekil 3.10’da görüldüğü gibi, 298 K sıcaklıkta %98.2, 308 K sıcaklıkta %98.3 ve

318 K sıcaklıkta %98.2 boya giderim verimleri elde edildi. Çalışılan sıcaklıklara bağlı olarak boya giderim verimlerinin önemli ölçüde değişmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle oda sıcaklığı olan 298 K ideal çalışma sıcaklığı olarak seçildi. Farklı sıcaklıktaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri Resim 3.5’te sunuldu.



Şekil 3.10. Sıcaklığın malahit yeşili giderimine etkisi (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C₀:20 mg/L)



Resim 3.5. Farklı sıcaklıklardaki boya çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında malahit yeşili boya çözeltilerinin deney öncesi ve sonrası görünüşleri

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boyanın sulu çözeltiden giderimi için ideal adsorpsiyon parametreleri pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C₀:20 mg/L, T:298 K olarak belirlendi. Bu ideal adsorpsiyon parametrelerinde seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boya çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü Resim 3.6’da sunuldu.



Resim 3.6. İdeal adsorpsiyon parametrelerinde seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boya çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi ile adsorban yüzeyinin şekli, homojenliği ve heterojenliği açıklanabilir. Langmuir model, tek tabaka için uygulanmakta olup bu model boya moleküllerinin katı yüzeyinde tek tabaka oluşumunu en iyi şekilde açıklamaktadır (Langmuir, 1918). Langmuir denklemi Eşitlik 3.1’de verildi.

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

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.

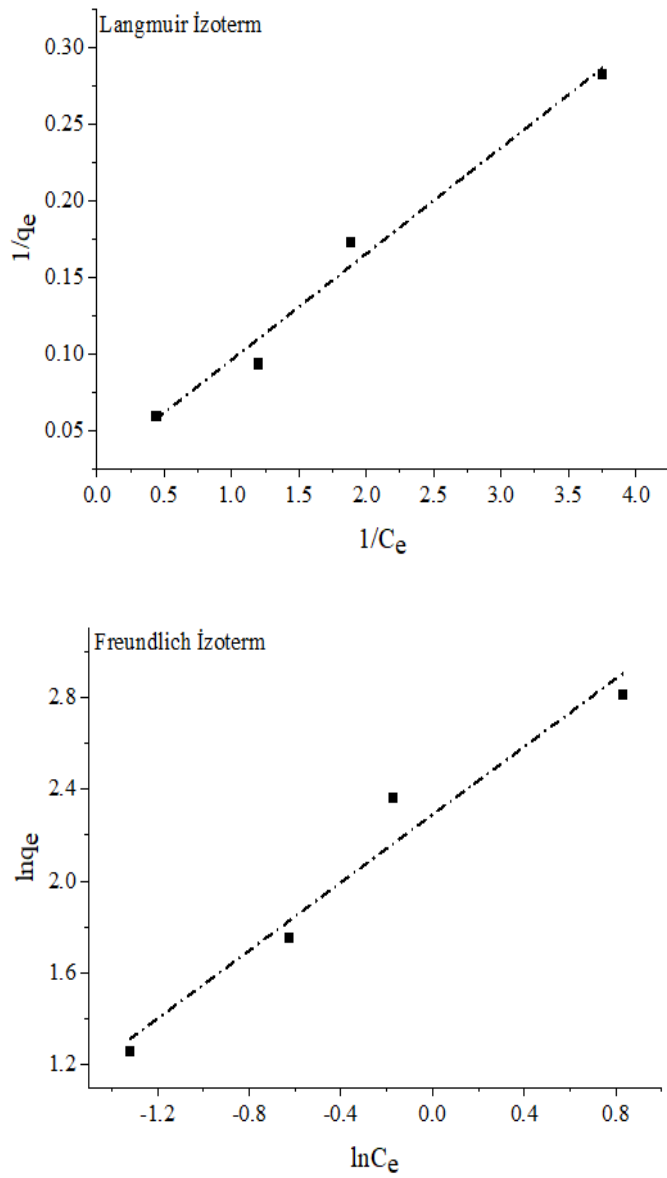
Freundlich izotermi, çok katmanlı adsorpsiyon prosesleri için kullanılır. Boya ve adsorban molekülleri arasındaki heterojenlik gösterir (Freundlich, 1906). Freundlich denklemi Eşitlik 3.2’de verildi.

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

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.

Seryum temelli manyetik partiküller ile Langmuir ve Freundlich olmak üzere iki izotermin denklemleri kullanılarak malahit yeşili boyanın ideal adsorpsiyon koşullarında (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C_0 :20 mg/L, T:298 K) adsorpsiyon mekanizması incelendi. Her iki izoterm için izoterm grafiklerinden izoterm sabitleri hesaplandı ve korelasyon katsayıları (R^2) dikkate alınarak izoterm değerlendirildi. Şekil 3.11’de malahit yeşili boyanın izoterm eğrileri ve Tablo 3.1’de bu grafiklerden elde edilen izoterm sabitleri sunuldu.

Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon katsayıları malahit yeşili boya için karşılaştırıldığında, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının ($R^2=0.9821$) Freundlich izoterminin korelasyon katsayısından ($R^2=0.9588$) daha yüksek olduğu belirlendi. Adsorpsiyon işleminin tek katmanlı olduğu ve Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu tespit edildi.



Şekil 3.11. Malahit yeşilinin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi

Tablo 3.1. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

İzoterm model	Parametre	Değer	İzoterm model	Parametre	Değer
Langmuir	q_m (mg/g)	37.14	Freundlich	K_f (L/mg)	9.86
	b (L/mg)	0.409		$1/n$	0.740
	R^2	0.9821		R^2	0.9588

3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modeller seryum temelli manyetik partiküller üzerindeki malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerden giderilme hızını belirlemek için uygulandı ve kinetik sabitleri hesaplandı (Lagergren, 1898; Ho ve Mckay, 1999; Zhou ve ark., 2009). Eşitlik 3.3-3.5'te kinetik modeller için denklemler verildi.

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

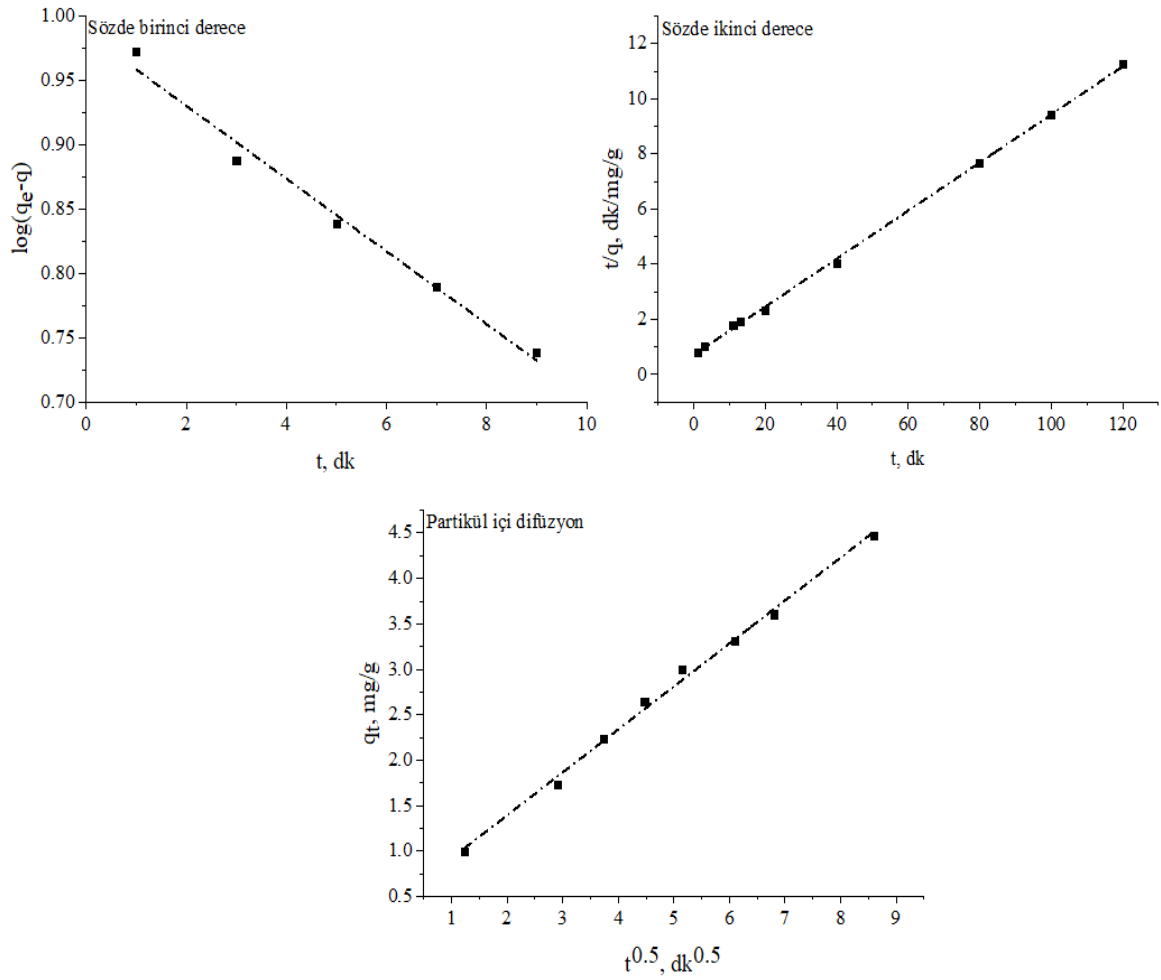
$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3.4)$$

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

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 (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C₀:20 mg/L, T:298 K) malahit yeşili boya için elde edilen grafiklerden sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon değerleri hesaplandı ve bu grafikler ve değerler Şekil 3.12 ve Tablo 3.2'de sunuldu.

Sözde ikinci mertebe model ile elde edilen korelasyon katsayısı değeri ($R^2=0.9994$) sözde birinci mertebe model ile elde edilen korelasyon katsayısı değerinden ($R^2=0.9848$) daha yüksek olması, ayrıca sözde ikinci mertebe model ile elde edilen deneysel q_e değerinin (10.63), hesaplanan q_e değerine (11.48) yakın olmasından dolayı malahit yeşili boyanın adsorpsiyon işlemi için sözde ikinci mertebe model uygundur.



Şekil 3.12. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri

Tablo 3.2. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Kinetik model	Parametre	Değer
Sözde birinci mertebe	k_1 , 1/dk	0.065
	q_e , hes, mg/g	9.70
	q_e , den, mg/g	10.63
	R^2	0.9848
Sözde ikinci mertebe	k_2 , (g/mg)/dk	0.011
	q_e , hes, mg/g	11.48
	q_e , den, mg/g	10.63
	R^2	0.9994
Partikül içi difüzyon	k_i , (mg/g)/dk ^{1/2}	0.4461

3.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri

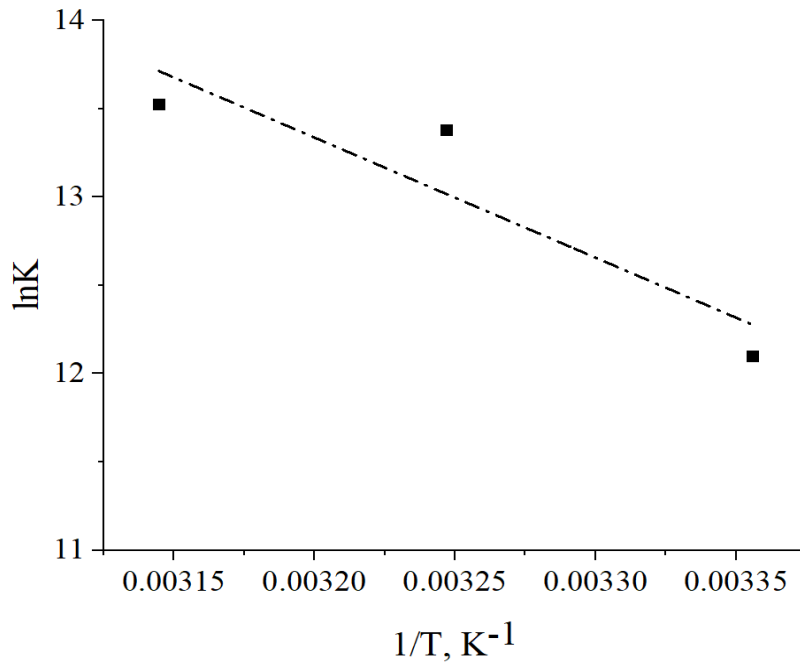
Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin fizibilitesi, kendiliğindenliği ve doğası Gibbs serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanarak belirlenir. Eşitlik 3.6-3.7’de termodinamik denklemleri verildi.

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

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

k denge sabiti ($k = q_e/e$), 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).

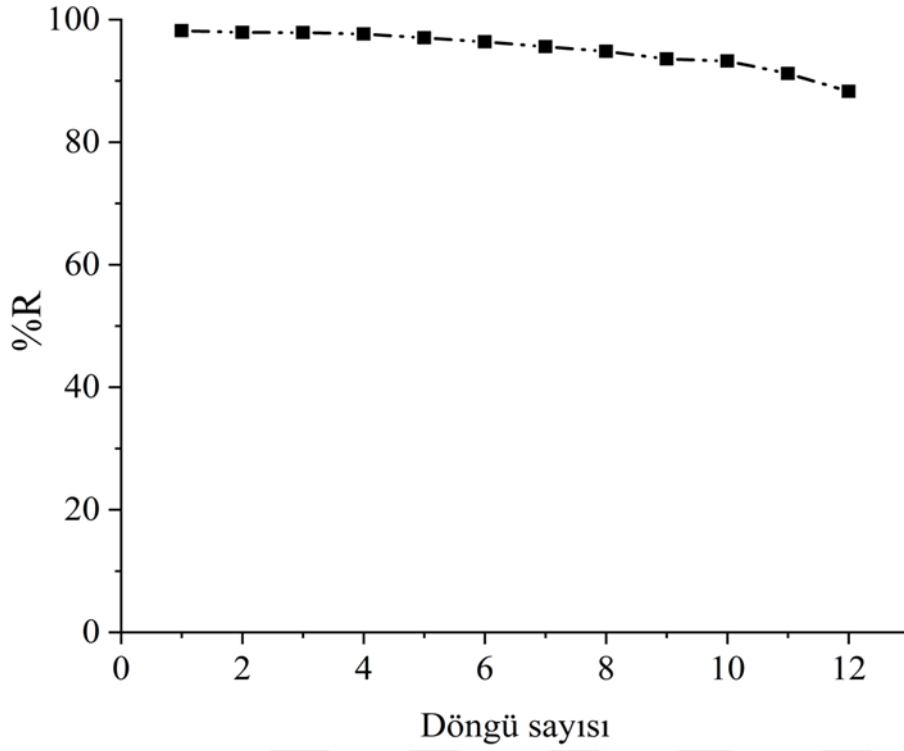
ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Langmuir denge sabiti (b) değeri kullanılarak hesaplandı. Bunun için $\ln k$ değerleri ve $1/T$ grafikleri çizildi, elde edilen denklemden ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri belirlendi (Şekil 3.13). Malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküllere adsorpsiyonu için ΔG^0 değerleri 298 K için -29.98 kJ/mol, 308 K için -34.27 kJ/mol ve 318 K için -35.76 kJ/mol olarak hesaplandı. Negatif elde edilen ΔG^0 değerleri, malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküller üzerinde adsorpsiyonunun istemli ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi. ΔH^0 değeri 56.56 kJ/mol ve adsorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlendi. ΔS^0 değeri 0.292 kJ/mol K olarak hesaplandı ve adsorpsiyon işlemi sırasında rastgelelik arttı.



Şekil 3.13. Malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu için $\ln K$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi

3.8. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Yeniden Kullanılabilirliği

Adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri, aynı seryum temelli manyetik partiküller kullanılarak malahit yeşili boyanın adsorpsiyonu ve desorpsiyonu 12 defa adsorpsiyon işlemi tekrarlanarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri ideal adsorpsiyon koşullarında uygulandı (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C₀:20 mg/L, T:298 K). Desorpsiyon işlemi etanol/asetik asit çözeltisi ile yapıldı. Şekil 3.14'te malahit yeşili boyanın 12 ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü uygulanarak elde edilen giderim verimleri verildi. Elde edilen boya giderim verimleri incelendiğinde, seryum temelli manyetik partiküllerin ilk kullanımda %98.2 boya giderimi sağladığı, 12 defa kullanımdan sonra %88.3 boya giderimi sağladığı tespit edildi ve önemli bir azalma olmaksızın yeniden başarıyla seryum temelli manyetik partiküllerin kullanılabildiği tespit edildi (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Seryum temelli manyetik partiküllerin yeniden kullanılabilirliği

3.9. Farklı Su Örneklerine Uygulama

Seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boyanın gerçek su numunelerinde giderimi musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu kullanılarak test edildi. Bu işlem 10 ve 20 mg/L standart boya çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm su örnekleri ideal adsorpsiyon koşullarında çalışıldı (pH:9, t:100 dk, m:20 mg, T:298 K). 10 mg/L konsantrasyonda hazırlanan gerçek su numunelerinde %96.1 ve 20 mg/L konsantrasyonda hazırlanan gerçek su numunelerinde %98.0 malahit yeşili boya giderim verimleri elde edildi. Sonuçlar, malahit yeşili boyada seryum temelli manyetik partiküllerin adsorpsiyon etkinliğinin sulu çözeltilerde benzer olduğu ve gerçek su numunelerinde malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküller ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edildi.

3.10. Seryum Temelli Manyetik Partiküllerin Literatürdeki Bazı Çalışmalar ile Karşılaştırılması

Tablo 3.3'te malahit yeşili boyanın giderimi ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar ile bu çalışmada kullanılan seryum temelli manyetik partiküllerin adsorpsiyon çalışmaları değerlendirildi. Farklı adsorbanların yüzeyi, çalışma koşulları, boyanın bağlandığı fonksiyonel gruplara bağlı olarak adsorban kapasitesi değiştiği birçok çalışmada rapor edilmiştir (Radoor ve ark., 2024; Wang ve ark., 2019; Sarojini ve ark., 2022; Lee ve Patel, 2022). Tablo 3.3'te sunulan çalışmalar incelendiğinde literatürde rapor edildiği gibi adsorbanların yüzeyi, çalışma koşulları, boyanın bağlandığı fonksiyonel grupların adsorban kapasitesine etki ettiği görüldü. Sulu çözeltilerden malahit yeşili boyanın giderimi için seryum temelli manyetik partiküllerin yüksek potansiyele sahip olduğu tespit edildi.

Tablo 3.3. Malahit yeşili boyanın gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Referanslar
Nano-demir oksit yüklü aljinat mikroküreler	2.298	Soni ve ark., 2014
Aljinat/sitrik asit-talaş/Fe ₃ O ₄ nanokompozit boncuklar	6.23	Mallakpour ve ark., 2022
Meşe palamudu kapları ile manyetik aljinat-biyokömür	22.88	Parlayici ve Pehlivan 2023
İyonik çapraz bağlı sodyum aljinat ve polianetosülfonik asit bazlı manyetik jel boncuklar	164	Metin ve ark., 2020
Aljinat kaplı perlit boncuklar	74.6	Parlayici, 2019
Süper paramanyetik sodyum aljinat kaplı Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri	47.84	Mohammadi ve ark., 2014
Seryum temell manyetik partiküller	37.17	Bu çalışma

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada seryum temelli manyetik partiküller manyetik demir oksit (Fe_3O_4) parçacıkları ve aljinat kullanılarak seryum iyonları ile iyonik çapraz bağlama ile hazırlandı ve sulu çözeltilerden malahit yeşili boyanın gideriminde bu manyetik partiküllerin adsorpsiyon potansiyeli incelendi. Bu kapsamda öncelikle elde edilen seryum temelli manyetik partiküllerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışması için, pH, temas süresi, seryum temelli manyetik partiküllerin miktarı, malahit yeşili konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri araştırıldı ve ideal adsorpsiyon parametreleri belirlendi. Malahit yeşili boyanın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için uygulanan deneysel çalışmalarda ideal adsorpsiyon koşulları; pH:9, t:100 dk, m:20 mg, C_0 :20 mg/L, T:298 K olarak belirlendi. Bu koşullarda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri ve sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden kinetik çalışmalar gerçekleştirildi. Uygun izoterm modeli için korelasyon katsayıları değerlendirildi. İdeal koşullarda elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının ($R^2=0.9821$) Freundlich izoterminin korelasyon katsayısından ($R^2=0.9588$) daha yüksek olduğu, adsorpsiyon işleminin tek katmanlı olduğu ve Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu tespit edildi. Malahit yeşili boya için Langmuir izotermine göre elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 37.17 mg/g olarak hesaplandı. Sulu çözeltilerden malahit yeşili boyanın giderimi için literatürdeki manyetik özellikli ve aljinat içerikli adsorbanlar ile yapılan bazı çalışmalar değerlendirildiğinde adsorpsiyon türüne bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği belirlendi ve bu çalışmada kullanılan seryum temelli manyetik partiküllerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edildi (Soni ve ark., 2014; Mallakpour ve ark., 2022; Parlayıcı ve Pehlivan, 2023; Metin ve ark., 2020; Parlayıcı, 2019; Mohammadi ve ark., 2014). Korelasyon katsayıları dikkate alınarak adsorpsiyon kinetiği çalışmaları değerlendirildiğinde, sözde ikinci mertebe model ile elde edilen korelasyon katsayısı değeri ($R^2=0.9994$), sözde birinci mertebe model ile elde edilen korelasyon katsayısı değerinden ($R^2=0.9848$) daha yüksek bulundu. Ayrıca sözde ikinci mertebe model ile elde edilen deneysel q_e değerinin (10.63), hesaplanan q_e değerine (11.48) yakın olmasından dolayı malahit yeşili boyanın adsorpsiyon işleminde sözde ikinci mertebe model uygun olduğu tespit edildi. Adsorpsiyon termodinamiği çalışmasında, malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküllere adsorpsiyonu için ΔG^0 değerleri 298 K için -29.98 kJ/mol, 308 K için -34.27 kJ/mol ve 318 K için -35.76 kJ/mol olarak hesaplandı.

Negatif elde edilen ΔG^0 değerleri, malahit yeşili boyanın seryum temelli manyetik partiküller üzerinde adsorpsiyonunun istemli ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi. ΔH^0 değeri 56.56 kJ/mol ve adsorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlendi. ΔS^0 değeri 0.292 kJ/molK olarak hesaplandı ve adsorpsiyon işlemi sırasında rastgelelik arttı. Ayrıca, çalışmada kullanılan seryum temelli manyetik partiküllerin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü deneyleri yapılarak tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. 12 ardışık inceleme sonrasında dahi %88.3 malahit yeşili boyanın gideriminin sağlandığı ve manyetik partiküllerin yeniden başarıyla kullanılabilirdiği tespit edildi. Ayrıca, Tunceli musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu örnekleri kullanılarak farklı su örneklerinde malahit yeşili boyanın giderimi incelendi ve bu su örneklerinde seryum temelli manyetik partiküller ile malahit yeşili boya etkin bir şekilde uzaklaştırıldı.

Sonuc olarak, biyobozunur, toksik olmayan, kolay bulunabilir ve doğal bir polimer olan aljinat kullanılarak elde edilen seryum temelli manyetik partiküllerin malahit yeşili boyanın sulu   z ltiilerden giderimi için yüksek adsorpsiyon potansiyelinin olduğu belirlendi. Ayrıca, seryum temelli manyetik partiküllerin desorpsiyon çalışmalarında magnetik partiküllerin başarı ile tekrar kullanılacağı belirlendi. Bu magnetik partiküller ile farklı boyaların, metallerin veya ilaç kalıntılarının giderimi ile ilgili yeni çalışmalar yapılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Akha, N.Z., Salehi, S., Anbia, M.,** 2022. Removal of arsenic by metal organic framework/chitosan/carbon nanocomposites: Modeling, optimization, and adsorption studies. *International Journal of Biological Macromolecule*, 208:794-808.
- 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.
- Ayad, M.M., El-Nasr, A.A.,** 2012. Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3:3.
- Ayhan, N.K.,** 2024. Lanthanum-based magnetic biopolymers for brilliant green removal from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 31:47714-47726.
- Babeker, T.M.A., Chen, Q.Y.,** 2021. Heavy metal removal from wastewater by adsorption with hydrochar derived from biomass: current applications and research trends. *Current Pollution Reports*, 7:54-71.
- Balcı, A.,** 2018. Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 86s.
- 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.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S. J.,** 1994. Characterization of textile wastewaters-A review. *Environmental Technology*, 15:917-929.
- Çetinkaya, E.,** 2024. Neodimyum ve itriyum katkılılandırılmış yeni kompozit malzemelerin sentezi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 52s.
- Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H.,** 2009. Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 167:915-926.
- 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.

- 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.
- 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.
- Feng, L.H., Zhang, Q., Ji, F.Y., Jiang, L., Liu, C.C., Shen, Q.S., Liu, Q., 2022.** Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol/lanthanum alginate hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 430:132754.
- Ghasemi, M., Mashhadi, Asif M., Tyagi I, Agarwal S., Gupta V.K. 2016.** Microwaveassisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for malachite green dye. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 317-325.
- 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.
- Gunatilake, S.K., 2015.** Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 1:12-18.
- Gurses, A.M., Açıkıldız, K., Gunes, K., Gurses, M.S., 2016.** Classification of dye and pigments. *Dyes and Pigments*, 31-45.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999.** Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Homagai, P.L., Poudel, R., Poudel, S., Bhattarai, A., 2022.** Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. *Heliyon*, 8:e09261.
- Hunger, K., 2003.** Health and safety aspects, industrial dyes: chemistry, properties, applications. 625-641.
- Huo, Y.K., Ding, W.M., Huang, X., Xu J.N., Zhao, M.H., 2011.** Fluoride removal by lanthanum alginate bead: adsorbent characterization and adsorption mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19:365-370.
- 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.
- Imessaoudene, A., Cheikh, S., Hadadi, A., Hamri, N., Jean-Claude, B., Amrane, A., Tahraoui, H., Manseri, A., Mouni, L., 2023.** Adsorption performance of zeolite for

the removal of congo red dye: factorial design experiments, kinetic, and equilibrium studies. *Seperations*, 10:57.

- İncesu, R.**, 2024. Nadir toprak elementi katkılı polimer kompozit sentezi ve elektriksel özelliklerinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 76s.
- Jioui, I., Abrouki, Y., Hrouz, S.A., Sair, S., Danoun, K., Zahouily, M.**, 2023. Efficient removal of Cu²⁺ and methylene blue pollutants from an aqueous solution by applying a new hybrid adsorbent based on alginate-chitosan and HAP derived from Moroccan rock phosphate. *Environmental Science and Pollution Research*, 30:107790-107810.
- Karadeniz, D.**, 2021. Fe(III) çapraz bağlı aljinat-karboksimetil 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.
- Kasiri, M.B., Safapour, S.**, 2015. Exploring and exploiting plants extracts as the natural dyes/antimicrobials in textiles processing. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 8:87-114.
- Kavak, N.**, 2018. Sulu çözeltilerden brillant yeşili gideriminin poli (akrilonitril-ko-n-vinil piroolidon)/zeolit kompoziti kullanılarak araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 84s.
- Kaygusuz, H., Torlak, E., Akın-E vingur, G., Ozen, I., von Klitzingf, R., Erim, F.B.**, 2017. Antimicrobial cerium ion-chitosan crosslinked alginate biopolymerfilms: A novel and potential wound dressing, *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:1161-1165.
- Kaygusuz, H., Erim, F.B.**, 2020. Biopolymer-assisted green synthesis of functional cerium oxide nanoparticles, *Chemical Papers*, 74:2357-2363.
- Kaygusuz, H., Bilir, G., Tezcan, F., Erim, F.B., Ozen, G.**, 2014. Biopolymer-assisted synthesis of yttrium oxide nanoparticles, *Particuology*, 14:19-23.
- Kosari, M., Sepehrian, H.**, 2017. Fluoride ions removal using yttrium alginate biocomposite from an aqueous solution. *International Journal of Engineering*, 30:1-6.
- 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 sogenanntten 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.
- Lee, J., Patel, R.**, 2022. Wastewater treatment by polymeric microspheres:A review. *Polymer*, 14:1890.
- Li, B.G., Chen, C.**, 2022. 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*, 43:2142-2155.
- 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, C.J., Zhang, Y.J., Chen, H., He, P.Y., Zhang, Y., Meng, Q.**, 2021. Synthesis of fly ash cenospheres-based hollow ABW zeolite for dye removal via the coupling of adsorption and photocatalysis. *Advanced Powder Technology*, 32:3436-3446.
- Liu, W.C., Shen, X., Han, Y.Y., Liu, Z.H., Dai, W., Dutta, A., Kumar, A., Liu, J.Q.**, 2019. Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework. *Chemosphere*, 215:524-531.
- Mallakpour, S., Sirous, F., Dinari, M.**, 2022. Bio-sorbent alginate/citric acid-sawdust/Fe₃O₄ nanocomposite beads for highly efficient removal of malachite green from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 222:2683-2696.
- Mohammadi, A., Daemi, H., Barikani, M.**, 2014. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules*, 69:447-455.
- Metin, A.Ü., Dogan, D., Can, M.**, 2020. Novel magnetic gel beads based on ionically crosslinked sodium alginate and polyanetholesulfonic acid: Synthesis and application for adsorption of cationic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 256:123659.
- Mullins, D.R.**, 2015. The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, 70:42-85.
- Munagapati, V.S., Wen, H.Y., Gollakota, A.R.K., Wen, J.C., Lin, K.Y.A., Shu, C.M., Yarramuthi, V., Basivi, P.K., Reddy, G.M., Zyryanov, G.V.**, 2023. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles loaded guava leaves powder impregnated into calcium alginate hydrogel beads (Fe₃O₄-GLP@CAB) for efficient removal of methylene blue dye from aqueous environment: Synthesis, characterization, and its adsorption performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 246:125675.

- Müjdeci, B.**, 2019. Sepiyolit destekli *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus terreus* ile kongo kırmızısı giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, 158s.
- Nguyen, T.A., Juang, R.S.**, 2013. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 219:109-117.
- Padmanaban, R., Kumar, M., Kumar, M.D.**, 2021. Adsorption modelling studies for the removal of Rose Bengal dye from aqueous solutions using a natural adsorbent perlite. *Indian Journal of Chemical Technology*, 28:604-611.
- Parlayici, S., Pehlivan, E.**, 2023. An ecologically sustainable specific method using new magnetic alginate-biochar from acorn cups (*Quercus coccifera* L.) for decolorization of dyes, *Polymer Bulletin*, 80:11167-11191.
- Parlayici, S.**, 2019, Alginate-coated perlite beads for the efficient removal of methylene blue, malachite green, and methyl violet from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies, *Journal of Analytical Science and Technology*, 10:4.
- Pereira, L., Alves, M.**, 2012. Dyes-environmental impact and remediation. *Environmental protection strategies for sustainable development*, Chapter 4:111-162.
- Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Kandel, D.R., Kim, J.T., Siengchin, S., Lee, J.W.** 2024. Recent advances in cellulose- and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, 323:121339.
- Sansarcı, Ö.**, 2020. Remazol brilliant 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.
- Seker, S., Ayhan, N.K.**, 2023. Adsorption potential of neodymium/alginate beads for removal of Congo red and Brilliant blue G from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20:7293-7304.
- Shaikh, W.A., Kumar, A., Chakraborty, S., Naushad, M., Ul Islam, R., Bhattacharya, T., Datta, S.**, 2022. Removal of toxic dye from dye-laden wastewater using a new nanocomposite material: Isotherm, kinetics and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 308:136413.
- Singh, S., Kapoor, D., Khasnabis, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C.**, 2021. Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials. *Environmental Chemistry Letters*, 19:2351-2381.

- Soni, A., Tiwari, A., Bajpai, A.K.,** 2014. Removal of malachite green from aqueous solution using nano-iron oxide-loaded alginate microspheres: batch and column studies. *Research on Chemical Intermediates*, 40:913-930.
- Su, J.F., Li, G.Q., Wen, Q., Xue, L., Chen, C.L., Huang, T.L.,** 2020. Highly efficient nitrate and phosphorus removal and adsorption of tetracycline by precipitation in a chitosan/polyvinyl alcohol immobilized bioreactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 43:1761-1771.
- Şeker, S.,** 2023. Neodimyum/Aljinat boncukların boyar madde giderimde kullanılabilirliğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 69s.
- 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.
- Tewari, K., Singhal, G., Arya, R.K.,** 2018. Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution. *Reviews In Chemical Engineering*, 34:427-453.
- Torgut, G., Ayhan, N.K., Acikses, A.,** 2023. Improving dielectric properties, electrical conductivity, and thermal properties of biodegradable polymer composites prepared with lanthanum. *Polymer Composites*, 44:757-766.
- URL-1,** 2024. https://tr.wikipedia.org/wiki/Malahit_yeşili. Malahit yeşili. 26 Kasım 2024.
- 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, B., Wan, Y.S., Zheng, Y.L., Lee, X.Q., Liu, T.Z., Yu, Z.B., Huang, J., Ok, Y.S., Chen, J.J., Gao, B.,** 2019. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49:318-356.
- Wei, Y.F., Wang, L., Wang, J.Y.,** 2022. Cerium alginate cross-linking with biochar beads for fast fluoride removal over a wide pH range, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 636:128161.
- 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.
- Yang, H., Zhou, Q., Luo, W.J., Yan, C.J., Zhou, C.Y.,** 2016. The preparation of a cross-linked cerium (III)-loaded alginate bead adsorbent for the removal of phosphate from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57:18354-18365.
- Yıldız, N.,** 2016. Nadir Toprak Elementleri, Teknik Rapor, Ankara, Türkiye.

Zhang, Y.Z., Zhao, M.W., Cheng, Q., Wang, C., Li, H.J., Han, X.G., Fan, Z.H., Su, G.Y., Pan, D., Li, Z.Y., 2021. Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. *Chemosphere*, 279:130927.

Zhao, Y.T., Li, B.G., 2022. Preparation and superstrong adsorption of a novel La(III)-crosslinked alginate/modified diatomite macroparticle composite for anionic dyes removal from aqueous solutions. *Gels*, 8:810.

Zollinger, H., 1991. Color chemistry VCH, Weinheim, Germany, 496s.

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.

