

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**NEODİMYUM İLE KATKILANMIŞ POLİMER KOMPOZİT SENTEZİ VE
BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

Ferhat DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Güzin PIHTILI YILDIZ

TUNCELİ – 2025

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**NEODİMYUM İLE KATKILANMIŞ POLİMER KOMPOZİT
SENTEZİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

Ferhat DEMİR
(210020009)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Güzin PIHTILI YILDIZ

TUNCELİ – 2025

T.C
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**NEODİMYUM İLE KATKILANMIŞ POLİMER KOMPOZİT SENTEZİ VE
BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

**Ferhat DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 06/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Özlem TEPE
(Fırat Üniversitesi)

BAŞKAN

İmza

Prof. Dr. Mehtap TANYOL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza

Doç. Dr. G. Önder ERGÜVEN
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

**Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ KAZAR**

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB024-01

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.

06/01/2025

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.

Ferhat DEMİR

Prof. Dr. Mehtap TANYOL
I. Danışman

Doç. Dr. Güzin PIHTILI YILDIZ
II. Danışman

TEŞEKKÜR

Bu yüksek Lisans tez çalışması Munzur Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince aktarmış olduğu teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile beni yönlendiren, literatür araştırmalarımnda yardımcı olan, bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehtap TANYOL'a ve laboratuvar çalışmalarımnda ikinci danışman hocam Doç. Dr. Güzin PIHTILI YILDIZ'ın bilgi birikimiyle bana vermiş olduğu emekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde “Neodimyum ile katkılanmış polimer kompozit sentezi ve boyar madde giderimi için kullanılması” ele aldığım konu üzerindeki derinlemesine araştırmalarımı yapma fırsatı bulduğum için çok mutluyum. Yardımcı, önümüze ışık tutan ve motivasyonu sağlayan, bu sürecin daha verimli ve anlamlı olmasını sağlayan emeği geçen bütün hocalarıma minnettarım.

Tez çalışmam süresince yanımda olan aileme de teşekkürlerimi sunarım.

Ferhat DEMİR
TUNCELİ -2025

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	II
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLOLAR LİSTESİ	V
SEMBOLLER LİSTESİ	VI
KISALTMALAR LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.2. Boyaların Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Reaktif boyalar	4
1.2.2. Direkt boyalar	4
1.2.3. Asit boyalar	5
1.2.4. Katyonik-basic boyalar.....	5
1.2.5. Dispers boyalar	5
1.2.6. Vat boyaları	6
1.3. Anyonik Azo Boya Olarak Brilliant Yellow	7
1.3.1. Brilliant yellow boyar maddesinin kimyasal özellikleri.....	8
1.4. Azo Boyaların Neden Olduğu Sağlık, Çevre Sorunları ve Toksisitesi.....	8
1.5. Atıksularda Boya Giderim Yöntemleri	10
1.6. Adsorpsiyon.....	12
1.6.1. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler.....	14
1.6.1.1. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	14
1.6.1.2. Çözelti pH'ının etkisi	15
1.6.1.3. Adsorbent dozajının etkisi	15
1.6.1.4. Adsorbent parçacık boyutunun etkisi	16
1.6.1.5. Çözelti sıcaklığının etkisi	16
1.6.1.6. Katı sorbentin aktivasyonu, yüzey modifikasyonu.....	17
1.7. 1-Vinilimidazol Monomeri Özellikleri ve Yapısı	17
1.8. Hidrojeller.....	18
1.8.1. Hidrojel kompozitler	19
1.9. Brilliant Yellow Giderimi Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları.....	20
2. MATERYAL ve METOT	23
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
2.3. İn-sitü yöntemi ile Poli (Aam-co-N-VI)/Nd Hidrojelinin Sentezi.....	23
2.4. Adsorbat	25
2.5. Hidrojel Yapılı Adsorbentin Karakterizasyonu	25
2.6. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	25
2.7. Adsorpsiyon İzotermi	26
2.8. Adsorpsiyon Kinetikleri	27
2.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	28
2.10. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
3.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd Hidrojel Adsorbentinin Karakterizasyonu	31
3.2. Hidrojelin SEM-EDX Görüntüleri	32

3.3. XRD Ölçümleri	34
3.5. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi	35
3.5.1. Adsorbent madde miktarının etkisi.....	35
3.5.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi	37
3.5.3. Sıcaklığın etkisi	38
3.6. Adsorpsiyon Denge Çalışması.....	39
3.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	41
3.8. Adsorpsiyon Termodinamikleri.....	44
3.9. Yanıt Yüzey Modellemesi	45
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
5. KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Boyaların iyon yüküne göre sınıflandırılması.....	3
Şekil 1.2. Boya giderimi için çeşitli teknikler hakkında mevcut literatür yüzdesini gösteren pasta grafiği.	11
Şekil 1.3. Adsorpsiyon bağlarının çeşitleri ve adsorpsiyonun doğası	12
Şekil 1.4. Vinilimidazol halkası	18
Şekil 2.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin sentezi	24
Şekil 2.3. Brilliant yellow'un kimyasal yapısı	25
Şekil 3.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin IR spektrumu, (a) adsorpsiyondan önce, (b) adsorpsiyondan sonra.....	32
Şekil 3.2. Poli(AAm-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin SEM görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonraki yüzey görüntüleri	33
Şekil 3.3. Poli(AAm-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin EDX görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra	34
Şekil 3.4. Poli(AAm-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin XRD görüntüsü	35
Şekil 3.5. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=9,4, C ₀ =100 mg/L, T=45 °C, KH=250 rpm).....	36
Şekil 3.6. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (m=0,08 g/100 mL, pH=9,45, T=45 °C, KH=250rpm)	38
Şekil 3.7. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde (a) Langmuir (b) Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (m=0,08g/100 mL, pH=9,45, KH=250 rpm).....	40
Şekil 3.8. 45°C'dePoli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç brilliant yellow derişimlerinde elde edilen (a) Parçacık içi difüzyon modeli, (b) yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve (c) yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafikleri (pH=9,45, m=0,08 g/100 mL, KH=250 rpm)	43
Şekil 3.9. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda lnK _L değerlerinin 1/T ile değişimi (pH=9,45, m=0,08g/100 mL, KH=250 rpm).....	45
Şekil 3.10.Üç boyutlu yüzey grafikleri ve iki boyutlu kontür grafikleri (A, Poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı, B, Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu C- Reaksiyon süresi).....	49
Şekil 4.1. Adsorpsiyondan (a) önce ve (b) sonra poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojelinde renk değişimi.....	52

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Çeşitli boyaların spesifik özellikleri, uygulamaları ve toksisiteleri.....	6
Tablo 2.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitin sentezinde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları.....	24
Tablo 2.2. Bağımsız faktörler ve seviyeleri	29
Tablo 3.1. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellowun farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan brilliant yellow miktarları ve % giderim değerleri (pH=9,4, C ₀ =100 mg/L, T=45 °C, KH=250 rpm).....	36
Tablo 3.2. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan brilliant yellow miktarları ve % giderim değerleri (m=0,08 g/100 mL, pH=9,45, KH=250 rpm).....	39
Tablo 3.3. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	41
Tablo 3.4. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç brilliant yellow derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri	42
Tablo 3.5. Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q _{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=9,45, m=0,08g/100 mL, C ₀ = 100 mg/L, KH=250 rpm).....	44
Tablo 3.6. Farklı sıcaklıklarda Poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler.....	45
Tablo 3.7. Merkezi kompozit tasarımı (MKT) ve brilliant yellow giderimi için bulunan deneysel yanıtlar	46
Tablo 3.8. Varyans analizi (ANOVA)	47
Tablo 3.9. Poli(Aam-co-VI)/Nd ile brilliant yellowun adsorpsiyonu proses faktörlerinin optimum değerleri Maksimum parlak yeşil giderme verimliliği için proses faktörlerinin sayısal değeri	50

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı (g/100 mL)
b	: Langmuir sabiti (g/L)
$b_1 \dots b_k$	: Regresyon analizi ile belirlenen katsayılar
$b_{ij}x_i x_j$	: Faktörler arasındaki etkileşim
B	: Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu (mg/L)
C	: Sınır tabakası kalınlığıyla doğru orantılı bir sabit
C_0	: Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)
C_{den}	: Denge boya konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: $t=t'$ 'de boya konsantrasyonu (mg/L)
k_1	: Yalancı-birinci mertebe kinetik model hız sabiti (1/dk)
k_2	: Yalancı-ikinci mertebe kinetik model hız sabiti (g/mg/dk)
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabiti (mg/g)
k_i	: parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g/dk ^{0.5})
K_L	: Adsorpsiyon denge sabiti
m	: Adsorbent kütlesi (g)
n	: Adsorpsiyonun denge konsantrasyonuna olan bağımlılık derecesini sembolize eden Freundlich sabiti (boyutsuz)
q_{den}	: Dengede adsorbe edilen boya miktarı (mg/g)
q_m	: Doygunlukta adsorbe edilen boya miktarı (mg/g)
q_t	: t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: ideal gaz sabiti (8.314 J/mol/K)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
V	: Boya çözeltisinin hacmi (L)
$x_1, x_2, \dots x_k$	: Faktörler
y	: Yanıt (giderim yüzdesi)
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi (kJ/mol k)
ϵ	: Hata

KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MKT	: Merkezi kompozit tasarım
Poli (Aam-co-N-VI)/Nd	: Poli (akrilamid-co-N-vinilimidazol)/neodimyum
SEM-EDX	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı spektrumu
YYY	: Yanıt yüzey yöntemi



ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak, serbest radikalik in-sitü polimerizasyon yöntemi ile hidrojel özellik gösteren yeni bir adsorbent olarak kullanılan poli(Aam-co-N-VI)/Nd polimeri sentezlendi. Bu polimerin atıksulardan brilliant yellowu giderim performansı araştırılmıştır. Hidrojin yapı aydınlatması fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile gerçekleştirildi. Adsorbentin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) metodu ile atomik ve moleküler yapısı X-ışını kırınımı spektrumu (XRD) ile araştırıldı. Brilliant yellow adsorpsiyon verimliliği adsorbent madde miktarı, başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi değişkenler araştırılarak kesikli sistemde incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 150 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu, 0,08 g/100 mL poli (Aam-co-N-VI)/Nd dozajı, çözeltinin doğal pH'ında (9,45) ve 45 °C sıcaklıkta 183,68 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermi ve hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile birlikte yalancı ikinci mertbe kinetiğini takip etmiştir. Adsorpsiyon prosesinin endotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi üzerine seçilen parametrelerin etkileşim etkilerini belirlemek ve prosesin adsorpsiyon verimini optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY)'nde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım-yanıt yüzey yöntemine (MKT-YYY) dayalı ANOVA analizi, ikinci dereceden model tahmini ile deneysel değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir ve bunun sonucunda 0,9350'lik R^2 değeri elde edilmiştir. Design-Expert yazılımı ile yapılan sayısal optimizasyon sonuçlarına göre, maksimum giderim verimi, 0,08 g/100 mL poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı, 81,68 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu ve 61,73 dk'lık reaksiyon süresi için %99,13 olarak bulunmuştur.

Elde edilen deneysel sonuçlar, poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojinin sulu ortamdan brilliant yellow boyasını yüksek oranda uzaklaştırmada etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, brilliant yellow, polimerik adsorbent, neodimyum

ABSTRACT

Synthesis of Neodymium Doped Polymer Composite and its Use for Dye Removal

In this study, firstly, poly(Aam-co-N-VI)/Nd polymer which is used as a new adsorbent with hydrogel properties was synthesized by free radical in-situ polymerization method. Brilliant yellow removal performance of this polymer from wastewater was investigated. Structure elucidation of hydrogel was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Surface morphology of adsorbent was investigated by scanning electron microscope (SEM-EDX) method and atomic and molecular structure was investigated by X-ray diffraction spectrum (XRD). Brilliant yellow adsorption efficiency was investigated in batch system by investigating variables such as adsorbent material amount, initial brilliant yellow concentration, temperature and contact time. The highest adsorption capacity was obtained as 183.68 mg/g at the initial brilliant yellow concentration of 150 mg/L, the dosage of 0.08 g/100 mL poly (Aam-co-N-VI)/Nd, the natural pH of the solution (9.45) and the temperature of 45 °C. The adsorption process followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics with internal diffusion as one of the rate determining steps. The adsorption process was found to be endothermic and spontaneous. The central composite design (CCD) in the response surface methodology (RSM) was used to determine the interaction effects of the selected parameters on the adsorption process and to optimize the adsorption efficiency of the process. ANOVA analysis based on central composite design-response surface methodology (CCD-RSM) showed that there was a good agreement between the second-order model prediction and the experimental values, resulting in an R^2 value of 0.9350. According to the numerical optimization results performed with Design-Expert software, the maximum removal efficiency was found to be 99.13% for 0.08 g/100 mL poly(Aam-co-N-VI)/Nd amount, 81.68 mg/L initial brilliant yellow concentration and 61.73 min reaction time.

The experimental results obtained showed that the poly(Aam-co-N-VI)/Nd hydrogel was effective in removing brilliant yellow dye from aqueous medium at a high rate.

Key words: Adsorption, brilliant yellow, polymeric adsorbent, neodymium

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun gereksinimleri, günümüz dünyasında hızla artmakta ve teknoloji, bu talepleri karşılamak adına sürekli olarak gelişmektedir. Bu ihtiyaçlara uygun, yaşamı kolaylaştıran yeni ürünler üretilmekte ve insanlar için sunulmaktadır. Polimer üretiminin başlangıcı ve hız kazanması, bu artan gereksinimlere yanıt verilmesini sağlamıştır. Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin belirli bir düzende bir araya gelerek oluşturduğu büyük moleküllerdir. Hafif, ucuz, şekillendirilmesi kolay ve taşınabilir olmaları nedeniyle, üzerinde hala çok sayıda araştırma yapılan polimerler, pek çok farklı alanda ve çeşitli amaçlarla kullanılmaya devam etmektedir. Bu nedenle polimerlere özel bir ilgi gösterilmektedir.

Boya, renk üreten bir kimyasaldır ve kumaşlar, kağıtlar ve rengi emen diğer şeyler gibi çeşitli malzemelere renk vermek için kullanılabilir. Doğal boya kullanımının kısa raf ömürleri, güneşte ve yıkamadan sonra hızla solma eğilimleri ve sınırlı renk seçenekleri gibi dezavantajları nedeniyle sentetik renklerin kullanımı günümüzde daha popüler hale gelmiştir. Güncel verilerde, yıllık 7×10^5 ton/yıl üretimle 100.000'den fazla ticari boya bilinmektedir. Endüstriyel talebi karşılamak için yılda 1,6 milyon ton boya üretildiği ve bu hacmin %10-15'inin atıksu olarak atıldığı tahmin edilmektedir. Sentetik boyaların kullanımı doğal boyalarla ilgili bazı sorunları çözmüş olsa da, endüstriden sentetik boyalarla kirlenmiş atıksuyun yeterli arıtma yapılmadan çevreye salınması, sentetik boyaların doğası gereği zararlı olması nedeniyle çevre için yeni endişeler yaratmıştır. Araştırmalara göre, tekstil endüstrisi boya emisyonlarının %54'ünden sorumludur ve çevresel boya deşarjına katkıda bulunan diğer önemli faktörler arasında boyama tesisleri (%21), boya ve tabakhaneler (%8), kağıt ve hamur endüstrileri (%10) ve boya üretim fabrikaları (%7) yer almaktadır.

Sentetik azo boyaları, mükemmel boyama özellikleri nedeniyle tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılarına ve uygulamalarına göre doğrudan, reaktif, dağıtıcı, asidik, bazik ve diğerleri dahil olmak üzere birçok sınıfa ayrılmaktadır. Çok sayıda tekstil endüstrisinden arıtılmadan sürekli atıksu deşarjı, çevre ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Azo boyaları ve bozunma ürünleri kanserojen, teratojenik ve mutajenik doğaları nedeniyle son derece zehirlidir. Dahası, sentetik azo boyalarına maruz kalmak, kişilerde genetik değişikliklere, cilt iltihabına, aşırı duyarlılık tepkilerine ve cilt tahrişlerine neden olabilir ve bu da nihayetinde su kalitesinin

bozulması da dahil olmak üzere diğer derin sorunlara yol açmaktadır. Azo boyaları, biyokimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak su kütlelerini bozar. Bu nedenle, boya içeren atıksuların çevre üzerinde olumsuz etkiyi önlemek ve gelecek nesiller için ekosistemimizin sürdürülebilirliğini korumak için çevre dostu ve uygun maliyetli teknolojiler kullanılarak etkili bir şekilde arıtılması gerekmektedir.

Tipik olarak, boya atıksuyuları koagülasyon-flokülasyon, aerobik veya anaerobik arıtma, elektrokimyasal arıtma, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtılır. Adsorpsiyon, prosesin etkinliği ve basitliği nedeniyle bu yöntemlerin en popüler olanıdır. Boya üretim fabrikalarında, yüksek gözenekliliği ve geniş yüzey alanı (500–2000 m²/g) nedeniyle boya giderimi için genellikle ticari aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak, ticari aktif karbon yüksek üretim maliyeti nedeniyle nispeten pahalıdır. Ayrıca, aktif karbonun rejenerasyonu, bu arıtma sisteminin işletme maliyetine katkıda bulunan yüksek basınçlı akış gerektirmektedir. Bu yüksek maliyet, boya giderimi için hem ekonomik hem de verimli olan alternatif adsorbentlerin aranmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada anyonik bir azo boya olan brilliant yellowun gideriminde adsorbent olarak kullanılmak üzere Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel laboratuvar ortamında sentezlenmiştir ve brilliant yellow boyasını arıtım performansı değerlendirilmiştir.

1.1. Boyar Maddeler

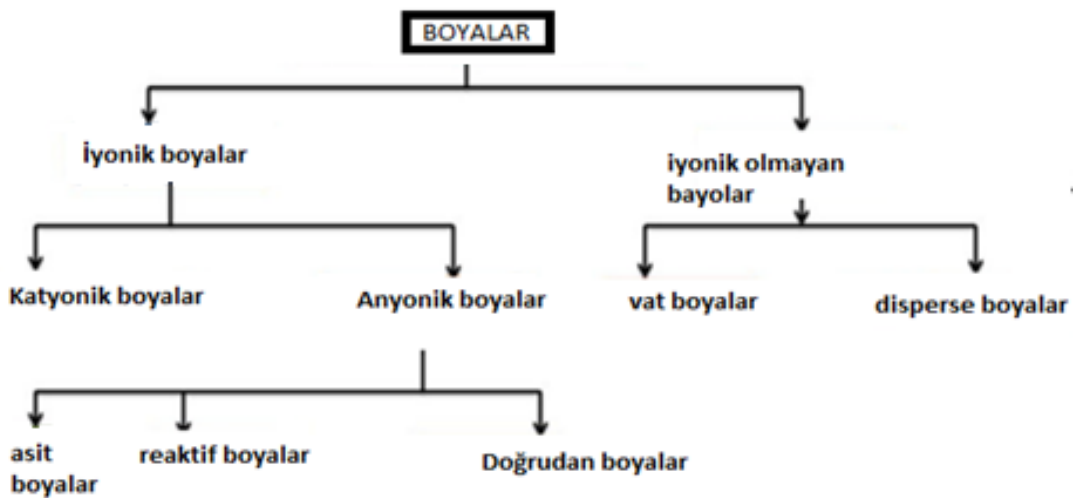
Boyalar genellikle büyük aromatik moleküllerdir ve sıklıkla birbirine bağlı birçok halka içerirler. Boya molekülü yapısındaki bir yan zincire bağlı aromatik halka yapısı rezonans ve dolayısıyla renk transferi için gereklidir. Renkten sorumlu rezonans yapıları, ışığın görünür spektrumunda emilim bantlarının kaymasına veya görünmesine neden olan yapılardır. Bir boyanın sentezinde, kimyasal yapı ve rengin korelasyonu bir kromojen-kromofor-okzokrom kombinasyonu ile elde edilir. Bir boya molekülünde üç temel grup bulunabilir, kromofor, okzokrom ve matris (Benkhaya ve ark. 2020). Bu nedenle, boyalar en az bir doymamış bileşik (kromoforlar) ve bir fonksiyonel grup (okzokromlar) içeren organik renklendiricilerdir. Yapıda bulunan kromofor, benzen, naftalin veya antrasen halkaları içeren aromatik bir yapı olmaktadır. Renk oluşumundan sorumlu kromofor grubu aşağıdaki radikallerle temsil edilir, azo (-N=N-); karbonil (=C=O); karbon (=C=C=C=); karbon-azot (>C=NH veya -CH=N-); nitrozo (-NO veya N-OH); nitro (-NO veya =NO-

OH); ve kükürt ($>C=S$ ve diğer karbon-kükürt grupları). Bunlar, bir kromojenle birlikte, boyaların kimyasal sınıflandırmasının temelini oluşturur. Kromojen-kromofor yapısı genellikle yeterli çözünürlük sağlamak için yetersiz olduğundan ve böylece boya malzemenin elyafına yapışamadığından, oksokromlara ihtiyaç duyulmaktadır. Oksokromlar boyanın rengini güçlendirir. Bağlayıcı afinite grupları olarak da bilinen oksokromlar, amin ($-NHX_2$), hidroksil ($-OH$), karboksil grupları ($-COOH$), aldehytler ($-CHO$), sülfonik asit ($-SO_3H$) veya bunların türevleri olabilmektedir (Berradi ve ark.2019, El-Sikaily ve ark.2012).

1.2. Boyaların Sınıflandırılması

Boyaların miktarı ve çeşitliliği tarih boyunca arttığından, bunları sınıflandırmak elzem hale gelmiştir. Yapılarına, kaynaklarına, renklerine, çözünürlüklerine ve uygulama yöntemlerine göre çeşitli sınıflandırmalar vardır. Temel olarak, en yaygın sınıflandırma kimyasal yapılarına ve uygulamalarına dayanmaktadır.

İyonik ve iyonik olmayan boyalar, Şekil 1.1’de gösterildiği gibi boyalar için iki ana kategoridir. Rengin yanı sıra, boyaların kimyasal yapısıyla ilişkili fonksiyonel gruplar onları kategorize etmek için kullanılır. Katyonik ve anyonik boyalar, iyonik boyaların alt kategorileridir. Vat boyalar ve dispersiyon boyalar, iyonik olmayan boyaların iki kategorisidir. İyonik boyalar, genel olarak, reaktivlikleri ve kansere neden olma özellikleri nedeniyle daha yüksek bir tehlike oluşturur.



Şekil 1.1. Boyaların iyon yüküne göre sınıflandırılması (Hunger, 2003)

1.2.1. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, daha ucuz direkt boyalara kıyasla yüksek ıslak mukavemet elde etmeyi mümkün kılar. Ancak, iyi bir uyum elde etmenin zorluğu nedeniyle kullanımları her zaman mümkün değildir. Bir diğer özelliği, klor dayanıklılığının ve aşırı koşullar altındaki ışık haslılığının vat boyalarından biraz daha düşük olmasıdır (Benkhaya ve ark., 2017).

Reaktif boyaların, alkali pH ve ısıнын etkisi altında uygulama süreci sırasında genellikle pamuk olan substrat/tekstil elyafı ile kovalent bağ oluşturan tek tekstil renklendiricileri olduğu bilinmektedir. Reaktif boyalar, boyama süreci sırasında elyafı kovalent olarak bağlanan vinil-sülfon, klorotriazin, trikloro pirimidin ve difloro-kloro pirimidin gibi reaktif gruplar içerir. Adsorpsiyon sonuçları, reaktif boyaların sulu ortamda çözünür olması ve daha büyük negatif yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, adsorpsiyon sürecinin anyonik boyalar ile adsorbentin pozitif yüklü yüzeyleri arasındaki elektriksel çekimle ilgili olduğunu göstermektedir (Rachakornkij ve ark., 2021). Başlangıçta, bu boyalar selüloz lifleri için tasarlanmıştı, ancak günümüzde pamuk, yün ve poliamid kumaşlar için kullanılmaktadır. Ayrıca, protein ve poliamid lifler için bazı reaktif boyalar da ticari olarak mevcuttur. (Raval ve Shah, 2017). Renk Endeksinde yaklaşık 1150 giriş ve sürekli artan hacimlerle, reaktif boyaların küresel renklendirme işindeki önemi yeterince vurgulanamaz. 1956'dan 1971'e kadar (1969 hariç) her yıl en az bir yeni reaktif grubun tanıtılmasına rağmen, klorotriazinler ve vinil-sülfonlar, reaktif sistem alanında eşit derecede iyi bilinen yerleşik bir konuma sahiptir. Boyaların üretim süreci sırasında %1-2 oranında kayıp meydana geldiği, kullanım sırasında ise boyaların %1-10'unun tekrar çevreye salındığı tahmin edilmektedir. Reaktif boyalar için tahmini kayıp %4 civarındadır. Diğer kaynaklara göre, renklendirme sürecinden sonra, başlangıç boya yükünün yaklaşık %10-50'si kullanılmadan kalmaktadır. Reaktif boyaların diğer boyalar arasında en sorunlu boyalar olduğu bilinmektedir, çünkü bunlar geleneksel işlem sistemlerinden etkilenmeden geçme eğilimindedir, bu nedenle giderilmeleri zor bir iştir (Lazaridis ve ark., 2003).

1.2.2. Direkt boyalar

Direkt boya, tekstil endüstrisinin boyama ve baskı süreçlerinde hala en yaygın olarak uygulanan boyadır. Direkt boyalar suda çözünür ve anyonik yapıdadır ve tekstil

endüstrisinde pamuk, viskon, ipek, yün ve deri baskı ve boyama işlemlerinde %17'lik bir paya sahiptir. Bu boyalar suda çözünür anyonik boyalar olmasına rağmen, asit grupları elyafa bağlanma aracı olmadığından asit boyaları olarak sınıflandırılmazlar. Bu boyalar herhangi bir sabitleme gerektirmediklerinden, direkt boyalar olarak adlandırılırlar. Başlıca kromofor tipleri şunlardır, azo, stilben, ftalosiyanin, dioksazin, formazan, antrakinon, kinolon ve tiyazol. Direkt boyaların kullanımı kolay, çok çeşitli renk ve tonlara sahip oldukları, ancak yıkamaya karşı düşük dirençleri olduğu bilinmektedir (Benkhaya ve ark., 2019).

1.2.3. Asit boyalar

Asit boyalar, adlarından da anlaşılacağı gibi, moleküllerinde bir veya daha fazla asidik fonksiyon (SO_3H ve COOH) içerir. Asit boyalar toplam boya tüketiminin yaklaşık %30 ila %40'ını oluşturur. Tekstil, baskı ve boyama, kağıt, deri, gıda, kozmetik, ilaç ve diğer endüstrilerde (örneğin naylon, yün, ipek ve modifiye akrilik boyama) kullanılırlar (Benkhaya ve ark., 2020).Boya molekülleri yapısal olarak çok farklıdır ve genellikle bazı metal kompleksleri içerir. Grubun tanımlayıcı özelliği, suda çözünürlüğü sağlayan sülfonatlı grupların ve azo-kromofor sistemlerinin (en önemli grup), antrakinon, trifenilmetan veya bakır ftalosiyaninin varlığıdır (Benkhayave ark., 2017).

1.2.4. Katyonik-basic boyalar

Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylonlar, modifiye polyesterler, katyon boyanabilir polietilen tereftalat ve bir dereceye kadar tıpta da kullanılır. Başlangıçta ipek, yün ve tanen mordanlı pamuk için kullanılmaktadır. Bu suda çözünür boyalar çözeltide renkli katyonlar verir ve bu yüzden katyonik boyalar olarak adlandırılırlar. Başlıca kimyasal sınıfları diazahemicyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akridindir (Kyzas ve ark., 2013).

1.2.5. Dispers boyalar

Esas olarak polyesterde ve bir ölçüde naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyaflarda kullanılır. Bunlar, sulu dispersiyondan hidrofobik elyaflar için kullanılan, esasen

suda çözünmeyen noniyonik boyalardır. Genellikle azo, antrakinin, stiril, nitro ve benzodifuranon grupları içerirler (Qin ve ark., 2020).

1.2.6. Vat boyaları

Bu tür boyalar suda çözünmez. Başlıca uygulamaları selüloz elyaf, özellikle pamuk boyama içindir. Uygulamalarının dezavantajı, suda pratik olarak çözünmez olmaları ve dolayısıyla selüloz elyaflara karşı hiçbir afiniteleri olmaması nedeniyle, kullanımlarının zor olmasıdır (indirgeme ve oksidasyon mekanizmaları). Geleneksel tank boyama işlemlerinde, boya alkali ortamda güçlü indirgeyici maddelerle indirgenir, bunların en önemlisi sodyum ditionittir ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Balan ve ark., 2021).

Her bir boyanın spesifik özellikleri, uygulaması ve toksisitesi Tablo 1.1’de listelenmiştir.

Tablo 1.1. Çeşitli boyaların spesifik özellikleri, uygulamaları ve toksisiteleri (Hunger, 2003).

Boya	Örnekler	Özellikler	Uygulama	toksisite
Asidik	Asit kırmızısı 183, asit turuncusu 10, asit turuncusu 12, asit turuncusu 8, asit kırmızısı 73, asit kırmızısı 18, metil turuncu, amido siyahı 10B, indigo karmin	Suda çözünür, anyonik	Naylon, yün, ipek, kağıt, deri, mürekkep püskürtmeli baskı	Kanserojen (iyi huylu ve kötü huylu tümörler)
Katyonik	Metilen mavisi, janus yeşili, temel yeşil 5, temel mor 10, rodamin 6G	Suda çözünür, çözültide kalan renkli katyonlar. Bazı boyalar biyolojik aktivite gösterir	Kağıt, poliakrilonitril, modifiye edilmiş naylonlar, modifiye edilmiş polyesterler, tıpta antiseptik olarak	Kanserojen (iyi huylu ve kötü huylu tümörler)
Dispers	Dispers turuncu 3, Dispers kırmızı, dispers kırmızı 1, dispers sarı 1	hidrofobik sulu dispersiyon için suda çözünmez, iyonik değildir.	Polyester, naylon, selüloz, selüloz asetat, akrilik elyaflar	Alerjik (cilt), kanserojen
Direkt	Kongo kırmızısı, direkt kırmızı 23, direkt turuncu 39, direkt mavi 86	Suda çözünür, anyonik, metal tuzlarıyla şelat oluşturarak yıkama haslığını artırır	Polyester, naylon, selüloz, selüloz asetat, akrilik elyaflar	Mesane kanseri

Tablo 1.1 devamı

Reaktif	Reaktif siyah 5, reaktif yeşil 19, reaktif mavi 4, reaktif kırmızı 195, reaktif kırmızı 198, reaktif mavi 19, reaktif kırmızı 120	Son derece yüksek yıkama haslığı sayesinde Lif ile kovalent bağ oluşumu, Direkt boyalardan daha parlak boyama	Pamuk, yün, naylon, mürekkep püskürtmeli tekstil baskı	Dermatit, alerjik konjonktivit, rinit, mesleki astım
Vat	Vat mavi 4, vat yeşil 11, vat turuncu 15, vat turuncu 28, vat sarı 20	Alkali bir banyoda (NaOH) indirgedikten sonra çözünür tuzları kullanır	Selülozik lifler	-

1.3. Anyonik Azo Boya Olarak Brilliant Yellow

Anyonik azo boyalar, kimyasal yapılarında azo grubu ($-N=N-$) bulunduran ve genellikle parlak, kalıcı renkler sağlayan organik bileşiklerdir. Dünya çapında, azo boyalar endüstriyel kullanım için yaklaşık 3000 farklı kombinasyonda sentezlenmektedir. Literatüre göre, azo boyalar boya maddelerinin yaklaşık %80'ini oluşturur (Selvaraj ve Ark., 2021). Azo boyalar tipik olarak aromatik birincil aminleri diazotize ederek ve amino asitler ve hidroksi asitler gibi elektron açısından zengin nükleofilik gruplarla birleştirilerek yapılır. Bu boyalar, tekstil, kağıt, plastik, deri ve mürekkep gibi geniş bir endüstri yelpazesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyaların kimyasal yapısı, renk yoğunluğu ve kimyasal stabilite açısından çeşitlilik göstermelerini sağlamaktadır. Özellikle suyla iyi çözünebilen anyonik yapıları, farklı yüzeylere kolayca bağlanmalarını mümkün kılmaktadır (Ajmal ve ark., 2014; Kapoor ve ark., 2021).

Brilliant yellow (parlak sarı), anyonik azo boyaların önemli bir örneğidir ve canlı sarı rengi sayesinde endüstride sık tercih edilen bir boyadır. Bu boya, tekstil ürünlerinden plastik malzemelere kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle pamuklu kumaşların boyanmasında etkin bir rol oynar ve renk kalıcılığı ile öne çıkmaktadır. Anyonik azo boyaların yaygın kullanımına rağmen, çevresel etkileri ve sağlık üzerindeki potansiyel riskleri, bu tür boyaların kontrolsüz şekilde kullanımını sınırlayan faktörler arasında yer almaktadır. Brilliant yellow ve diğer azo boyalar, arıtma süreçleriyle güvenli hale getirilmeli ve çevreye olan zararları minimize edilmelidir (Krishna Mohan ve ark., 2016; Mittal ve ark., 2012).

1.3.1. Brilliant yellow boyar maddesinin kimyasal özellikleri

Anyonik yapı; brilliant yellow, negatif yüklü (anyonik) bir boya olduğu için sulu çözeltilerde çözünür ve genellikle iyonik bağlarla yüzeylere tutunur.

Azo grubu; boyanın yapısında azo ($-N=N-$) grubu bulunur, bu da boyaya sarı rengi kazandırır.

Renk tonu; parlak sarı renkte bir pigmenttir.

Çözünürlük; su ve diğer polar çözücülerde genellikle çözünürdür (Ajmal ve ark., 2014).

1.4. Azo Boyaların Neden Olduğu Sağlık, Çevre Sorunları ve Toksisitesi

Tekstil endüstrisi, uygun atıksu arıtımı yapılmadan su kütlelerine deşarj edilen azo boyaları da içeren muazzam miktarda atıksu bertaraf eder. Bu azo boyaları, içerdikleri çok sayıda zararlı metal ve kimyasalın yanı sıra, ksenobiyotik ve düzensiz karakterlerinin bir sonucu olan yüksek pH'ları nedeniyle yaşam üzerinde uzun süreli bir etkiye sahiptir (Selvaraj ve ark., 2021). Arıtılmamış atıksuya kıyasla, amino asit içeren arıtılmış atık sular, azo boyaları bertaraftan önce veya sonra parçalandığında muhtemelen orijinal bileşenlerinden çok daha zararlıdır (Khalaj ve ark., 2018; Mudhoo ve ark., 2020). Su ekosistemlerinde tekstil boyalarının varlığı su bitkileri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Işığın su ortamının ışık bölgesine girmesini engeller (Liang ve ark., 2017). Sonuç olarak, sucul yaşam alanlarında değişiklikler ve sucul bitki örtüsüne kıyasla fotosentezde düşüş gibi dikkate değer ekolojik sonuçlar oluşur (Benkhaya ve ark., 2015). Dahası, bu sıvı atık maddelerle temas, bireylerde genetik değişikliklere, cilt iltihabına, aşırı duyarlılık reaksiyonlarına ve cilt tahrişlerine neden olabilir ve potansiyel olarak su kalitesinin bozulması (hoş olmayan koku ve renk bozulması olarak kendini gösterir) ve tehlikeli hale gelmesi gibi çeşitli önemli sorunlara yol açabilir (Sarvajith ark., 2018). Öte yandan, suda tekstil boyalarının konsantrasyonunun artması oksijen seviyelerini düşürür, güneş ışığının girmesini engeller ve sucul floraya ve hayvanların biyolojik aktivitesine zarar verir (Ghaedi ark., 2015). Biyolojik olarak parçalanabilir olmamaları ve fizikokimyasal bozunmaya karşı direnç göstermemeleri nedeniyle, azo boyalarının yaklaşık %60-70'i zehirli, kanserojendir ve geleneksel arıtma prosedürlerine dirençlidir (Rawat ark., 2018). Bu toksik elementlerin kontrolsüz salınımı ötrofikasyona neden olur, bu da deniz

bitkilerinde fotosentezi etkiler ve uzun vadeli riskler oluşturur. Öte yandan, boyalar ve tekstil pigmentleri içeren atıksu parlak renklidir, dalgalanan bir pH'a sahiptir ve yüksek miktarda toplam organik karbon (TOK), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda parçacıklar içerir. Bu askıda kalan maddeler, suyun balıkların solungaçlarından akışını engelleyerek gaz değişimini engeller ve bu da büyümede azalmaya veya ölüme neden olabilir (Berradi ve ark., 2019). Reaktif azo boyaları, yavru balıklarda solungaç mikronükleuslarının oluşumunu zamana bağlı bir şekilde hızlandırırken, eritrosit mikronükleuslarının üretimini doza ve zamana bağlı bir şekilde hızlandırarak yetişkin balıklar üzerinde genotoksik etkilere sahip olabilir (Sharma ve ark., 2022; Zheng ve ark., 2021).

Balıklar, hipoksinin bağışıklık sistemleri ve fizyolojik tepkileri üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle birçok hastalığa karşı hassastır. Sonuç olarak, kirli balık tüketiminin insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi vardır (Zheng ve ark., 2021). Boyalar ve pigmentler gibi organik maddeler tekstil terbiye işlemlerinden çıkan atıksu yoluyla çevreye salındığında, bakteriyel oksijen tüketimini düzenleyen doğal sistemler bunu telafi edemez (Wan ve ark., 2017). Durgun su koşullarında, bakteriler 7-8 mg organik maddeyi parçalayıp bir litre sudaki tüm oksijeni tüketebildiğinden, bu durum yetersiz oksijenlenmeye yol açabilir (Lim ve ark., 2010). Organik atıkların biriktiği su kaynaklarında hoş olmayan bir tat, bakteri büyümesi, zararlı aromalar ve renklenme vardır (Khatab ve ark., 2018). Doymamış moleküllerin kimyasal reaktifliği ile kalıcılıkları arasındaki güçlü korelasyon nedeniyle, doymuş bileşiklere kıyasla daha az dayanıklılık gösterirler. Aromatik bileşikler daha fazla ikame ediciye sahip olduklarında daha dayanıklıdır, halojen ikame edicilere sahip olduklarında ise alkil grubu boyalar daha kalıcıdır (Lim ve ark., 2010). Mikroalgler, birincil üreticiler olarak sucul ortamlarda önemli bir rol oynar ve hem çevreye hem de ekonomiye fayda sağlar. Bununla birlikte, sucul ortamlarda boya kirliliğinin varlığı mikroalglerin gelişimini engeller ve besin zinciri boyunca entlerin ve enerjinin iletilmesini bozar. Yüksek toksisiteleriyle bilinen tekstil azo boyalarının, hem insanlarda hem de hayvanlarda kansere neden olma potansiyeli de dahil olmak üzere çok sayıda hastalıktan sorumlu olduğu bulunmuştur (Jin, 2021; Tounsadi ve ark., 2020). Tekstil azo boyaları, dermatit ve merkezi sinir sistemi dahil olmak üzere bir dizi hastalıkla ilişkilendirilmiştir. Enzimlerin kendilerinin etkisiz hale gelmesine neden olan enzimatik kofaktörlerin ikamesi, bu sorunların kaynağı olabilir (Wu 2021). Tekstil boyaları, özellikle toza maruz kaldığında yutulduğunda veya solunduğunda ciltte ve

gözlerde tahrişe neden olabilir (Clark, 2011). Ayrıca, benzidin bazlı azo boyalarının laboratuvar hayvanlarında kanserojen ve insan mesanelerinde kanserojen olduğu bulunmuştur (Sen ve ark., 2016).

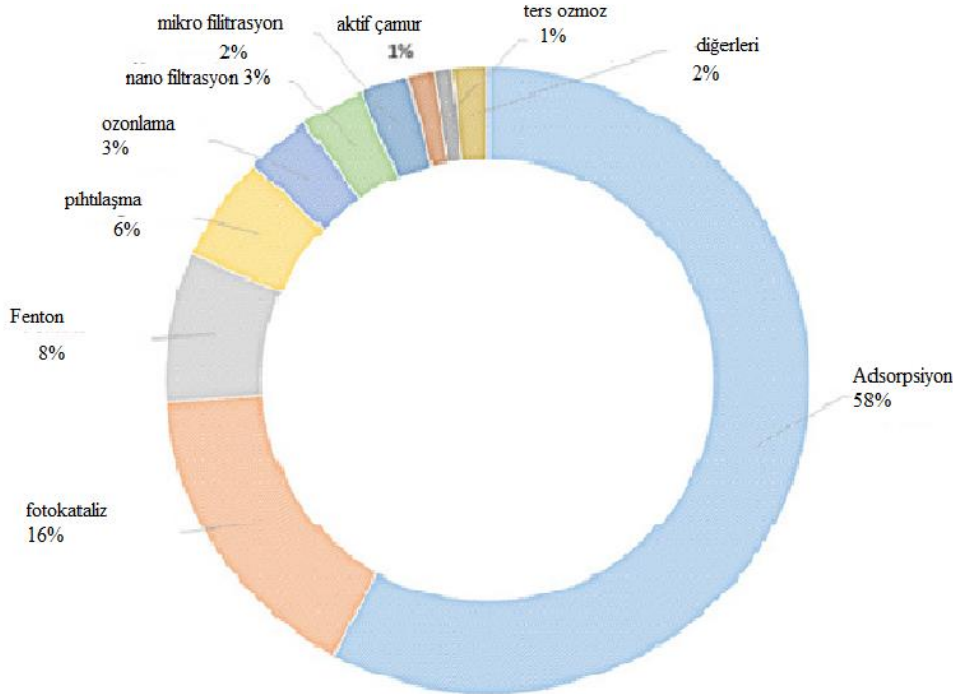
1.5. Atıksularda Boya Giderim Yöntemleri

Temiz içme suyu elde etmek, antropojenik faaliyetler ve güvenli olmayan erişim nedeniyle, günümüzde insanları etkileyen en büyük küresel endişelerden biridir. 2030 yılına gelindiğinde, dünya nüfusunun yaklaşık %47'si temiz su kıtlığı sorunuyla karşı karşıya kalacaktır (Islam ve ark., 2021). Bu nedenle, güvenli ve saf içme suyu edinimini sağlamak için mikroorganizmaları ve tekstil boyaları gibi organik kirleticileri ortadan kaldırmaya yönelik küresel talep artmaktadır. Ne yazık ki, çoğu orta ve düşük gelirli ülke için suyu temizlemek için gereken kaynaklar pahalıdır ve bu nedenle uygulanabilir değildir. Tekstil endüstrisi küresel ekonomik büyümeye katkıda bulunmaktadır; Çin, Avrupa Birliği, Hindistan ve Amerika Birleşik Devletleri tüm tekstil türlerinin başlıca ihracatçılarıdır (Atkar ve ark., 2021; Darwesh ark., 2021). Ayrıca, dünya tekstil tüketiminin yaklaşık %55'i büyük bir tekstil üreticisi haline gelen Çin'den kaynaklanmaktadır (Islam ark., 2021). Tekstil ve kağıt endüstrileri, çevre ve halk sağlığı üzerinde zararlı etkisi olan 10.000'den fazla farklı sentetik boya ve pigment kullanmaktadır (Al-Tohamy ve ark., 2020, Ali ve ark., 2022). Selüloz malzemeler (örneğin bitkilerden elde edilen pamuk, suni ipek ve keten), ipek, yün ve tiftik gibi protein kumaşlar ve naylon, akrilik ve polyester gibi sentetik kumaşlar, tekstil fabrikalarında ıslak ve kuru yöntemler kullanılarak üretilir (Ali vd., 2021b, Ali ve ark., 2021c). Yıkama döngüsü, tekstil boyama işleminin son aşamasıdır ve suya deşarj edilen fazla renk ve pigmentlerin ortadan kaldırılmasıyla sonuçlanır ve böylece su kirliliğine katkıda bulunur (Tounsadi ve ark., 2020, Wu ve ark., 2021). Dahası, suya deşarj edilen tekstil boyaları uzun süreler boyunca çevrede ve yeraltı su kaynaklarında kalır. Sonuç olarak, sürdürülebilir bir sürecin geliştirilmesi, renk giderme teknolojisinin ilerlemesi için kritik öneme sahiptir.

Mevzuat açısından, özellikle azo boyaları içeren atık suların arıtımı konusunda henüz dünya çapında bir mutabakat yoktur. Tekstil endüstriyel atıkları tipik olarak 0,6 ila 0,8 g/L'lik bir boya konsantrasyonu içerir. Ancak, boyanın atıksuda kalıcılığı kirliliğe yol açar (Jadhav ve ark., 2007). Bu nedenle, bu tür atıkları arıtmak için etkili bir boya giderme işlemi arama ve geliştirme gereksinimi vardır.

Boyaların giderilmesinin önemi bir dizi faktör tarafından yönlendirilir; sağlığa zararlıdır, sıklıkla mutajenik ve kanserojendirler, sulu ortamda fotosentetik aktiviteyi engellerler ve çok düşük seviyelerde bile (<1 ppm) su kütlelerinde oldukça görünür ve bu istenmeyen bir durumdur; renk, su kalitesini etkileyen en belirgin parametredir (Crini, ve ark., 2006; Chikri, ve ark., 2020). Son yıllarda, boya atık su arıtımı için ideal teknolojiyi bulmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Son 30 yılda çok sayıda yöntem incelenmiş olsa da, sahip oldukları sınırlamalar nedeniyle günümüzde yalnızca birkaçı ilgili endüstriler tarafından gerçekten uygulanmaktadır (Katheresan ve ark., 2018).

Boyaları sulu ortamdan uzaklaştırmak için kimyasal oksidasyon, fiziksel ayırma ve biyolojik bozunma gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmıştır. Boya giderimi için çeşitli teknikler hakkında mevcut literatür yüzdesini gösteren pasta grafiği Şekil 1.2’de verilmiştir. Kullanılabilirliği, basitliği, yüksek verimliliği ve çok çeşitli konsantrasyonlarda ölçeklenebilirliği nedeniyle adsorpsiyon teknolojisi mevcut arıtma teknikleri arasında çok fazla ilgi görmüştür, aktif karbon aerogelleri, aktif karbon, grafen oksit, zeolit, bitki kalıntıları ve çok duvarlı karbon nanotüpler dahil olmak üzere çok sayıda boya adsorbantı araştırılmıştır.



Şekil 1.2. Boya giderimi için çeşitli teknikler hakkında mevcut literatür yüzdesini gösteren pasta grafiği.

1.6.Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye adsorbat (adsorbent), adsorplayan maddeye adsorbant denilmektedir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon, öncelikle yüzey enerjisinin bir sonucu olarak fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle meydana gelebilir. Genel olarak, kısmen açığa çıkmış yüzey parçacıkları diğer parçacıkları pozisyona çekme eğilimindedir. Adsorpsiyonu sınıflandırmanın birkaç yolu vardır ve Şekil 1.3’de, adsorbent ile kirletici arasında oluşan bağın (fiziksel veya kimyasal bağlar) doğasına dayalı bir sınıflandırma gösterilmiştir (Uthven ve ark., 2015, Terry ve Noble, 2004).

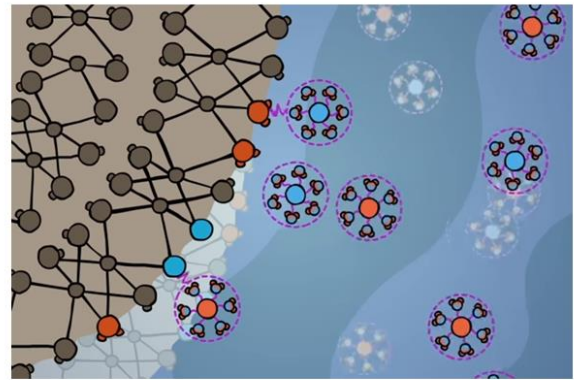
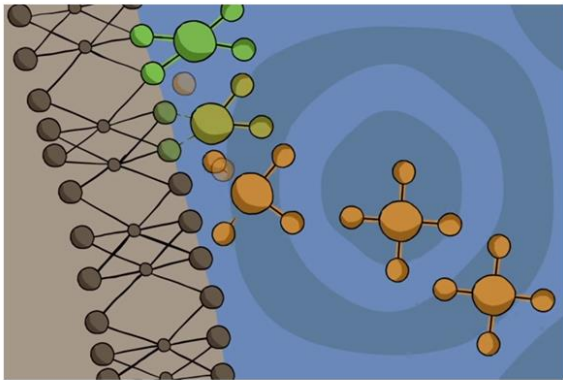
Her fazın (sıvı, katı, gaz) molekülleri arasındaki etkileşimler farklı bağlar oluşturabilir:

Birincil bağlar

- Spesifik, **kimyasal adsorpsiyon**, kemisorpsiyon
- Elektron transferi, kovalent bağlar
- Tek katmanlı, yavaş
- Kısa mesafelerde hareket edebilir
- Moleküllerin yapısını değiştirir
- Geri döndürülemez

İkincil bağlar

- Fiziksel adsorpsiyon, **fiziksel adsorpsiyon**, van der Waals etkileşimleri uzun menzilli ancak zayıftır
- Kimyasal bağ veya Coulomb etkileşimi yoktur
- Çok katmanlı, hızlı
- Neredeyse her katı yüzeyde meydana gelir, geri dönüşümlü işlem
- Oluşturulan bağ enerjisi polarize edilebilirliğe bağlıdır



Şekil 1.3. Adsorpsiyon bağlarının çeşitleri ve adsorpsiyonun doğası (URL-1)

Adsorpsiyon, endüstrilerin atık suda bulunan tehlikeli inorganik/organik kirleticileri azaltmak için kullandığı ileri atıksu arıtımının en etkili süreçlerinden biridir. Birçok tekstil endüstrisi, boya atıklarının arıtımı için ticari aktif karbon kullanmaktadır. Birçok

araştırmacı, doğal malzemelerden, endüstriyel katı atıklardan, tarımsal yan ürünlerden ve biyosorbentlerden türetilen çeşitli düşük maliyetli adsorbanların öncül olarak kullanılmasının uygulanabilirliğini bilinmektedir.

Katı sorbentler kullanan adsorpsiyon teknikleri, özellikle geleneksel biyolojik atıksu arıtma işlemlerinden neredeyse hiç etkilenmeyenler olmak üzere, belirli kimyasal kirletici sınıflarını sulardan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Ancak, önerilen tüm sorbent malzemeler arasında, aktif karbon atık sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için en popüler olanıdır (Babel ve Kurniawan, 2003, Derbyshire ve ark., 2001, Ramakrishna ve Viraraghavan, 1997). Son yıllarda maliyetli aktif karbonun yerini alacak alternatif sorbentlerin üretimine yönelik araştırma ilgisi yoğunlaşmıştır. Dikkat, kirleticileri düşük maliyetle kirleticilerden arındırabilen çeşitli doğal katı desteklere odaklanmıştır

Adsorpsiyon sürecinin avantajları arasında adsorbanların yeniden kullanılabilirliği, yüksek verimlilik ve atıksudan boyanın giderilmesi için gereken kısa süre yer alır (Li, 2019, Akpomie ve Conradie, 2020). Zeolitler, alümina, silika jel ve aktif karbon dahil olmak üzere çeşitli adsorbanlar, atık sudan boya giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyopolimer zeolit adsorbanı, sırasıyla %75,3, %81,2 ve %86,6'lık renk giderim yüzdeleriyle Kristal Menekşe (15 mg/L; pH 7,5), Bazik Fuksin (15 mg/L; pH 9,0) ve Metilen Mavisi (15 mg/L; pH 8,0) gibi boya içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmıştır (Brião, 2018). 25–500 mg/L boya konsantrasyonunda ve 0,025–0,1 g/L adsorban doz aralığında adsorbent olarak kompozit parçacıkları kullanılarak %90'a kadar Kongo Kırmızısı renk giderimi elde edilmiştir (Madan ve ark, 2019).

Farklı adsorbent türleri çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir; ancak en yaygın olanları aşağıda listelenmiştir (Crini,ve ark., 20189),

- Doğal malzemeler, talař, odun, tuęla veya boksit;
- Yapı ve özelliklerini geliştirmek için işlenmiş doğal malzemeler, aktif karbonlar, aktif alümina veya silika jel;
- Üretilen malzemeler, polimerik reçineler, zeolitler veya alümino-silikatlar;
- Tarımsal katı atıklar ve endüstriyel yan ürünler, hurma çekirdekleri, uçucu kül veya kırmızı çamur;
- Biyosorbentler, kitosan, mantar veya bakteriyel biyokütle.

Bir diğer sınıflandırma ise kökenlerine göre şöyledir,

- Doğal adsorbentler arasında karbon, kil, kil mineralleri, zeolitler ve cevherler bulunur. Bu doğal malzemeler genellikle nispeten ucuz, bol, bol ve kolayca elde edilebilir;.
- Sentetik adsorbentler, tarımsal ürün ve atıklardan, evsel atıklardan, endüstriyel atıklardan, kanalizasyon çamurlarından ve polimer adsorbentlerden üretilen adsorbentlerdir.

Bir adsorbentin sahip olması gereken özellikler; çeşitli atık su parametreleri altında çalışabilme yeteneği, maliyet etkinliği, çeşitli kirleticilerin giderim kapasitesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çeşitli konsantrasyonlar için yüksek seçicilik, yüksek gözeneklilik ve özgül yüzey alanı, yüksek dayanıklılık, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, rejenerasyon kolaylığı, hızlı kinetik ve büyük miktarlarda mevcut olabilmedir (Mok ve Ching, 2020).

1.6.1. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler

Sıvı faz adsorpsiyonunun verimliliği ve dolayısıyla su arıtma prosesinin optimum çalışması çeşitli parametrelere bağlıdır. Adsorpsiyonu etkileyen ve en çok incelenen etki faktörleri aşağıda açıklanmıştır.

1.6.1.1. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biri olabilir, çünkü adsorban yüzeyindeki bağlanma yerlerinin bulunabilirliğini azaltarak veya artırarak boya gideriminin verimliliğini dolaylı olarak etkiler. Çoğu zaman, boya giderme yüzdesi artan başlangıç boya konsantrasyonuyla azalır. Bu olgu, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğuyla açıklanabilir. Bu durumda, başlangıç konsantrasyonu arttıkça, yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarında yüksek kütle transferi itici gücünden kaynaklanan adsorbentın kapasitesi de artar. Çözünenin başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon süreci için bir itici güç görevi görür ve çözeltiden (daha fazla boya miktarıyla) adsorbentın serbest yüzeyine difüzyon ve kütle transferi süreçlerini destekler (Al-Ghouti ve ark., 2020; Seow ve ark., 2016). Çözeltinin konsantrasyonu artarsa ve bununla birlikte bağlı malzeme miktarı da benzer bir eğilim gösterirse, düşük başlangıç çözelti konsantrasyonunda adsorbentın yüzey alanı ve

dolayısıyla adsorpsiyon bağlanma bölgelerinin sayısı yüksektir, bu nedenle kirletici iyonlar veya moleküller adsorbent yüzeyine kolayca bağlanabilir. Daha yüksek başlangıç çözelti konsantrasyonlarında, toplam kullanılabilir adsorpsiyon bölgeleri sınırlıdır ve bu da kirleticilerin giderim yüzdesinde bir azalmaya neden olabilir. Daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarındaki artış, artan itici güçlere atfedilebilir (Tejada-Tovar, ve ark., 2021; Mondalve ark., 2018). Düşük konsantrasyonlarda, aktif bölgelerin boya moleküllerine oranı yüksek olabilir ve bu da tüm moleküllerin adsorbentle etkileşime girmesine ve çözüldükten neredeyse anında uzaklaştırılmasına olanak tanır. (de Farias Silva ve da Gama, 2020). Bir itici güç olmasına rağmen, başlangıç konsantrasyonunun bir parametre olarak açık, genelleştirilebilir bir etkisi mümkün değildir çünkü birkaç deneysel koşul, incelenen belirli kirletici ve adsorbent üzerinde birlikte etki eder (Tejada-Tovar ve ark. 2021; Mondal, ve ark., 2018).

1.6.1.2. Çözelti pH'ının etkisi

pH adsorbentin kapasitesini ve prosesin verimliliğini etkiler. pH, kirleticilerin çözelti kimyasını, adsorbent içindeki fonksiyonel grupların aktivitesini, çözeltide bir arada bulunan iyonlarla rekabeti ve adsorbanın yüzey yükünü etkiler. Sulu ortamın pH'ı ayrıca adsorbanın özelliklerini, adsorpsiyon mekanizmasını ve boya moleküllerinin ayrışmasını da etkileyebilir. Sadece adsorban değil, aynı zamanda boyanın kimyasal yapısı da çözeltinin pH'ı ile değiştirilebilir. pH, yüzey yükünü ve adsorbe edilen iyonun iyonlaşma derecesini değiştirir (Rápó, Szép ve Keresztesi, 2018, Brito ve Veloso, 2018). Pratik uygulamalar, anyonik boyaların asidik ortamda adsorbent yüzeyine daha etkili bir şekilde bağlandığını, katyonik boyaların ise bazik ortamda daha etkili bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Genellikle, sulu boya çözeltisinin pH'ı HCl ve NaOH ile ayarlanır (Rápó, Szép ve ark. 2018)

1.6.1.3. Adsorbent dozajının etkisi

Adsorbent, belirli bir başlangıç konsantrasyonu için adsorbent kapasitesini belirlediğinden, adsorbentin dozajı önemli bir parametredir (Sentürk ve ark., 2020). Kroecker kuralına göre, sabit bir başlangıç konsantrasyonu için özgül adsorplanan hacim, artan adsorban kütlesiyle azalmaktadır (Pernyeszi ve ark., 2019). Bu nedenle, adsorbent

dozunun artırılması, boya gidermenin verimliliği ve performansı ile pozitif olarak ilişkilidir. Artan adsorbent dozuyla, sabit kirletici konsantrasyonlarında, adsorpsiyon için daha fazla aktif yüzey alanı mevcut olur ve daha fazla aktif adsorpsiyon alanı mevcuttur (Ma ve ark., 2020). Boya giderme işlemi sırasında, kapasite iki nedenden dolayı azalabilir; adsorpsiyon bölgeleri doymamış kalırken adsorpsiyon için mevcut bölge sayısı artması veya adsorban partiküllerinin aglomerasyonu veya kümelenmesi sonucu mevcut yüzey alanı azalır ve difüzyon yolu uzunluğu artar (Popa ve ark. 2021)

1.6.1.4. Adsorbent parçacık boyutunun etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında düzenli olarak araştırılmasa da parçacık boyutu, heterojen kimyasal reaksiyonlarda ve adsorpsiyonda önemli bir faktör olmaktadır (Stjepanovic ve Velic, 2021). Bir adsorbent partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artar. Burada adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalinin artması yani adsorpsiyonun artması demektir. Küçük parçacık boyutları daha yüksek özgül yüzey alanıyla sonuçlanır. Bir katı malzemenin kütle birimi başına toplam yüzey alanı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı, sorpsiyon prosesleri için önemli bir özelliktir. Özgül yüzey alanı, parçacıkların büyüklüğüne, malzemenin yapısına ve gözenekliliğine bağlıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin parçacık boyutuyla ilişkisi iki kriterle bağlıdır ve kriterler şunlardır; boya molekülünün kimyasal yapısı (iyonik yükü) ve kimyası (hidrolize türler oluşturma yeteneği) ve adsorbentin kendine özgü özelliği (kristallığı, gözenekliliği ve polimerik zincirlerin sertliği) (Aljeboree ve ark., 2017).

1.6.1.5. Çözelti sıcaklığının etkisi

Sıcaklık reaksiyonun doğasını endotermikten ekzotermiğe veya tam tersine kaydırarak arıtım sürecini etkilediği için önemli bir fiziko-kimyasal faktördür (Yeow ve ark., 2020). Ayrıca adsorpsiyon miktarını artırabildiği veya azaltabildiği için adsorpsiyon üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sıcaklık, adsorbent ve kirleticiye bağlı olarak sorpsiyonun verimliliğini farklı şekilde etkileyebilir (El-Harby, ve ark., 2017). Sıcaklık, adsorbanı, adsorpsiyon bölgelerini ve aktivitesini kimyasal olarak değiştirebilir. Sıcaklık arttıkça, kimyasal reaksiyon hızı da artar, bu nedenle sorpsiyon süreci kemisorpsiyon ise

($\Delta H_{\text{kemisorpsiyon}} = -200 \text{ kJ/mol}$), daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek sorpsiyon verimliliği görülecektir. Öte yandan, süreç fiziksel bir adsorpsiyon ise ($\Delta H_{\text{fiziksel adsorpsiyon}} \approx -20 \text{ kJ/mol}$), daha yüksek sıcaklıklar adsorpsiyonu olumsuz etkileyecektir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorpsiyon olması, prosesin endotermik, düşük sıcaklıklarda ise ekzotermik yapısını gösterebilir. (Szende ve ark., 2020)

1.6.1.6. Katı sorbentin aktivasyonu, yüzey modifikasyonu

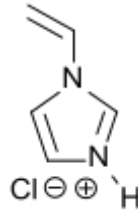
Adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini arttırmak için farklı tipte fiziksel ve kimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. En yaygın fiziksel modifikasyon yöntemleri dondurma, kırma, kaynatma/ısıtma ve kurutmadır. Bu türler yüzey modifikasyon tekniklerinin kullanımı genellikle eğer biyokütle kullanılacaksa biyokütlenin hücre zarını tahrip eder, kirletici alımından sorumlu olabilecek hücresel içeriği serbest bırakır. Fiziksel modifikasyon yöntemleri genellikle ucuz ve basittir, ancak kimyasal yöntemler kadar etkili değildir. Kimyasal modifikasyon yöntemleri arasında polimerizasyon, bağlanma bölgesinin modifikasyonu ve yıkama (veya ön işlem) denenmektedir. Bazı adsorbent türleri, kesme veya öğütme gibi bazı basit işlemlerden sonra kararlı adsorbent parçacıkları üretir. Diğer durumlarda, adsorbent, gerekli mekanik özelliklere sahip parçacıklar elde etmek için sentetik bir polimer matrisinde sabitlenmeli ve/veya silika gibi inorganik bir taşıyıcı malzemeye aşılmalıdır (Abegunde ve ark. 2020).

1.7. 1-Vinilimidazol Monomeri Özellikleri ve Yapısı

1-Vinilimidazol (N-Vinilimidazol), bir vinil grubu taşıyan azotlu bir heterosiklik bileşiktir ve genellikle serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle polimerlere dönüştürülür. Bu monomer, bazik özellikleri nedeniyle suda çözünebilen homopolimerler oluşturabilir ve bu polimerler, çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip kopolimerlere dönüşebilir. Bu kopolimerler, özellikle petrol sahası kimyasalları ve kozmetik endüstrisinde yardımcı maddeler olarak kullanılmaktadır. 1-Vinilimidazol, UV aklarında, mürekkeplerde ve yapıştırıcılarda reaktif bir seyreltici olarak görev yapar. Ayrıca, imidazol halkasından türetilen bu monomer, polimerizasyon reaksiyonlarına girerek, polimerlerin özelliklerinde önemli değişiklikler yaratabilir. Bu özellikler, 1-vinilimidazol

monomerlerinin geniş bir uygulama yelpazesi sunmasını sağlar. Özetle, 1-vinylimidazol, çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilen, polimerler için işlevsel ve reaktif özelliklere sahip bir monomerdur (Bogdal, ve ark., 2000)

Son yıllarda, vinil imidazol (VI) bazlı hidrojeller, imidazol halkasındaki elektron sağlayıcı azot atomu sayesinde farklı moleküllerle güçlü bağlanma eğilimi göstermektedir. Ayrıca, imidazol gruplarının zayıf baz karakteri sayesinde kolayca protonlanarak pH'a bağlı hacim değişim davranışı sergileyebilirler. Bu özellik, özellikle biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda büyük ilgi görmelerini sağlamaktadır. Bu tür hidrojeller, çevresel faktörlere duyarlılıkları nedeniyle kontrollü ilaç salınımı ve doku mühendisliği gibi alanlarda kullanılmaktadır. (Tosun ve ark., 2019). Diğer tüm vinil monomerlerine benzer şekilde, vinylimidazoller organik ortamda kolayca serbest radikal homopolimerizasyonuna uğrayarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluştururlar (Caner ve ark., 2007).



Şekil 1.4. Vinylimidazol halkası

1.8. Hidrojeller

Hidrojeller, üç boyutlu çapraz bağlı, ağ yapılı, hidrofilik ve yüksek su tutma kapasitesine sahip polimerlerdir. Bu polimerler, kendi kuru ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilen gözenekli yapılara sahiptirler (Boztepe ve ark., 2015). Hidrojellerin adsorpsiyon özellikleri, genellikle iyonlaşabilen fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanır. Bu fonksiyonel gruplar, hidrojelin suyla etkileşimini artırarak, boyar maddeler ve diğer iyonik bileşiklerin adsorplanmasına olanak tanır. Bu özellikler, hidrojellerin birçok endüstriyel ve çevresel uygulamalarda, özellikle su arıtma ve boya kaldırma gibi alanlarda kullanılabilmelerini sağlar. (Saraydın ve ark., 2001; Duran ve ark., 1999).

Hidrojeller, suda çözünmezler, ancak sulu çözeltilerde suyu emerek büyük ölçüde şişebilirler. Hidrojeller ısıya, pH'a, iyonik güce, elektrik ve manyetik alanlara duyarlıdır ve bu etkiler altında dramatik ve geri dönüşümlü hacim değişiklikleri gösterebilirler.

Mükemmel özellikleri nedeniyle hidrojel araştırmacıların dikkatini çekmiş ve tarımdan tıba kadar birçok alanda potansiyel uygulamalar sergilemiştir. Bir hidrojin özelliklerini ve uygulamalarını belirleyen en önemli faktörlerden biri su emme özellikleridir. Hidrojellerin şişme davranışı, şişmenin denge derecesi, difüzyon parametreleri ve çapraz bağlayıcı içeriği gibi çeşitli parametrelerle ilişkilidir (Erdem, 2016).

Çalışmamızda kullanılan vinilimidazol esaslı (N-vinil imidazol) hidrojel nör olmasına rağmen, polimerik omurgadaki imidazol grupları zayıf baz karakterine sahiptir. Bu nedenle, p-VIm hidrojel asidik çözeltilerde kolayca protonlanabildikleri için sulu çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak geri dönüşümlü hacim değişiklikleri gösterir (Genc ve ark., 2016). N-vinil imidazol (VIm) bazlı hidrojel önemli ilgi görmüştür. Bu tür hidrojel sıklıkla bir protein taşıyıcısı (Lemque ve ark.,1990], anyon değişim süreçleri için bir membran (Jilge ve ark.,1993) ve sulu çözeltilerden bazı ağır metalleri uzaklaştırmak için bir adsorban olarak kullanılır.

1.8.1. Hidrojel kompozitler

Hidrojel kompozitlerinin hazırlanması, üç temel yöntemle açıklanabilir,

I. Yöntem, Bu yöntemde, dolgu maddeleri bir veya birden fazla basamağı içeren bir yaklaşım ile önceden oluşturulmuş bir hidrojel matrisine hapsolür. Dolgu maddesinin, hidrojel matrisle etkileşime girerek (örneğin, soğurma yoluyla) hapsolması sağlanır. Bu etkileşim kuvvetleri sayesinde dolgu maddesi, hidrojel matrisine entegre edilir.

II. Yöntem, Bu yöntemde, dolgu maddeleri polimer çözeltisiyle karıştırıldıktan sonra çapraz bağlanır. Polimerler, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlarla stabilize edilir ve bazı durumlarda dolgu maddesi, çapraz bağlayıcı olarak işlev görebilir. Bu şekilde, dolgu maddesi ve polimer ağı arasında güçlü bir bağ oluşur.

III. Yöntem, Dolgu maddelerinin varlığında monomerlerin eşzamanlı polimerizasyonla çapraz bağlanması sağlanır. Bu yöntem için çapraz bağlayıcıların kullanımı zorunludur. Monomerler ve dolgu maddeleri, polimerizasyon sırasında çapraz bağlanarak kompozit hidrojin yapısını oluşturur.

Tüm bu yöntemler, kompozit hidrojel bir veya daha fazla polimer kullanılarak sentezlenmesini ve farklı özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesini sağlar. Bu sayede, çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalara uygun özelleştirilmiş malzemeler üretilebilir (Yılmaz, 2020).

1.9. Brilliant Yellow Giderimi Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları

Krishna Mohan ve ark., (2016) yapmış oldukları çalışmalarında, asit aktive edilmiş kırmızı çamurun anyonik boya brilliant yellowa karşı sorpsiyon doğası, simüle edilmiş sular kullanılarak pH, sorbent konsantrasyonu, çalkalama süresi, sıcaklık ve boyanın başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli fizikokimyasal parametreler açısından araştırılmış ve koşullar boyanın maksimum şekilde uzaklaştırılması için optimize edilmiştir. Boyanın adsorpsiyonunda ortak iyonların etkileşimi araştırılmıştır. Boyanın pH 2, ekstraksiyon süresi 25 dakika; karıştırma süresi 250 rpm, sıcaklık 30°C, boyanın başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L ve sorbent dozajı 0,6 g/100mL olduğu zaman tamamen uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) ve boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyonuna uyduğunu ($R^2=0,9914$, $R_L=0,0290$) doğrulamış olup, bu da tek tabaka oluşumunu göstermektedir; Temkin izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi ise adsorpsiyonun fiziksel sorpsiyon doğasında olduğunu göstermektedir. Yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe, Bangham gözenek difüzyonu ve Elovich denklemleri adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için uygulanmış ve adsorpsiyonun yalancı-ikinci mertebe kinetiğini izlediği bulunmuştur. Termodinamik çalışma, boyanın adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu ve adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça arttığını ortaya koymuştur. Bu araştırmada geliştirilen prosedürler tekstil endüstrileri atıksularından toplanan numunelere uygulanmış ve arıtımın başarılı olduğu bulunmuştur.

Tekin ve ark., (2016) yapmış oldukları bu çalışmalarında, sulu çözeltilerden brilliant yellowun sepiyolit kullanılarak adsorpsiyonunu incelenmiştir ve adsorpsiyon denge izotermi belirlenmiştir. Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmıştır ve brilliant yellowun sepiyolit adsorpsiyonu en iyi yalancı-ikinci mertebe kinetik modelle tanımlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler çeşitli izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir; Koble–Corrigan izoterm modeli tüm sıcaklıklarda brilliant yellow adsorpsiyon verileri için en iyi uyumu sağlamıştır. Brilliant yellowun sepiyolit adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik nitelikte olduğunu gösterilmiştir.

Erdem ve ark., (2019) çalışmalarında; $Fe_3O_4/SiO_2/NH_2$ nanokompoziti, biri triarilmetan boya (light green) ve diğeri azo boya (brilliant yellow) olmak üzere iki

anyonik boyanın adsorpsiyonu için hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonuçları, süperparamagnetik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin silika ile kaplandığını ve manyetik karakterini kaybetmeden amino gruplarıyla başarılı bir şekilde işlevselleştirildiğini göstermiştir. Adsorbent dozajının, temas süresinin, pH'ın, sıcaklığın ve boya moleküler yapısının adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Asidik pH hem light green hem de brilliant yellow için daha iyi olmuştur, diğer yandan alkali pH, elektrostatik çekime ek olarak istifleme etkisinin katkısı nedeniyle brilliant yellow ile karşılaştırıldığında light green için bir dereceye kadar uygun olmuştur. Kinetik veriler, adsorpsiyon sürecinin itici gücünün her iki sistemde de yalancı-ikinci mertebeden mekanizma ile açıklanabileceğini göstermiştir. Denge verileri, Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izotermiyle uyumluydu ve Langmuir izoterm modelinden hesaplanan light green ve brilliant yellow için 30 °C'de ve çözeltinin doğal pH'ında $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{SiO}_2, \text{NH}_2$ 'nin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 40,2 ve 35,5 mg/g'dır. Sıcaklık bağımlılığıyla ilgili termodinamik hesaplamalar, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Bingol ve ark., (2010) yaptıkları çalışmalarında, kesikli adsorpsiyon deneyleri sulu çözeltilerden sepiyolit ile anyonik boya brilliant yellowun maksimum adsorpsiyon koşullarını değerlendirmek için 2^3 tam faktöriyel tasarım kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Üç faktör olarak sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'ı ve dispersiyonun iyonik gücü seçilmiştir. Maksimum adsorpsiyon elde etmek için faktörlerin optimizasyonu, etki grafikleri, normal olasılık grafikleri, etkileşim grafikleri, varyans analizi (ANOVA), Pareto grafikleri, yüzey grafikleri ve kontur grafikleri dahil edilerek gerçekleştirilmiştir. Gerekli toplam deney sayısını azaltmak için tasarlanan istatistiksel tasarım deneyleri, seçilen koşullar altında tüm parametrelerin %5'lik bir önem düzeyinde etkilendiğini göstermiştir. Ek olarak, bu parametreler arasındaki olası etkileşimlerden bazıları da, özellikle birinci dereceden olanlar, adsorpsiyon sürecini etkilemiştir. Önerilen regresyon modeli deneysel verilere çok iyi uymuştur.

Aljeboree ve ark., (2022) yapmış oldukları çalışmada, sulu çözeltiden brilliant yellowu gidermek için çevre dostu ve ucuz biyosorbent malzeme olarak nar kabuklarını kullanmışlardır. Nar kabuklarının karakterizasyonu, Nar kabuklarının morfolojisini ve kimyasal gruplarını analiz etmek için brilliant yellow boyasının adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR ve FESEM gibi iki teknikle yapılmıştır. Adsorpsiyon yöntemini araştırmak için model olarak Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. Langmuir modelinin deneysel sonucu daha iyi tanımladığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre,

boyanın 50 mg/L konsantrasyonunda 0,1 g adsorbet miktarında boyanın giderim yüzdesi %90,68 olmuştur.

Pourfaraj ve ark., (2017), çalışmalarında; altıgen mezogözenekli MgAl katmanlı çift hidroksit (LDH), basit bir hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve kalsinasyon olmadan doğrudan anyonik azo boya brilliant yellowun giderilmesinde adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorbent, XRD, FT-IR, SEM ve BET yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. MgAl LDH'nin altıgen pulcukları nanometrik yapı taşlarıyla üretilmiştir. Brilliant yellowun giderim verimliliği üzerinde temas süresi, adsorbent miktarı, çözelti pH'ı ve çözelti sıcaklığının etkilerini incelemek için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Brilliant yellowun MgAl LDH üzerine adsorpsiyonu pH'a bağlı bulunmuştur ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri pH 6'da gözlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçlar deneysel adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğunu göstermiştir. Brilliant yellowun MgAl LDH üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 115 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun kinetik verileri, yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe ile değerlendirilmiş ve yalancı-ikinci mertebe modeli ile iyi tanımlanmıştır. ΔG° 'nin tüm sıcaklıklardaki negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu göstermiştir. ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla 19,3 kJ/mol ve 80,5 J/mol K olarak hesaplanmıştır. ΔH° 'ın pozitif değeri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterirken, pozitif ΔS° değeri, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzünde artan düzensizliği yansıtmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

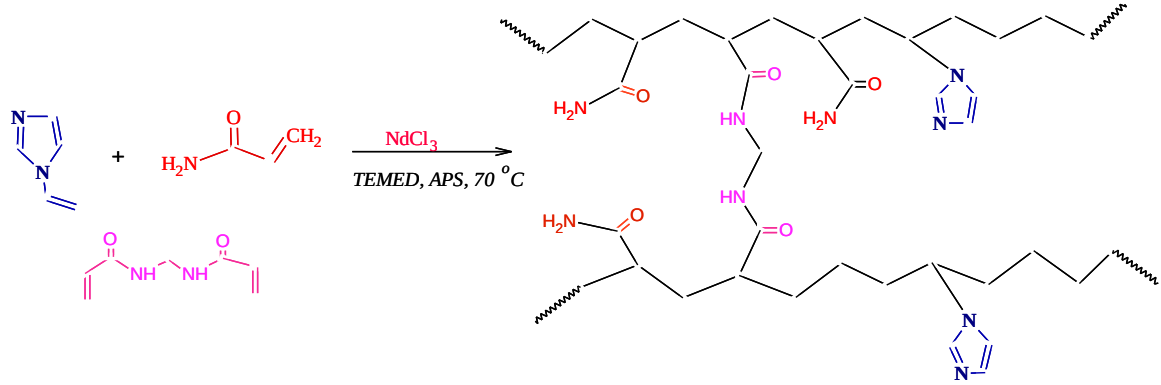
- Başlatıcılar, Serbest Radikalik Polimerizasyon başlatıcısı Amonyum Persülfat (APS)
- İnert gaz, Argon gazı
- Monomerler, Akrilamid ve 1-vinil imidazol
- Hidrojel oluşturmak için, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED; katalizör), N,N'-Metilenbisakrilamide (MBA; çapraz bağlayıcı)

2.2. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi, Radwag AS 220/X
- IR spektrumları için Jasco 6700 FT-IR spektrometresi
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka etüv
- Polimerizasyon için yağ banyosu
- SEM görüntüleri için Hitachi S-3500 cihazı
- XRD röntgen difraktometresi Riyacu miniflex-600 cihazı ile yapılmıştır.
- UV-spektrofotometre Shimadzu, UV-1800

2.3. İn-sitü yöntemi ile Poli (Aam-co-N-VI)/Nd Hidrojelinin Sentezi

Bu çalışmada polimerik adsorbent olarak, çözünmeyen poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel polimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Polimerik kompoziti hazırlamak için, önce 4 g Aam 2 mL distile suda çözüldü ve sonra 2 g N-vinilimidazol monomeri çözelti ortamına eklendi. Elde edilen bu monomer karışımına toplam monomer miktarının %5'i kadar NdCl_3 çözelti ortamına eklenerek, çözünmesi sağlandı. Ortama sırası ile toplam mol miktarının %1'i kadar çapraz bağlayıcı; MBA, reaksiyonu hızlandırması için TEMED (molce %2) ve APS başlatıcısı (molce % 2) karışım içine eklenerek, argon gazından geçirildi. 70 °C sabit sıcaklığına ayarlanmış yağ banyosunda 3 saat boyunca reaksiyon devam ettirildi. Polimerizasyon tamamlanınca deney tüpü kontrollü bir şekilde kırılarak hidrojel haline gelen polimer çıkarıldı. Üründeki safsızlıkları uzaklaştırmak için oda sıcaklığında saf su ile sürekli yıkandı. Hidrojelin oluşum reaksiyonu Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin sentezi



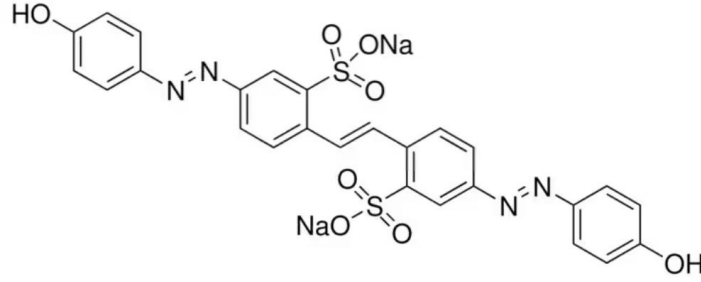
Şekil 2.2. Polimer/Nd hidrojel kompozitinin hazırlanması

Tablo 2.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitin sentezinde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları

Madde	Molekül Yapısı	Kısaltılması
Akrilamid		AAm
N-vinylimidazol		N-VI
N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin		TEMED
N,N'-Metilenbisakrilamide		MBA
Amonyum persülfat		APS
Neodimyum (III) klorür		NdCl ₃

2.4. Adsorbat

Bu çalışmada adsorbat olarak brilliant yellow (kimyasal formülü ($C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$) ve moleküler ağırlığı 624,55 g/mol) kullanılmıştır ve kimyasal yapısı Şekil 2.3.'de verilmiştir



Şekil 2.3. Brilliant yellow'un kimyasal yapısı

2.5. Karakterizasyon Çalışması

Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin FT-IR spektrumları, ATR ile Jasco 6700 marka FT-IR spektrometresi ile belirlendi. Spektrumlar $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölge için kaydedilmiştir. Yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi Hitachi S-3500 cihazı ile, X-ışını kırınımı spektrumu (XRD) bir röntgen difraktometresi (Riyacu miniflex-600) cihazı ile yapılmıştır.

2.6. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri, poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeli ile brilliant yellow boyasının sulu çözeltilerden giderim performansını araştırmak ve boyanın giderilmesi için optimum deneysel koşulları belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, brilliant yellow çözeltileri çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında (25-150 mg/L) distile suda çözülerek hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, 250 mL'lik erlenlerde, 100 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön çalışmalarda çözeltilerin doğal pH'ında (pH=9,45) yüksek giderim verimi elde edildiği için pH ayarı yapılmamıştır. Her bir erlene sabitlenmiş miktarda adsorbent (0,01-0,08 g/100 mL) eklenmiştir ve sıcaklık kontrollü

çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B), farklı sıcaklıklarda (25-45 °C) sabit karıştırma hızında (250 rpm) çalkalanmıştır. Zamana bağlı olarak (0,...,150 dk) alınan numuneler 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir (Nüve, NF 200) ve sıvı kısım brilliant yellow analizi için kullanılmıştır. Brilliant yellow analizleri UV-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1800) cihazı kullanılarak 400 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Tasarlanan deneysel koşullarda brilliant yellow'un giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_t , mg/g) sırasıyla Denklem 2.1 ve 2.2'den hesaplanmıştır.

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

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

Bu denklemlerde; C_0 (mg/L), C_t (mg/L), V ve m sırasıyla; başlangıç boya konsantrasyonunu, $t=t'$ 'de boya konsantrasyonunu, boya çözeltisinin hacmini (L) ve adsorbent kütlesini (g) temsil eder.

2.7. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorbat miktarı ile adsorbent arasındaki denge ilişkisi, Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılarak araştırılmıştır.

Langmuir, homojen yüzeydeki lokalize bölgelerde meydana gelen maksimum adsorpsiyonda bir monokatmanın oluştuğunu varsayar. Langmuir izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir (Cheung ve ark., 2001),

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

Burada C_{den} denge boya konsantrasyonudur (mg/L), q_{den} (mg/g) dengede adsorbe edilen boya miktarıdır, q_m (mg/g) doygunlukta adsorbe edilen boya miktarıdır ve b (g/L) Langmuir sabitidir.

Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona dayanır ve aşağıdaki gibi verilir ve şu şekilde ifade edilir (Baup ve ark. 2000):

$$\ln q_{\text{den}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{\text{den}} \quad (2.4)$$

Burada K_F (mg/g) $(\text{L/mg})^{1/n}$, boya denge konsantrasyonunun birim değere sahip olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabitini gösterir ve n , adsorpsiyonun denge konsantrasyonuna olan bağımlılık derecesini sembolize eder

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

2.8. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği, boyanın adsorban malzemeye adsorpsiyon mekanizmasını, boyanın adsorbanın parçacık yüzeyine adsorpsiyon hızını belirlemek ve farklı koşulların adsorpsiyon sürecinin hızı üzerindeki etkisini göstermek için kullanılmıştır. Bu amaçla, brilliant yellow boyasının poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline adsorpsiyonunun kinetiğini anlamak için yalancı-birinci mertebe kinetik model ve yalancı-ikinci mertebe kinetik model kullanılmıştır.

Lagergren modeli olarak da bilinen yalancı-birinci mertebe kinetik model, adsorpsiyon kapasitesine dayanan ilk adsorpsiyon hızı modeli olarak bilinir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Lagergren 1898).

$$\ln(q_{\text{den}} - q_t) = \ln q_{\text{den}} - k_1 t \quad (2.5)$$

Burada q_t (mg/g), t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesidir. k_1 (1/dk), yalancı-birinci mertebe kinetik modelin hız sabitidir ve t 'ye karşı $\ln(q_{\text{den}} - q_t)$ grafiği çizilerek belirlenir.

Yalancı-ikinci mertebe kinetik model, adsorpsiyon kapasitesi ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi ikinci mertebeden gösteren modeldir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Ho ve McKay 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\text{den}}^2} + \frac{1}{q_{\text{den}}} \quad (2.6)$$

Burada k_2 (g/mg/dk) yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin hız sabitidir, t' 'ye karşı t/q_t 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Adsorpsiyon çalışmasından elde edilen kinetik veriler, parçacık içi difüzyon modeli (Weber ve Morris 1963) kullanılarak daha fazla analiz edildi. Bu model, adsorpsiyon prosesinde hız kontrolünü belirlemek için kullanılır ve şu şekilde ifade edilir:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.7)$$

Burada k_i (mg/g/dk^{0.5}), parçacık içi difüzyon sabitidir ve C , sınır tabakası kalınlığıyla doğru orantılı bir sabittir. Hem k_i hem de C değerleri, q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ 'in doğrusal eğrisinin eğim ve kesişiminden hesaplanarak bulunur.

2.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorbentin yüzeyindeki boyaların adsorpsiyonu ile ilişkili karakteristik enerji değişimi termodinamik parametrelerden elde edilebilir. Termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerjisi değişimi ΔG° (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH° (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS° (kJ/mol K) olmak üzere, aşağıdaki denklemler kullanarak üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) brilliant yellow boyasının poli(Aam-co-N-VI)/Nd adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.8)$$

$$K_L = \frac{q_{den}}{C_{den}} \quad (2.9)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.10)$$

Burada; T , mutlak sıcaklık (K); R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol/K) ve K_L adsorpsiyon denge sabitidir. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ 'nin grafiği çizilerek termodinamik parametreler elde edilmiştir.

2.10. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn

Deneysel yöntemlerin istatistiksel dizaynı kullanılarak yapılan optimizasyonda, deneysel çalışmalarda tüm parametreler aynı anda incelenebilir. Matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olan yanıt yüzey yöntemi (YYY), çeşitli faktörler altında farklı gözlemler arasındaki ilişkiyi incelemek için kullanılır. Bu yöntem, deneysel verileri teorik verilerle karşılaştırarak farklı bağımsız değişkenleri ve bağımlı değişken değerlerini optimize eder ve istatistiksel ve matematiksel teknikleri birlikte kullanır. YYY'de bağımlı değişkenler ve bağımsız değişkenler sırasıyla yanıt ve faktör olarak değerlendirilir. YYY, yanıtın birçok faktörden etkilendiği süreçlerin analizinde, modellenmesinde ve optimizasyonunda kullanılır. YYY'de, yanıtı etkileyen önemli faktörlerin belirlenmesi öncelikle deneysel tasarımlar yardımıyla gerçekleştirilir. Bu çalışmada deneysel tasarım modeli olarak merkezi kompozit tasarım (MKT) seçilmiştir. Giriş parametreleri ile ilgili yanıt arasındaki etkileşim, Design Expert-7.0 yazılımı kullanarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi üç bağımsız girdi değişkenine göre tasarlanmış ve optimize edilmiştir, poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı (g/100 mL), başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu (mg/L) ve reaksiyon süresi (dk). Bu faktörlerin kodlanmış ve gerçek değerlerindeki deneysel aralıklar, Tablo 2.2'de verilmiştir. Deneyler 45 °C sıcaklık ve pH=9,45' de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.2. Bağımsız faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Aralık ve değerleri				
	- α (-1,682)	-1	0	+1	+ α (+1,682)
A, Poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı, (g/100 mL)	0,01	0,028	0.055	0,082	0,10
B, Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu, mg/L	25	38,38	87,50	121,62	150
C, Reaksiyon süresi (dk)	10	48,51	80	161,49	150

Faktörler ile tepki arasındaki ilişkiyi analiz etmek için ikinci dereceden bir denklem kullanılmıştır (Denklem (2.11)) (Rakshitha ve ark., 2021).

$$y(\%) = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.11)$$

Burada, y yanıttır (giderim yüzdesi); $x_1, x_2, \dots, x_k$ faktörlerdir, $b_1 \dots b_k$ regresyon analizi ile belirlenen katsayılarıdır; $b_{ij} x_i x_j$ faktörler arasındaki etkileşimdir, $b_{ii} x_i^2$ modelin eğriliğini tanımlar ve ε hatadır.

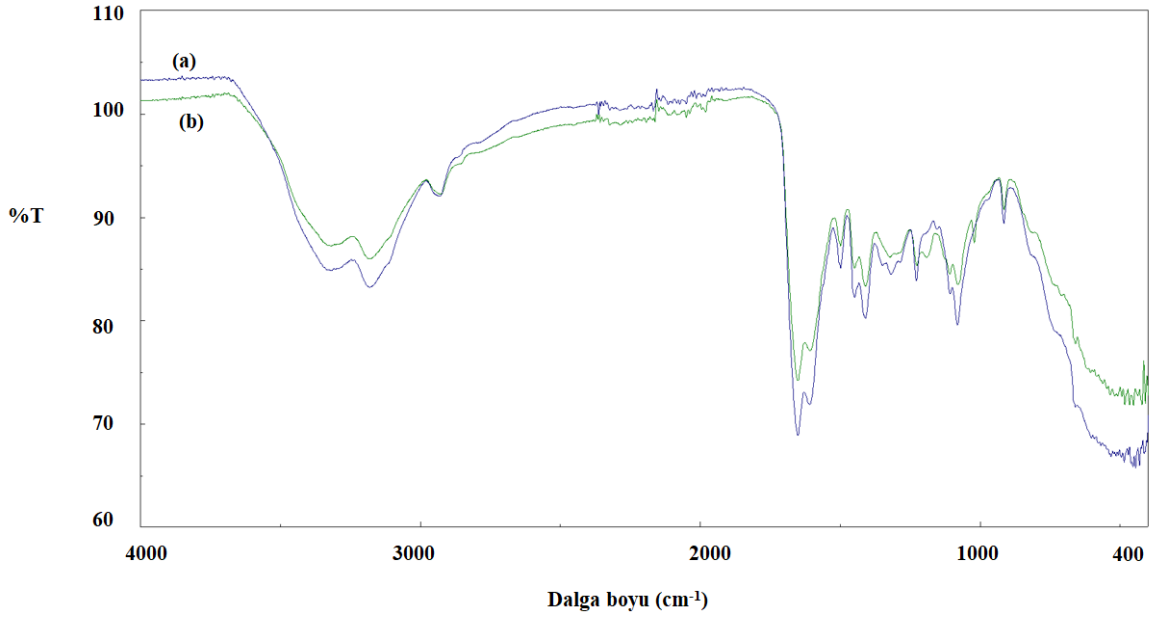


3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd Hidrojel Adsorbentinin Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen polimerin karakterizasyonu FT-IR analiz yöntemi ile yapıldı. IR spektrumları, ATR (azaltılmış toplam yansıtma) ile Jasco 6700 FT-IR marka spektrometresi ile yapıldı. Filmler tarama için preslenme yöntemi ile oluşturuldu. Spektrumu 400 ile 4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Şekil 3.1.'de Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonraki halinin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Sentezlenen polimerin yapı karakterizasyonu sadece IR ile aydınlatılmıştır. Çünkü, hidrojel polimerlerin yapıları çapraz bağlı ağlardan oluşmaktadır. Fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar nedeniyle herhangi bir organik çözücünde çözünmezler (Akkaya ve Ulusoy, 2011). Hidrojel spektrumundan sırasıyla; 3406 ve 3485 cm^{-1} , $-\text{NH}_2$ gruplarının N-H asimetrik ve simetrik gerilme piklerine atfedilir. $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler akrilamitdeki $-\text{C}-\text{N}$ titreşiminden kaynaklanır. (Keskin, 2016). 1650 cm^{-1} 'deki pik amid karboniline ($\text{C}=\text{O}$) aittir. N-vinil imidazole halkasına ait önemli pikler, 1494 cm^{-1} 'de imidazole ait halka içi $\text{C}=\text{N}$ titreşimini, 1230 ve 1085 cm^{-1} 'de halka içi $\text{C}-\text{N}$ titreşimlerini göstermektedir. Yaklaşık 915 cm^{-1} 'de heterosiklik halkaya ait dış bükülme titreşimi görülmektedir.

FT-IR spektrumlarında, polimerdeki amid I 1650 cm^{-1} 'deki bandının yanı sıra, 1646 cm^{-1} ve 1619 cm^{-1} 'de iki yeni bant vardır; bu, hidrojeldeki amid gruplarının NdCl_3 'ten Nd^{3+} iyonlarına koordine olduğunu gösterir. (Xie ve ark., 2002) FT-IR sepektrumundan da görüleceği gibi, adsorpsiyondan önce (a) ve adsorpsiyondan sonra (b) piklerde yani maddenin yapısında belirgin bir değişimin olmadığı çok açıktır. Piklerde herhangi bir değişim olmadığı için çalışmadaki adsorpsiyon olayının yüzeydeki elektrostatik etkileşim ile meydana geldiğini göstermektedir. Bu da boya molekülleri ile hidrojel kompozit arasındaki van der Waals etkileşimi ile açıklanabilir (Tanyol ve ark., 2019).



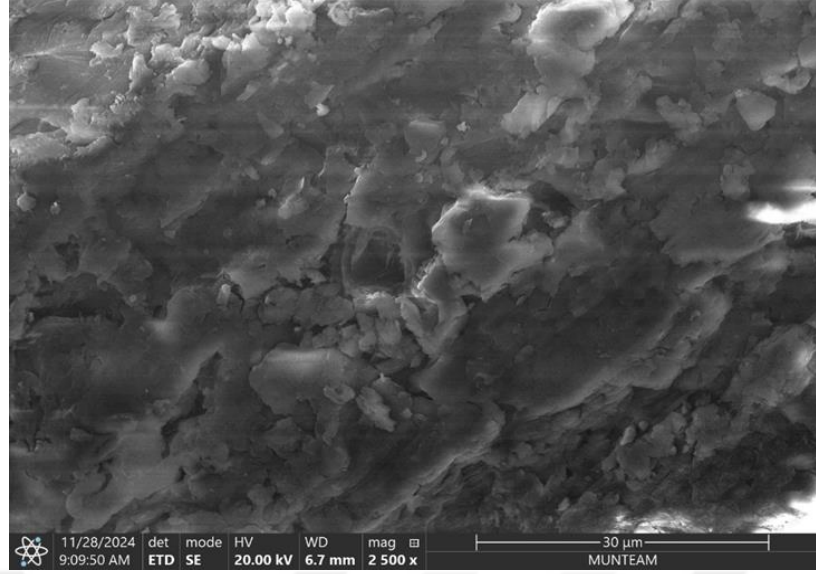
Şekil 3.1. Poli (Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin IR spektrumu, (a) adsorpsiyondan önce, (b) adsorpsiyondan sonra

3.2. Hidrojel SEM-EDX Görüntüleri

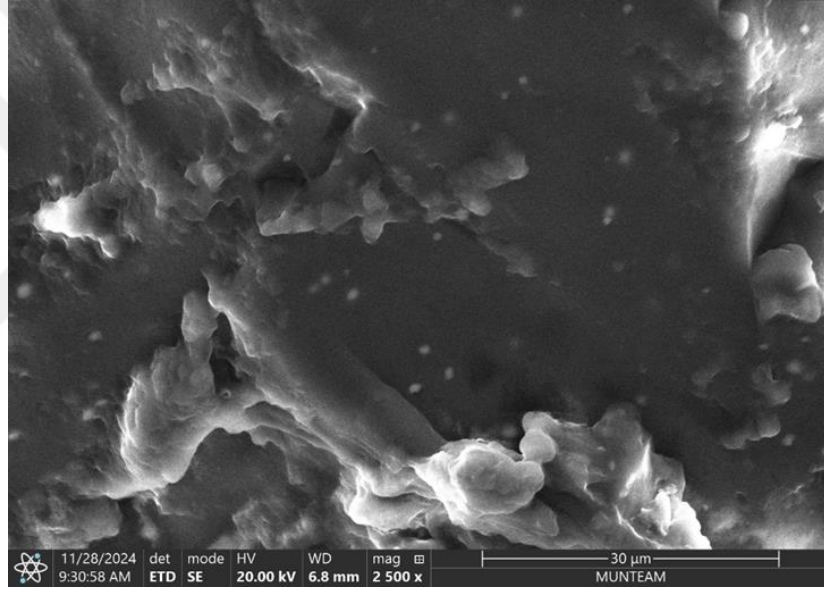
SEM ile hidrojel kompozitin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Bu analizde, hidrojel kompozitin adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonraki halinin yüzey özellikleri belirlendi. Bu analiz için numuneler altın ile kaplandı ve Hitachi S-3500 cihazı ile farklı boyutlarda görüntüleri alındı. Şekil 3.2.(a)'da SEM analizine göre, adsorpsiyon çalışılmadan önce polimerin çok dalgalı bir yüzeye ve birçok yığına sahip olduğu ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 3.2b' de ise; brilliant yellow boyar maddesi ile muamele edildiğinde; polimer yüzeyinin adsorpsiyondan önceki haline göre gözenekli ve dalgalı görüntüsünün azaldığı görülmüştür. EDX metodunda, belirli bir nanometreden mikron boyutlara kadar numune alanının temel bileşimini belirlenir. (Ucar ve Acar, 2021).

Şekil 3.3'de Aam-co-N-VI/Nd hidrojelinin bileşimi belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; polimerik adsorbentin yapısında olan ve adsorpsiyondan sonraki atomların dağılımı görülmektedir.

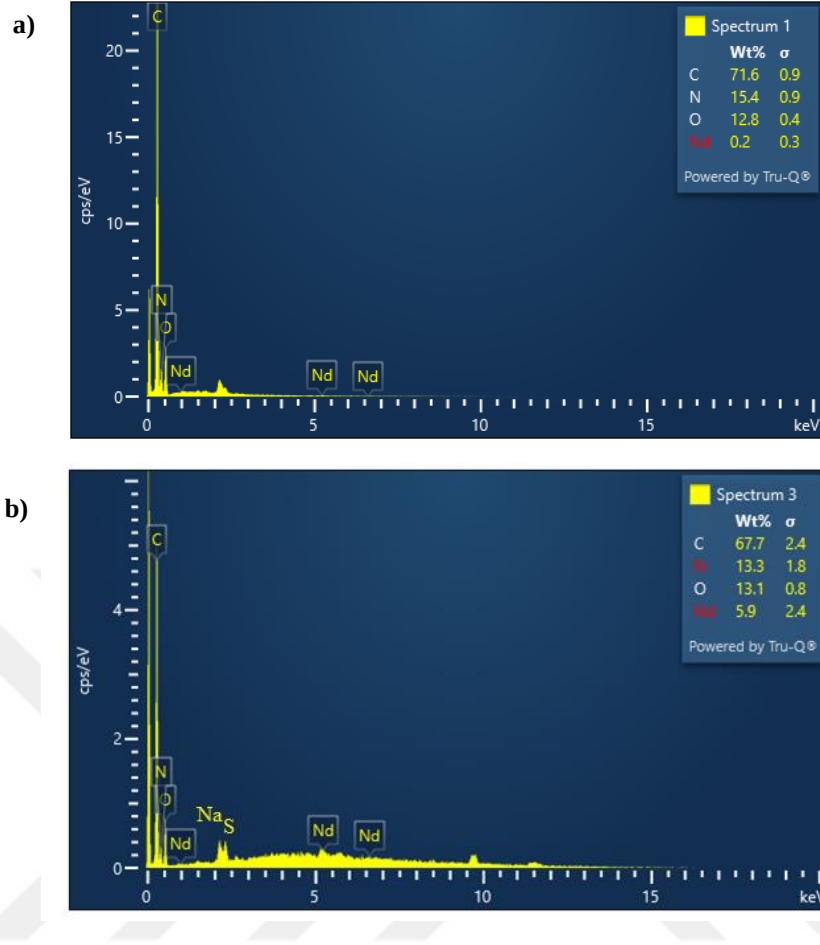
a)



b)



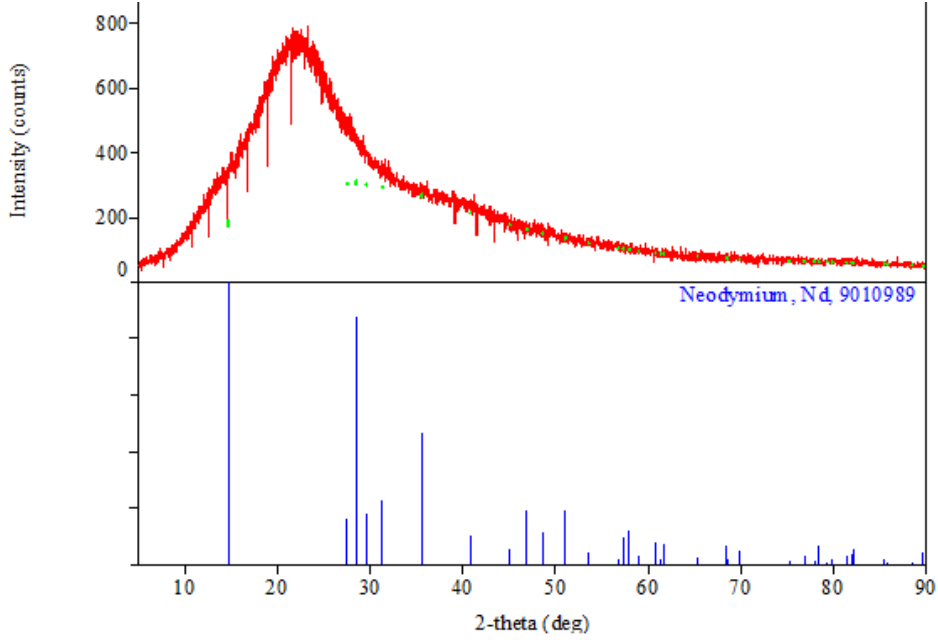
Şekil 3.2. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin SEM görüntüleri, a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonraki yüzey görüntüleri



Şekil 3.3. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin EDX görüntüleri, a)adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra

3.3. XRD Ölçümleri

XRD hidrojel kompozitdeki Nd^{+3} ve boyar maddenin polimer matristeki dağılımı polimerin özelliklerini değiştirmektedir. Tarama $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ aralığında yapılmıştır. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitin kristal yapısının kırınım profili, Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Nd^{+3} XRD spektrumunda keskin pik ile karakterize edilir. En güçlü dört tepe, Neodimyumun yaklaşık olarak eşit uzaklıkta dokuz klor komşusuna ve üç başlıklı üçgen prizmatik bir yapıya sahip olduğu toz deseninde $14.0, 24.1, 27.9, 42.4^\circ/2\theta$ 'de görünür (Kwag ve ark., 2005).



Şekil 3.4. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel kompozitinin XRD görüntüsü

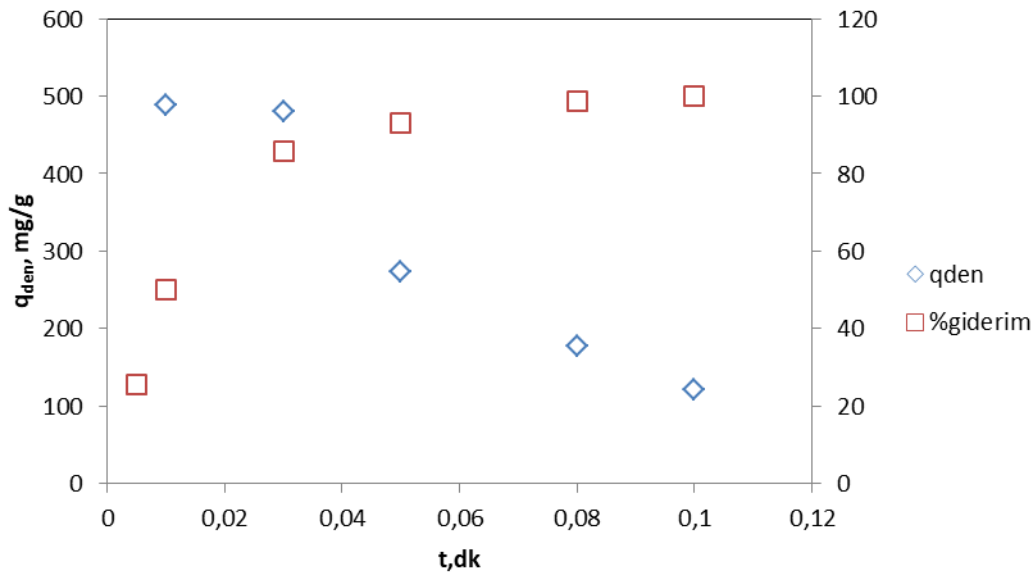
3.5. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi

3.5.1. Adsorbent madde miktarının etkisi

Bir adsorbent olarak poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin miktarı, adsorpsiyon süreci için önemli bir parametredir. Çünkü adsorbatın belirli bir başlangıç konsantrasyonu adsorbentin kapasitesini belirler. Adsorbent madde miktarının etkisi çalışmaları, maliyeti en aza indirmek ve brilliant yellow giderimine optimum performansı elde etmek için yürütülmüştür. Brilliant yellow adsorpsiyonu üzerine adsorbent madde miktarının etkisini belirlemek için deneyler, 100 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunda, 9,45 pH'da, 45 °C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında, farklı miktarlarda poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel (0,005-0,1 g/100 mL) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 3.5 ve Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Adsorbent miktarının 0,005 g/100 mL'den 0,1 g/100 mL'ye artırılması brilliant yellow giderim verimini %25,53'den %99,09'a yükseltirken, dengede adsorpsiyon kapasitesini 510,64 mg/g'dan 99,09 mg/g'a düşürmüştür.

Sonuçlar, adsorbent miktarının artmasının boya giderme verimliliğini artırdığını göstermektedir. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojel miktarıyla boya giderimindeki artış, mevcut adsorbent yüzeyinin ve adsorpsiyon bölgelerini artmasıyla ilgili olabilir. Bu

sonuçlar, artan adsorpsiyon yüzeylerinin mevcut fonksiyonel grupları artırdığını ve nihayetinde adsorpsiyon terminallerine daha basit erişim sağladığını bildiren önceki çalışmalarla uyumludur (Karyap ve ark., 2023). Bu çalışmada en yüksek giderim verimleri 0,08 g/100 mL (%98,72) ve 0,1 g/100 mL (%99,09) adsorbent miktarlarında elde edilmiş olup, birbirine yakındır. Bu nedenle optimum adsorbent miktarı 0,08 g/100 mL olarak kabul edilmiştir ve sonraki çalışmalarda 0,08 g/100 mL adsorbent miktarında gerçekleştirilmiştir.



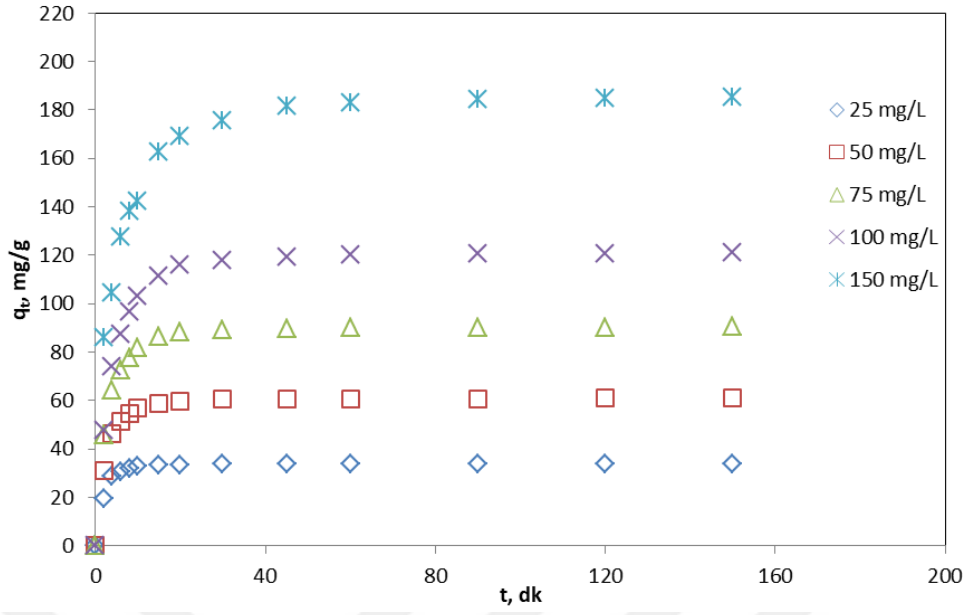
Şekil 3.5. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=9,4, C_0 =100 mg/L, T=45 °C, KH=250 rpm)

Tablo 3.1. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellowun farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan brilliant yellow miktarları ve % giderim değeri (pH=9,4, C_0 =100 mg/L, T=45 °C, KH=250 rpm)

Adsorbent miktarı (g/100 mL)	q_{den} (mg/g)	Giderim (%)
0,005	510,64	25,53
0,01	501,71	50,17
0,03	285,70	85,71
0,05	186,06	93,02
0,08	125,58	98,72
0,1	99,09	99,09

3.5.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindeki bağlanma yerlerinin bulunabilirliğini azaltarak veya artırarak boya gideriminin verimliliğini dolaylı olarak etkilediği için adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biri olabilir, Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, boya konsantrasyonu ile adsorbent yüzeyindeki mevcut yerler arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, boya giderim yüzdesi, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon yerlerinin doygunluğundan kaynaklanabilecek başlangıç boya konsantrasyonundaki artışla azalır. Öte yandan, başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, adsorbanın kapasitesinde bir artışa neden olur ve bu, yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda kütle transferi için yüksek itici kuvvetten kaynaklanabilir (Bulut ve Aydın, 2006). Bu çalışmada 25-150 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında temas süresi ile brilliant yellowun adsorpsiyon kapasitesindeki değişim, sabit sıcaklık (45 °C), adsorbent miktarı (0,08 g/100 mL) ve pH'da (9,45) incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 3.6 ve Tablo 3.2'de sunulmuştur. Şekilden görülebileceği gibi tüm konsantrasyonlarda başlangıçta adsorpsiyon hızının daha hızlı olduğu ve dengeye varma sürelerinin başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça uzadığı görülmektedir. İlk temas zamanındaki hızlı adsorpsiyon, çok sayıda boş adsorban alanına ve yüksek çözünen konsantrasyon gradyanına atfedilebilirken, artan zamanla birlikte daha yavaş oran, mevcut adsorpsiyon alanlarının doygunluğuna atfedilebilir (Krishna Mohan ve ark., 2016). Tablo 3.2'den görüldüğü gibi 45 °C'de brilliant yellowun başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L'den 150 mg/L'ye yükseldiği zaman boya giderim verimi %99,53'den %96,86'ya düşmüştür. Görüldüğü gibi çalışılan tüm boya konsantrasyonlarında giderim verimleri yüksek olmuştur.



Şekil 3.6. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ($m=0,08$ g/100 mL, pH=9,45, $T=45$ °C, KH=250 rpm)

3.5.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi de önemli bir fiziko-kimyasal faktördür, çünkü reaksiyonun doğasını endotermikten ekzotermiğe veya tam tersine kaydırarak arıtım sürecini etkiler. Ayrıca, adsorpsiyon miktarını artırabildiği veya azaltabildiği için adsorpsiyon üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sıcaklık, adsorbent ve kirleticiye bağlı olarak sorpsiyonun verimliliğini farklı şekilde etkileyebilir. Bu çalışmada sıcaklığın etkisi, 25-150 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonuna sahip boya çözeltileri kullanılarak, 25, 35 ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta incelenmiştir ve dengede elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve başlangıç brilliant yellow giderim verimleri Tablo 3.2’de sunulmuştur. Tablo 3.2’de, sıcaklığın 25 °C 'den 45 °C 'ye çıkarılmasıyla çalışılan tüm konsantrasyonlarda giderme verimliliğinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla giderme verimliliğinin artması, daha yüksek sıcaklıkta poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin gözeneklerine boya moleküllerinin penetrasyonunun artmasıyla ve yüksek moleküler hareketlilikle ve sonuç olarak adsorbent ile adsorbat arasındaki temasın artmasıyla ilişkili olabilir (Günay ve ark., 2013).

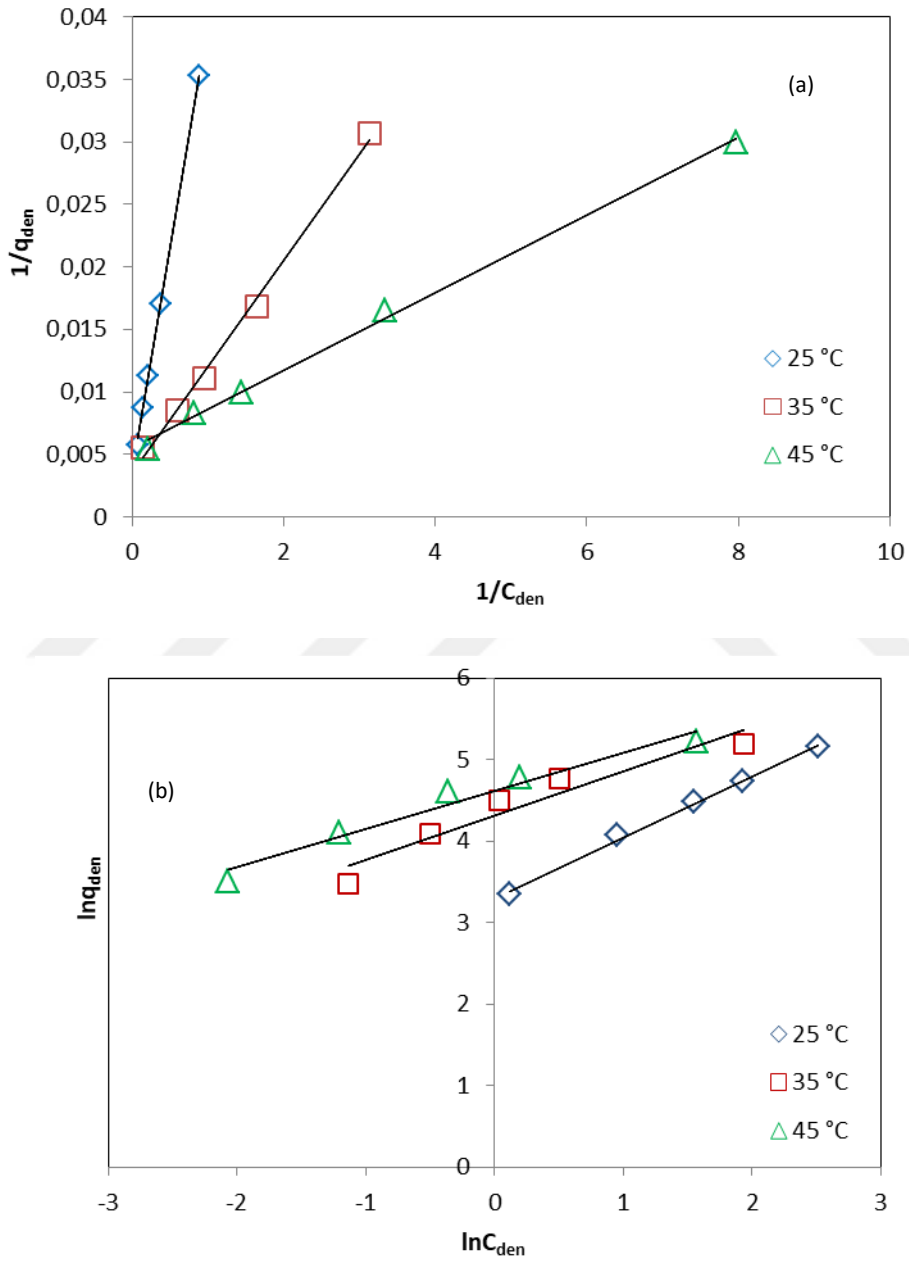
Tablo 3.2. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan brilliant yellow miktarları ve % giderim değerleri (m=0,08 g/100 mL, pH=9,45, KH=250 rpm)

T, 25 °C			T, 35 °C			T, 45 °C		
C_o	q_{den}	%	C_o	q_{den}	%	C_o	q_{den}	%
(mg/L)	(mg/g)	Giderim	(mg/L)	(mg/g)	Giderim	(mg/L)	(mg/g)	Giderim
25	29,77	95,29	25	30,87	98,79	25	32,10	99,53
50	59,21	94,75	50	61,71	98,74	50	63,36	99,38
75	87,90	93,76	75	92,41	98,58	75	95,45	99,14
100	116,23	92,98	100	118,90	98,32	100	125,58	98,72
150	172,16	91,82	150	178,91	95,42	150	183,68	96,86

3.6. Adsorpsiyon Denge Çalışması

Adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi, giderim sistemlerinde adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşim örüntüsünün tasarlanması, modellenmesi ve analiz edilmesi için gereklidir. Ek olarak, doğru bir adsorpsiyon mekanizmasına dayalı denge izoterminin uygun matematiksel gösterimi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasının en önemli kısmıdır. Bu nedenle, adsorpsiyon izotermi deneyleri gerçekleştirildi ve elde edilen veriler adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek ve adsorbanın yüzeyinin doğasını tanımak için Langmuir ve Freundlich izotermeleri aracılığıyla incelendi. Brilliant yellow için adsorpsiyon izoterm modelleri oluşturmak amacıyla 0,08 g/100 mL poli(Aam-co-N-VI)/Nd adsorbent miktarında, 25, 50, 75, 100, 150 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyon değerlerine sahip çözeltilerde, 25, 35 ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta deneysel ölçümler gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermelerinin grafikleri Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Şekil 3.7 kullanılarak elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayısı ve adsorpsiyon sabitleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Tablo 3.3 incelendiğinde her iki izoterm için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 45 °C'de ulaşıldığı görülmektedir. 45 °C'de Langmuir parametreleri $q_m = 303,03$ mg/g, $b = 1,774$ L/mg ve R^2 (korelasyon katsayısı) = 0,997 olarak elde edilirken, Freundlich parametreleri $K_F = 101,58$ mg/g, $n = 2,143$ ve $R^2 = 0,976$ olarak elde edilmiştir. Langmuir sabiti olan b değeri brilliant yellow boyasının bağlanması için adsorbentin ilgisini göstermektedir. 45 °C'de bulunan en yüksek b değeri (1,774) bu sıcaklıkta brilliant yellowun adsorbente güçlü bir biçimde

bağlandığını gösterir. Freundlich modeli kullanılarak hesaplanan n değerlerinin tümü 1'den büyüktür ve bu da adsorpsiyon sürecinin kolayca gerçekleştiğini yansıtmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin izafi ölçümü olarak kullanılan K_F değerleri artan sıcaklık ile yükselmiştir.



Şekil 3.7. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde (a) Langmuir (b) Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($m=0,08\text{g}/100\text{ mL}$, $\text{pH}=9,45$, $\text{KH}=250\text{ rpm}$)

İzoterm denklemleriyle ilgili korelasyon katsayılarına göre (Tablo 3.3), Langmuir modeli, deneysel verilerle Freundlich modelinden daha iyi örtüşmektedir; bu da sentezlenen Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinin yüzeyinde brilliant yellow adsorpsiyon sürecinin homojen ve tek tabakalı olduğunu ve yüzey alanı doygunluğu ile sınırlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.3. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T, °C	Langmuir modeli			Freundlich modeli		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
25	181,82	0,092	0,999	27,17	1,286	0,958
35	285,71	0,411	0,995	74,82	1,853	0,921
45	303,03	1,774	0,997	101,58	2,143	0,976

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sırasında hız kontrol adımlarını ve adsorpsiyon sürecinin dinamik özelliklerini anlamak için, deneysel verilere sırasıyla Denklem (2.8) ve Denklem (2.9)'da gösterilen Lagergren yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmıştır. Ayrıca kinetik sonuçlar, denklem (2.10) ile gösterilen Weber ve Morris tarafından önerilen parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak daha fazla analiz edilmiştir. Kinetik deneyler farklı brilliant yellow konsantrasyonlarında (25-150 mg/L), pH 9,45'de, 0,08 g/100 mL poli(Aam-co-N-VI)/Nd adsorbent miktarında, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 45 °C için kinetik modellerin lineer eğrileri Şekil 3.8(b-c)'de gösterilmiştir. 25, 35 ve 45 °C için grafiklerden hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri ve kinetik parametreler Tablo 3.4'de gösterilmiştir.

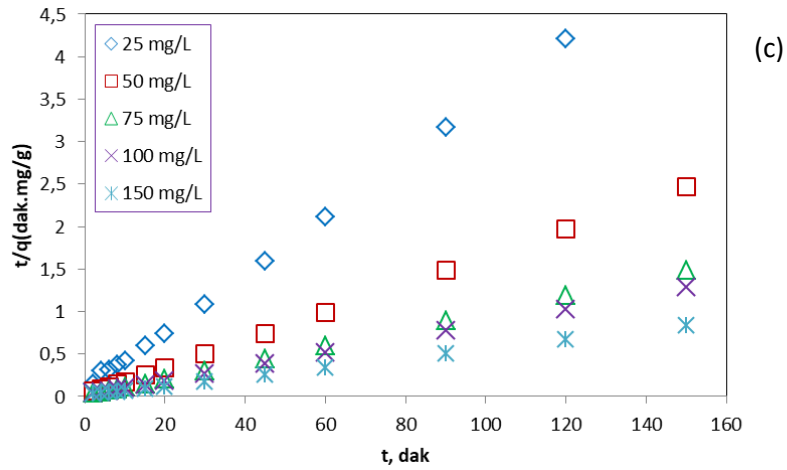
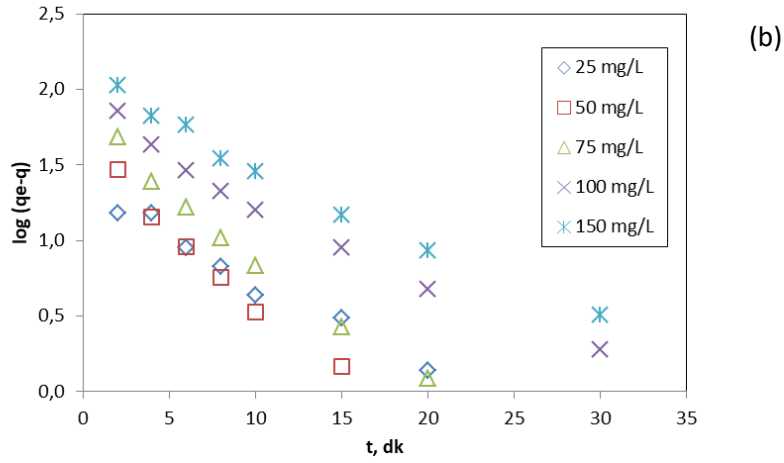
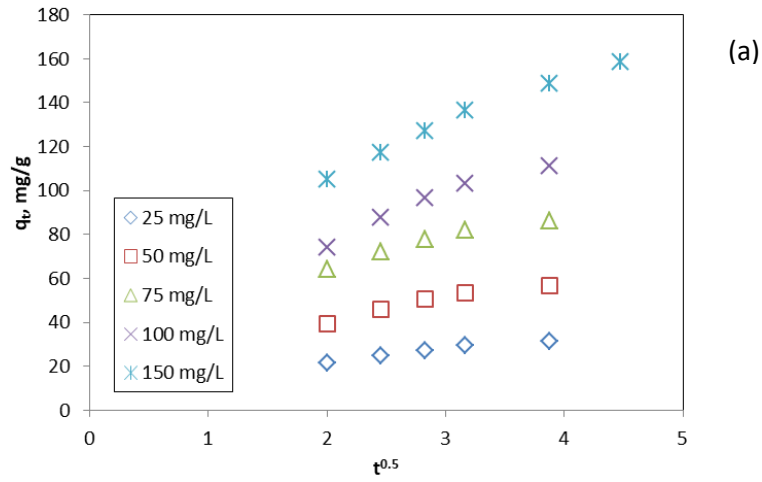
Tablo 3.5'den yalancı-birinci mertebe kinetik model için elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, deneysel q_{den} değerleri doğrusal grafiklerden elde edilen hesaplanan değerlerle uyuşmamıştır. Bu, brilliant yellowun poli(Aam-co-VI)/Nd ile adsorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe kinetik modelini takip etmediğini gösterir. Tablo 3.5'den, deneysel ve hesaplanan q_{den} değerleri arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Ayrıca yalancı-ikinci mertebe kinetik modelden elde edilen tüm R^2 değerleri 1'e yakındır. Kinetik veriler, poli(Aam-co-VI)/Nd ile brilliant yellow

adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğunu göstermiştir ve bu da kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini göstermiştir.

Adsorpsiyon reaksiyonunun hız kontrol eden adımını analiz etmek için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Parçacık içi difüzyon meydana gelirse q_t 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri doğrusal olacaktır. Hız sınırlama süreci yalnızca grafik orijinden geçerse parçacık içi difüzyondan kaynaklanır. Aksi takdirde, parçacık içi difüzyonla birlikte başka bir mekanizma da söz konusudur (Hameed ve ark., 2009). Parçacık içi difüzyon modeli eğrileri Şekil 3.8a'da, k_i değerleri (25, 35 ve 45 °C için) Tablo 3.4'te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi brilliant yellow konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır. Boya adsorpsiyonu için üç aşama gözlemlenebilir. İlk aşama anlık bir adsorpsiyondur ve muhtemelen boya ile adsorbanın dış yüzeyi arasındaki güçlü elektrostatik çekimden kaynaklanır. İkinci aşama, adsorbanın gözenekleri boyunca boya moleküllerinin partikül içi difüzyonuna atfedilebilen kademeli bir adsorpsiyon aşamasıdır. Üçüncü aşamada özellikle yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarına partikül içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı son denge aşamasıdır. Genel olarak, adsorpsiyon sürecinde yer alan üç tür mekanizma vardır, film difüzyonu, partikül difüzyonu ve adsorbat moleküllerinin gözenekli adsorbentin iç kısmına adsorpsiyonu. Üçüncü adımın çok hızlı olduğu ve önemsiz olduğu varsayılır (Ahmad ve Rahnam, 2011). Tablo 3.4'te gösterildiği gibi, partikül difüzyon sürecinin kesişimi olan C sıfıra eşit değildir. Bu, partikül içi difüzyonun tek hız kontrol eden adım olmadığını, ancak sınır tabakası difüzyonunun da bir dereceye kadar adsorpsiyonu kontrol ettiğini (Kang ve ark., 2009) ve bunun yalancı-ikinci mertebe kinetik analiziyle tutarlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.4. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç brilliant yellow derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

T, °C									
C_0 (mg/L)	25			35			45		
	k_i (mg/(g dk ^{0.5}))	C	R^2	k_i (mg/(g dk ^{0.5}))	C	R^2	k_i (mg/(g dk ^{0.5}))	C	R^2
25	3,592	21,54	0,996	4,142	11,55	0,955	5,147	12,12	0,946
50	5,178	39,50	0,915	9,525	16,39	0,950	11,060	17,09	0,944
75	12,205	38,14	0,957	15,460	45,50	0,989	16,147	29,00	0,906
100	19,572	25,43	0,971	19,738	38,01	0,954	22,992	29,60	0,978
150	21,585	64,50	0,984	24,448	68,37	0,927	29,297	51,00	0,960



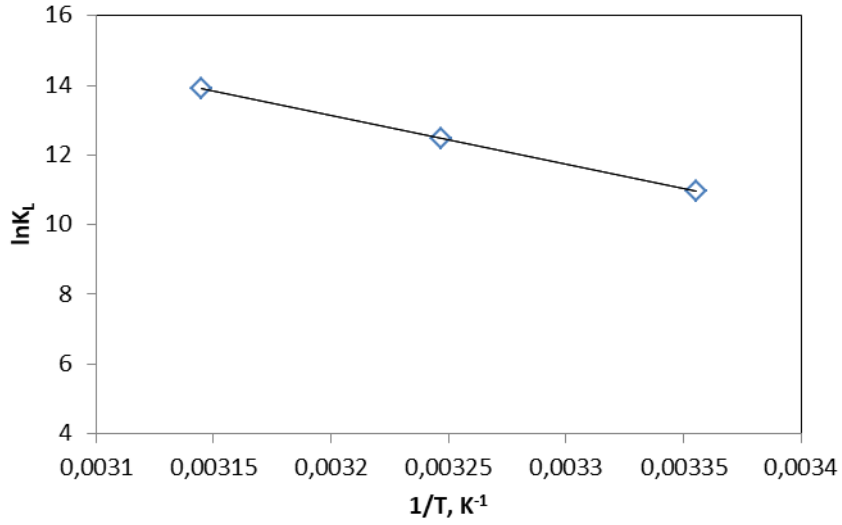
Şekil 3.8. 45 °C’de Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı başlangıç brilliant yellow derişimlerinde elde edilen (a) Parçacık içi difüzyon modeli, (b) yalancı birinci dereceden kinetik modeli ve (c) yalancı ikinci dereceden kinetik modeli grafikleri (pH=9,45, m=0,08 g/100 mL, KH=250 rpm)

Tablo 3.5. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=9,45, m=0,08 g/100 mL, C_0 = 100 mg/L, KH=250 rpm).

T (°C)	Birinci mertebe kinetik model				İkinci mertebe kinetik model		
	$q_{den, den}$ (mg/g)	k_1 (1/dk)	$q_{den, hes}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	$q_{den, hes}$ (mg/g)	R^2
25	116,23	0,1047	66,04	0,951	0,0026	119,04	0,999
35	118,90	0,1251	85,19	0,845	0,0040	122,25	0,999
45	125,58	0,1923	95,39	0,844	0,0046	123,45	0,999

3.8. Adsorpsiyon Termodinamikleri

Termodinamik parametrelerin fiziko-kimyasal adsorpsiyon reaksiyonunun yönelimini ve uygulanabilirliğini değerlendirebildiği iyi bilinmektedir. Termodinamik parametreleri hesaplamak için $\ln K_L$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 3.9) ve grafikten elde edilen termodinamik parametreler; entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri Tablo 3.6'da listelenmiştir. Pozitif ΔH° değeri (116,54 kJ/mol), brilliant yellow adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir; bu da brilliant yellow alımının artan çözelti sıcaklığıyla arttığı daha önce elde edilen sonuçlarla tutarlıdır. ΔH° değerinin 40 kJ/mol'ü aşması, brilliant yellowun poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeline adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. ΔS° 'nin pozitif değeri (0,482 kJ/mol K), poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojelinin brilliant yellowa olan afinitesini ve adsorpsiyon süreci sırasında poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeli ve brilliant yellowdaki bazı yapısal değişikliklerle katı çözelti arayüzünde artan rastgeleliği göstermiştir (Yao ve ark., 2014). Sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye çıkarıldığında ΔG° değerleri -27,15'den -36,79 kJ/mol'e düşmüştür, bu da adsorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Moussout ve ark. 2016).



Şekil 3.9. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda $\ln K_L$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=9,45, $m=0,08\text{g}/100\text{ mL}$, KH=250 rpm)

Tablo 3.6. Farklı sıcaklıklarda Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler

T (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
25		-27,15	
35	116,54	-31,89	0,482
45		-36,79	

3.9. Yanıt Yüzey Modellemesi

Design Expert yazılımı, brilliant yellow giderimi için giderim verimliliği (yanıt) ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren ikinci dereceden model geliştirmek için kullanılmıştır. Brilliant yellow giderimini modellemek için elde edilen denklem aşağıdaki gibidir,

$$y(\%) = + 97,52 + 13,97A - 7,62B + 2,51C + 8,46AB - 0,65AC - 0,12BC - 9,74A^2 - 1,28B^2 - 1,55C^2 \quad (3.1)$$

Brilliant yellow giderimi için elde edilen giderim verimi değerleri (%) Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Merkezi kompozit tasarımı (MKT) ve brilliant yellow giderimi için bulunan deneysel yanıtlar

Sıra no	Faktörler			Giderim verimi (%)
	A	B	C	
1	0,06	87,50	80,00	97,55
2	0,03	124,66	38,38	58,01
3	0,06	87,50	80,00	97,78
4	0,08	124,66	38,38	94,71
5	0,06	87,50	80,00	97,69
6	0,10	87,50	80,00	98,82
7	0,06	87,50	80,00	97,78
8	0,06	87,50	10,00	84,90
9	0,01	87,50	80,00	36,50
10	0,06	87,50	80,00	97,60
11	0,03	50,34	121,62	96,95
12	0,06	87,50	80,00	97,55
13	0,06	25,00	80,00	98,94
14	0,06	87,50	150,00	97,62
15	0,03	50,34	38,38	91,52
16	0,08	50,34	38,38	98,43
17	0,08	124,66	121,62	97,05
18	0,08	50,34	121,62	99,20
19	0,03	124,66	121,62	58,89
20	0,06	150,00	80,00	84,26

Uygulanan ikinci dereceden model için ANOVA sonuçları Tablo 3.8’de sunulmuştur. Her katsayının önemi ve her bağımsız değişken arasındaki etkileşimin gücü p-değeri ve F-değeri ile belirlenir. Model parametreleri kabul edilebilir olması için p-değeri 0,05’ten küçük ve F-değeri 1’den büyük olmalıdır (El Hassani ve ark., 2017). Brilliant yellowun poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojeli ile adsorpsiyonuna ilişkin ANOVA sonuçlarına göre, çok düşük bir p-değeri (<0,0001) ve 15,99 olan F-değeri modelin önemini doğrulamaktadır. Modeldeki adsorbe edilen brilliant yellow için varyasyon miktarının bir ölçüsü olan R^2 (0,9350) ve modeldeki değişim miktarının düzeltilmiş terimlerle ölçüsünü sağlayan ayarlanmış R^2 (0,8765) oldukça yüksektir ve bu sonuç model tarafından tahmin edilen teorik değerlerin deneysel verilerle tutarlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.8.Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler toplamı	DF	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri Prob > F
Model	5494.48	9	610.50	15.99	< 0.0001
A- Poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı	2666.21	1	2666.21	69.83	<0.0001
B- Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu	793.23	1	793.23	20.77	0.0010
C- Reaksiyon süresi	86.13	1	86.13	2.26	0.1640
AB	572.40	1	572.40	14.99	0.0031
AC	3.39	1	3.39	0.089	0.7717
BC	0.12	1	0.12	3.209E-003	0.9559
A ²	1367.00	1	1367.00	35.80	0.0001
B ²	23.51	1	23.51	0.62	0.4509
C ²	34.83	1	34.83	0.91	0.3620
Kalan	381.83	10	38.18		

R², 0,9350; R²-Ayarlanmış, 0,8765; Yeterli hassasiyet, 13,789; CV%, 6,95

Prob > F değerinin 0,05'ten küçük olması, poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı (A) ve başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunun (B) iki faktör etkileşimi (AB) ile birlikte en önemli değişkenler olduğunu gösterir. Ayrıca poli(Aam-co-VI)/Nd miktarının (A) ikinci dereceden etkisi istatistiksel olarak anlamlıdır. Düşük bir varyasyon katsayısı (CV=%6,95) değeri, yürütülen deneysel değerlerin güvenilirliğini vurgulamaktadır. Yeterli hassasiyet, sinyal-gürültü oranını ölçer. 4'ten büyük oran arzu edilir. 13,789 oranı, modelin tasarım alanında gezinmek için kullanılabileceğini gösteren yeterli bir sinyal-gürültü oranını göstermektedir (Sharma ve ark., 2017).

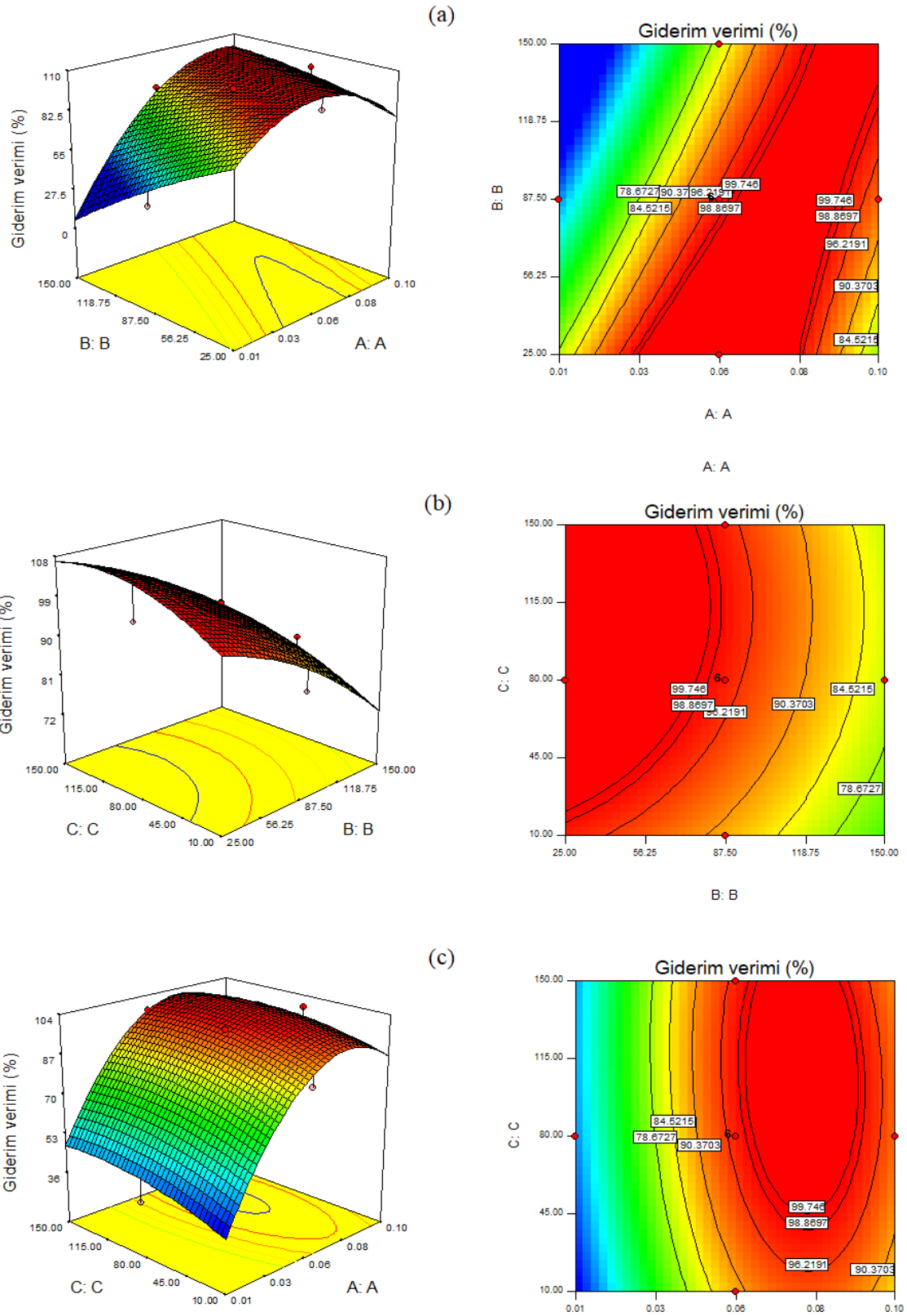
Brilliant yellow adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin üç boyutlu yüzey grafikleri ve iki boyutlu kontür grafikleri Şekil 3.10(a-c)'de gösterilmiştir.

Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojeline brilliant yellow adsorpsiyonu için, Şekil 3.10(a)'daki grafikler, sabit reaksiyon süresinde (80 dk), adsorpsiyon parametreleri olan poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı ve başlangıç brilliant yellow konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri göstermektedir. Başlangıçta, % boya gideriminin, adsorbent üzerindeki kullanılabilir boş bölgelerin sayısındaki artış nedeniyle adsorbent miktarındaki dozundaki artışla arttığı bulunmuştur. Ancak, optimum adsorbent miktarından sonra doygunluk sağlanmıştır ve adsorpsiyon verimliliği artan adsorbent miktarıyla azalmıştır. Bunun

nedeni adsorbent miktarındaki artışla agregasyon etkisiyle yüzey alanı azalan hidrojin daha az aktif bölge ve erişilebilir yüzeye sahip olmasıdır. Mevcut durum literatürdeki diğer çalışmalarla tutarlıdır (Sukriti ve ark., 2016).

Şekil 3.10(b)'deki grafikler, sabit poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarında (0,06 g/100 mL), adsorpsiyon parametreleri olan başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri göstermektedir. Boyanın başlangıç konsantrasyonunda artışla, % giderimin azaldığı bulunmuştur. Bu davranış, daha düşük boya konsantrasyonunda, yeterli adsorpsiyon için hidrojel yüzeyinde çok sayıda boş alanın mevcut olması ancak boya konsantrasyonunda artışla, bu tür alanların sayısının azalması ve adsorpsiyon işlemi için daha fazla kullanılabilirliğin olmamasıyla açıklanabilir. Ayrıca, daha düşük başlangıç boya konsantrasyonunda, çözeltide çok sayıda boya molekülü varlığında yüksek sayıda katı-sıvı etkileşimi nedeniyle maksimum adsorpsiyon meydana gelir ve bunlar hidrojin yüzeyine aktarılır ve elektrostatik etkileşimle birlikte adsorpsiyonu destekler (Mittal ve ark., 2016).

Şekil 3.10c'deki grafikler, sabit başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunda (87,50 mg/L), adsorpsiyon parametreleri olan poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri göstermektedir. Giderim işleminin başlangıcında, hidrojel yüzeydeki bol miktarda gözenek ve fonksiyonel grup, yeterli adsorpsiyon alanı sağlayarak kirletici moleküllerin veya iyonların hidrojel yüzeye bağlanmasını kolaylaştırır. Adsorpsiyonun başlangıcından sonra, mevcut etkili adsorpsiyon alanlarının sayısı giderek azalır ve dengeye ulaşılan kadar adsorpsiyon oranında bir azalmaya yol açar (İsmail ve ark., 2024).



Şekil 3.10. Üç boyutlu yüzey grafikleri ve iki boyutlu kontür grafikleri (A, Poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı, B, Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu C- Reaksiyon süresi)

Deneysel sonuçlar Design-Expert yazılımı ile optimize edilmiştir. Sayısal optimizasyon sonuçlarına göre, maksimum giderim verimi, değişkenlerin optimum değerinde, yani poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı, başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu ve reaksiyon süresi için sırasıyla 0,08 g/100 mL, 81,68 mg/L ve 61,73 dk'da %99,13 olarak bulunmuştur (Tablo 3.9). Elde edilen optimum koşullara dayalı Brilliant yellow giderme verimi, üçlü deneylerde %99,20 olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.9. Poli(Aam-co-N-VI)/Nd ile brilliant yellow adsorpsiyonunun proses faktörlerinin optimum değerleri

	Poli(Aam-co-VI)/Nd miktarı (g/100 mL)	Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu (mg/L)	Reaksiyon süresi (dk)	Giderim verimi (%)
Optimum değer	0,08	81,68	61,73	99,13

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sulu çözeltilerden brilliant yellow boyasının uzaklaştırılması Poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelini ile araştırılmıştır. Polimerin karakterizasyon ve analiz sonuçları yapıyı ve adsorpsiyonun gerçekleştiğini destekler durumdadır. Çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir,

1- Çözeltinin doğal pH'ında (9,45) yüksek giderim verimi (>%99) elde edilmiştir ve çözeltinin pH'ın ayarlanmasına gerek kalmamıştır.

2- Adsorbent miktarının brilliant yellowun adsorpsiyonu giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneyler 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, ve 0,10 g/100 mL adsorbent miktarlarında yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,005 g/100 mL poli(Aam-co-VI)/Nd miktarında dengede 510,64 mg/g olarak elde edilmiştir ve en yüksek giderim verimi 0,1 g/100 mL poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarında %99,09 olmuştur.

3- Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. 100 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunda 25, 35 ve 45 °C için dengede adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 114,05, 116,81 ve 120,15 mg/g olmuştur. Giderim verimleri ise sırasıyla; %92,98, 98,32 ve 98,72 olarak hesaplanmıştır.

4- Başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak için 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L brilliant yellow konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Brilliant yellow konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan brilliant yellow yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan brilliant yellow miktarının arttığı belirlenmiştir.

5- Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla, 181,82 mg/g, 285,71 mg/g ve 303,03 mg/g olarak elde edilmiştir.

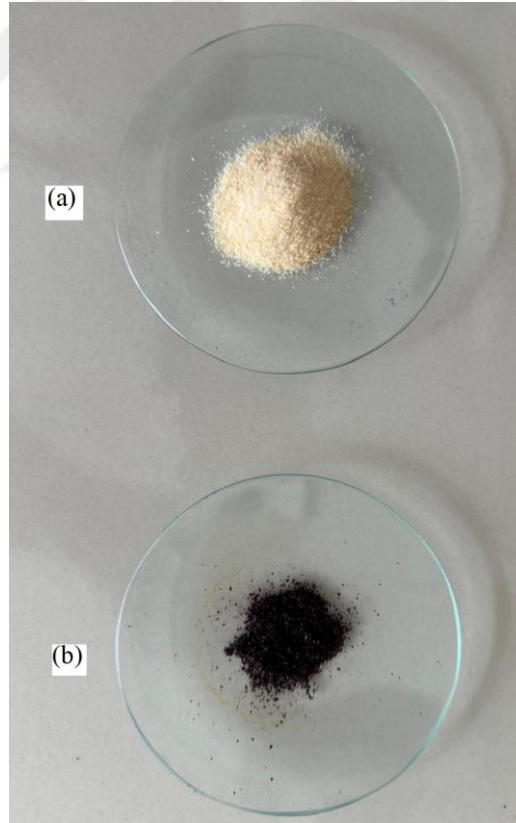
6- Kinetik sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile birlikte yalancı ikinci mertebe kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir.

7- Termodinamik veriler adsorpsiyon doğasının endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

8- YYY-MKT üç parametrenin (poli(Aam-co-N-VI)/Nd miktarı, başlangıç brilliant yellow konsantrasyonu ve reaksiyon süresi) optimizasyonu ve etkileşim etkisini belirlemek için kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları, ikinci dereceden modeli takip ettiğini göstermiştir.

9- Boyar maddeyi adsorplamış hidrojelın yüzey morfolojisi, adsorpsiyondan önceki poli(Aam-co-N-VI)/Nd kompozitinden çok farklı olduğu görölmüştür. Bu sonuçlara göre boyanın polimerik adsorbentdeki varlığından bahsedebiliriz ve etkili bir şekilde polimer yüzeyine adsorbe edildiğini SEM ve EDX analizi ile söylemek mümkündür. NdCl_3 'ün polimer yapısındaki varlığını da EDX ve XRD ile görmek mümkündür.

Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, anyonik boyalardan biri olan brilliant yellowun poli(Aam-co-VI)/Nd hidrojelı kullanılarak atıksulardan yüksek verimle giderilebileceğini göstermiştir. 81,68 mg/L başlangıç brilliant yellow konsantrasyonunda adsorbentte elde edilen renk değişiminin görsel olarak karşılaştırılması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyondan (a) önce ve (b) sonra poli(Aam-co-N-VI)/Nd hidrojelinde renk değişimi

Çalışma sonucunda öneriler şu şekilde sıralanabilir,

- 1- Bu çalışma kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda adsorpsiyon kolon sistemi kullanılarak adsorbentin performansı araştırılabilir.
- 2- Çalışmada brilliant yellowun sentetik çözeltileri kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda adsorbentin performansı gerçek atıksu kullanılarak araştırılabilir.
- 3- Daha sonraki çalışmalarda laboratuvarında sentezlenen poli(Aam-co-N-VI)/Nd performansını daha iyi anlamak için farklı kirleticiler kullanılabilir.



5. KAYNAKLAR

- Abdullah, A.Z, Salamatinia, B., Kamaruddin, A.H** 2009. Application of response surface methodology for the optimization of NaOH treatment on oil palm frond towards improvement in the sorption of heavy metals. *Desalination*, 244, 227–238.
- Abegunde, S.M.; Idowu, K.S.; Adejuwon, O.M.; Adeyemi-Adejolu, T.A.** 2020. Review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. *Resources, Environment and Sustainability*, 1, 100001.
- Ahmad, M.A, Rahman, N.K.,** 2011. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170,154–161.
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H., Nadeem, M.A.,** 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances*, 4, 37003–37026.
- Al-Ghouti, MA, Al-Absi, RS.** 2020. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports*, 10, 15928.
- Aljanabi, R., Alsous, L. Sabbah, DA Gul, H.I., Gul, M., Bardaweel, S.K.** 2021. Monoamine oxidase (MAO) as a potential target for anticancer drug design and development. *Molecules*, 26(19):6019.
- Aljeboree, AM, Alshirifi, AN, Alkaim, AF.** 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3381–3393.
- Aslan, VM** 2017. Polymeric composite materials, Review *MSc, Balikesir University Institute of Science*.
- Balan, DSL, Monteiro, RTR.** 2001. Decolorization of Textile Indigo Dye by Ligninolytic Fungi. *J.Biotechnol.*, 89, 141–145.
- Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D., Laplanche, A.** 2000. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon, determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption*, 6,219–228.
- Benkhaya, B., Harfi, SE, Harfi, AE.** 2017 Classifications, properties and applications of textile dyes, A Review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3, 311–320.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A.** 2020. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., El Harfi, A.** 2019. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5, 2711.
- Bhardwaj, D., Bharadvaja, N.** 2021. Phycoremediation of effluents containing dyes and its prospects for value-added products, A review of opportunities. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102080.

- Bhate, P.M, Devi, R.V, Dugane, R., Hande, PR, Shaikh, L., Vaidya, S., Masand, S.A.** 2017. Novel reactive dye system based on diazonium salts. *Dyes Pigments*, 145, 208–215
- Bingol D., Tekin, N., Alkan, M.** 2010. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. *Applied Clay Science*, 50, 315–321.
- Bogdal D., Jaskat K.** 2000, Synthesis of vinyl monomers with active azaaromatic groups. Phase transfer catalytic approach. *Synthetic Communications*, 30(18), 3341-3352.
- Bouabidi, Z.B., El-Naas, M.H., Cortes, D., McKay, G.S.** 2018. Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II), from an aqueous solution. *Chemical Engineering. Journal*, 334, 837–844.
- Božić, M., Kokol, V.** 2008. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulfur dyes. *Dyes Pigments*, 76, 299–309.
- Brito, M.J., Veloso, C.M, Santos, L.S., Bonomo, R.C., Fontan, R.D.** 2018. Adsorption of the textile dye dianix® royal blue cc onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄, kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology*, 339, 334–343
- Bulut, Y., Aydin, H.A.** 2006. Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1), 259–267.
- Burkinshaw, S.M.** 1995. Chemical principles of synthetic fiber dyeing; springer, dordrecht, the netherlands,; ISBN 978-0-7514-0043-4
- Burkinshaw, S.M., Salihu, G.** 2019. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres, part 6 analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote reactive dye uptake on cellulosic fibres. *Dyes Pigments*, 161, 595–604.
- Carrott, P.J., Carrott, M.M., Roberts, R.A.** 1991 Physical adsorption of gases by microporous carbons, *Colloids and Surfaces*, 58, 385–400.
- Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F., Hamzaoui,** 2021. AH acid-treated clay materials (southwestern tunisia) for removing sodium leuco-vat dye, characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128944.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., Mckay, G.** 2001. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from efuents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605–612.
- Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., El Maguana, Y.** 2020. Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal. *Journal of Chemistry*, e8813420.
- Crini, G.** 2006. Non-conventional low cost adsorbents for dye removal, A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., Morin-Crini, N.** 2019. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 195–213.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M.** 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment, A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40.

- De Oliveira, M., Frihling, BEF, Velasques, J., Filho, FJCM, Cavalheri, PS, Migliolo, L.** 2020. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants, occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 705, 135568.
- Demirbas, A.** 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, A Review. *Journal of Hazardous Material*, 167, 1–9.
- Duran S, Şolpan, D, Güven O.** 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. *Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1-4), 196-199.
- Dutta, S., Gupta, B., Kumar Srivastava, S., Kumar Gupta, A.R.** 2021. Advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents, A critical review. *Material Advances*, 2, 4497–4531.
- El Hassani, K., Beakou, BH, Kalnina, D., Oukani, E., Anouar, A.** 2017. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange, A comparative study. *Applied Clay Science*, 140,124–131.
- El-Harby, N.F., Ibrahim, S.M.A., Mohamed, N.A.** 2017. Adsorption of congo red dye onto antimicrobial terephthaloyl thiourea cross-linked chitosan hydrogels. *Water Science and Technology*, 76, 2719–2732
- El-Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A.** 2012. Textile dyes xenobiotic and its harmful effect. In non-conventional textile waste water treatment; *Nova Science Publishers*, New York, NY, USA, 31–64.
- Erdem, B.,** 2016 Synthesis and characterization studies of a series of n-vinyl imidazole-based hydrogel. *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, 17, 5-6.
- Erdem, B., Avşar, B.Ş., Erdem, S., Tekin, N.,** 2019. Adsorption of light green and brilliant yellow anionic dyes using amino functionalized magnetic silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(9), 1227-1235.
- Farouk, R., Gaffer, H.E.** 2013. Simultaneous dyeing and antibacterial finishing for cotton cellulose using a new reactive dye. *Carbohydrate Polymers*, 97, 138–142.
- Forgács, E., Cserhádi, T., Oros, G.** (2004) Removal, of synthetic dyes from wastewaters, A review. *Environmet International*. 2004, 30(7), 953–971.
- Genc, F., Uzun, C., Guven, O.** 2016 Quaternized poly(1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption. *Polymer Bulletin*, 73, 179-190.
- Günay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., Evcin, A.** 2013. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19(2–4),757–768.
- Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S.** 2016. Dyes and pigments, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability; Springer International Publishing, Cham, Switzerland; ISBN 978-3-319-33890-3.

- Hameed, BH, Ahmad, AA, Aziz, N.** 2009. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 247,551–560.
- Hayat, S.** 2001, N-Alkylation of anilines, carboxamides and various nitrogen heterocycles using CsF-Celite/alkyl halides/CH₃CN combination. *Tetrahedron*, 57(50), 9951–9957
- Ho, Y.S, McKay, G.** 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70,115.
- Hosseini Koupaie, E, Alavi Moghaddam, MR Hashemi, S.H.** 2011. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process, enhanced removal of aromatic amines, *Journal of Hazardous Material*, 195, 147-154.
- Hunger, K.,** 2003. Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Application, Wiley.
- Ishak, S.A., Murshed, M.F., Akil, H., Ismail, N., Rasib, S.Z, Al-Gheethi, A.A.S.** 2023. The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater, a review. *Water*, 12(7), 2032.
- Ismail, M.A., Algarni Z., Abdulameer M.H., Jasim D.J., Diab, M.A., El-Sabban, H.A, Karimov M., Amari A.** 2024. Utilizing RSM-CCD for optimizing the removal of Cr(VI) and tetracycline over a new recyclable Fe₃O₄ /SiO₂ /ZIF-67 composite, Isotherms, kinetics, and mechanism, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.10.052>.
- Jilge G, Seville B, Vidalmadjar C, Lemque R, Unger KK.** 1993 Optimization of fast protein separations on nonporous silica-based strong anion-exchangers. *Chromatographia*, 37, 603-607.
- Kang, Q., Zhou, W., Li, Q., Gao, B., Fan, J., Shen, D.** 2009. Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions. *Applied Clay Science*, 45(4),280–287.
- Kant, R.** 2011 Textile Dyeing Industry an Environmental Hazard. *Nat. Sci.*, 4, 22–26.
- Karyab, H., Ghasemi, M., Ghotbinia, F., Nazeri, N.** 2023. Efficiency of chitosan nanoparticle with polyaluminum chloride in dye removal from aqueous solutions, Optimization through response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD). *International Journal of Biological Macromolecules* 249,125977.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y.** 2018. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods, A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676– 4697.
- Khasri, A., Jamir, M.R.M., Ahmad, A.A., Ahmad, M.A** 2021. Adsorption of Remazol Brilliant Violet 5R Dye from Aqueous Solution onto Melunak and Rubberwood Sawdust Based Activated Carbon, Interaction Mechanism, *Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Properties*. *DWT*, 216, 401–411.
- Krishna, Mohan, G.V., Naga Babu, A., Kalpana, K., Ravindhranath, K.** 2016. Activated red mud as an adsorbent in the removal of anionic dye, brilliant yellow dye, from polluted waters. *International Journal of ChemTech Research*, 9(11),1-15.

- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K., Lambropoulou, D.A., Bikiaris, D.N.** 2013. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 222, 248-258.
- Labanda, J., Sabaté, J., Llorens, J.** 2009. Modeling of the dynamic adsorption of an anionic dye through ion-exchange membrane adsorber. *Journal of Membrane Science*, 11, 152-156
- Lagergren, S.** 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K Sven Vetensk Handlingar* 24.1.
- Lazaridis, N.K., Karapantsios, T.D., Georgantas, D.** 2003. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, 37, 3023–3033.
- Lemque, R., Vidalmadjar, C., Racine, M., Piquion, J., Seville, B.** 1990. Anion-exchange chromatographic properties of alpha-lactalbumin eluted from quaternized polyvinylimidazole- study of the role of the polymer coating. *Journal of Chromatography*, 553, 165-177.
- Li, S., Zeng, Z., Xue, W. Kinetic and Equilibrium** 2019. Study of the Removal of Reactive Dye Using Modified Walnut Shell. *Water Science and Technology*, 2019, 80, 874– 883.
- Ma, C.M., Hong, G.B., Wang, Y.K.** 2020. Performance evaluation and optimization of dyes removal using rice bran-based magnetic composite adsorbent. *Materials*, 13, 2764.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F.** 2006. Production and reference material, in, *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, Oxford.
- Midha V., Dey, A.** 2009 Biological treatment of tannery wastewater for sulfide removal. *International Journal of Chemical Science*, 6,472–486.
- Mittal, H., Maity, A., Ray, S.S.** 2016. Gum karaya based hydrogel nanocomposites for the effective removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 364, 917–930.
- Mok, C.F., Ching, Y.C., Muhamad, F., Abu Osman, N.A., Hai, N.D., Che Hassan, C.R.** 2020 Adsorption of dyes using poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA- based polymer composite adsorbents, A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 775–793.
- Mondal, N.K., Kar, S.** 2018. Potentiality of banana peel for removal of congo red dye from aqueous solution, isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Applied Water Science*, 8, 157.
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Zegaoui, O., El, A.C.** 2016. Adsorption studies of Cu(II) onto biopolymer chitosan and its nanocomposite 5% bentonite/chitosan. *Water Science and Technology*, 73(9), 2199–2210.
- Nikam, S., Mandal, D.** 2020. Experimental study of the effect of different parameters on the adsorption and desorption of trichloroethylene vapor on activated carbon particles. *Acs Omega*, 5, 28080–28087.

- Pourfaraj, R., Fatemi, S.J., Kazemi, S.Y., Biparva, P.,** 2017. Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 65-74.
- Pernyeszi, T., Farkas, R., Kovács, J.** 2017. Methylene blue adsorption study on microcline particles in the function of particle size range and temperature. *Minerals*, 9(9), 555.
- Popa, S., Radulescu-Grad, M.E.** Perdivara, A., Mosoarca, G. 2021. Aspects regarding color fastness and adsorption studies of a new azo-stilbene dye for acrylic resins. *Scientific Reports*, 11, 5889.
- Prol, A.E.A.** 2019. Study of environmental concerns of dyes and recent textile effluents treatment technology, A review. *Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research*, 3, 1– 18.
- Qin, Y., Yuan, M., Hu, Y., Lu, Y., Lin, W., Ma, Y., Lin, X., Wang, T.** 2020. Preparation and interaction mechanism of nano disperse dye using hydroxypropyl sulfonated lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 280–287.
- Rachakornkij, M., Sirawan, R., Sumate, T.** 2004. Removal of reactive dyes from aqueous solution using bagasse fly ash. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 26, 13–24.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J. Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C.** 2005. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry, a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 219–238.
- Rakshitha, R., Gurupadaya, B., Devi, SHK, Pallavi, N.** 2022. Coprecipitation aided synthesis of bimetallic silver tungstate, a response surface simulation of sunlight driven photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 59433–59443.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K.,** 2017. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7, 3407–3445.
- Rehman, M.S.U., Kim, I. Han, J.I.** 2012. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass, *Carbohydrate Polymers*, 90(3), 1314– 1322.
- Ruthven, D.M.** 1984. Principles of adsorption and adsorption processes; John Wiley & Sons, New York, NY, USA,; ISBN 978-0-471-86606-0
- Rys, P., Zollinger, H.** 1989. Reactive dye - fiber systems. In theory of coloration of textiles; dyers company publications trust, Bradford, UK,; pp. 564. ISBN 0-901956-48-1.
- Saraydin D, Karadag E, Güven O.** 2001. Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(10), 1809-1815.
- Sentürk, I., Alzein, M.** 2019. Adsorption of acid violet 17 onto acid-activated pistachio shell, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Acta Chimica Slovenica*, 67, 55–59

- Seow, T. W., Lim, C.K.** 2016. Removal of dye by adsorption, A review. *International Journal of Engineering and Applied Physics*. 11, 2675–2679.
- Sharma, J., Anand, P., Pruthi, V., Chaddha, AS, Bhatia, J., Kaith, Dr. B.S.** 2017. RSM-CCD optimized adsorbent for the sequestration of carcinogenic rhodamine-B, Kinetics and equilibrium studies. *Materials Chemistry and Physics*, 196, 270-283.
- Stjepanović, M., Velić, N., Galić, A., Kosović, I., Jakovljević, T., . Habuda-Stanić, M.** 2021. From waste to biosorbent, removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water*, 13(3), 279.
- Sukriti, J., Sharma, V., Pruthi, P., Anand, AP, Singh Chaddha, J., Kaith Bhatia, B.S.** 2016. Surface response methodology-central composite design screening for the fabrication of a Gx-psy-, G-polyacrylicacid adsorbent and sequestration of auramine-O dye from a textile effluent. *RSC Advances*, 6, 74300–74313.
- Szende, T.; Eszter, R. Környezeti Szennyezések, Környezeti Problémák, Környezeti Remediáció,** 2020. 1st ed.; EXIT Kiadó: Cluj Napoca, Romania, ISBN 978-606-9091-23-4
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., Gonzalez-Delgado, Á.D.** 2021. Adsorption of azo-anionic dyes in a solution using modified coconut (cocos nucifera) mesocarp, kinetic and equilibrium study. *Water*, 13, 1382.
- Tekin N., Şafaklı A., Mert Emre Ö., Hüseyin B.** 2012. Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine brilliant yellow boyar maddesinin adsorpsiyonu, III. Fiziksel Kimya Günleri Kongresi, Türkiye, 12 - 15 Temmuz.
- Terry, P.A., Noble, R.D.** (Eds.) 2004. Adsorption. In *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*; Cambridge Series in Chemical Engineering; Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004; pp. 182–213. ISBN 978- 0-511-61659-4.
- Tosun E, Boztepe C., Baysar A., Künkül A.** 2019. Removal of acidic dyes from wastewater using poly(acrylamide-vinylimidazole) hydrogel, *Pamukkale Üniversitesi Muhendislik Bilimleri Dergisi*, 25(8), 914-921,
- URL-1,** 2025. <https://scienceofagriculture.org/sorption-closeup.php>. Science of Agriculture. Sorption: A Close-up View. 08.01.2025
- Weber, W.J., Morris, J.C.** (1963). Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *Journal of the Sanitary Engineering Division-American Society of Civil Engineers*, 89, 53–61.
- Yang, G.** 2019. Design, synthesis and evaluation of monoamine oxidase a inhibitors-indocyanine dye conjugates as targeted antitumor agents. *Molecules*, 24(7), 1400.
- Yao, QX, Xie, JJ, Liu, JX, Kang, HM, Liu, Y.** 2014. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *Journal of Polymer Research*, 21(6), 465.
- Yeow, P.K, Wong, SW, Hadibarata, T.** 2020. Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent—A Review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11, 8218–8232.
- Yilmaz E.** 2020. Synthesis and properties of hydrogel composites containing kaolin and sodium humate, *Master's Thesis* Konya Technical University, Graduate Education Institute

Zhang, T., Fei, X., Wang, S., Zhou, C. 2000. Pigmentation of Vat Blue RS by Ball Milling in Solvents. *Dyes Pigments*, 45, 15–21.

