T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MODİFİYE EDİLMİŞ PGMA HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BOYA GİDERİMİNDE POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KÜBRA GÜLCEMAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DR. ÖĞR. ÜYESİ KUTALMIŞ GÖKKUŞ

EKİM - 2024
KASTAMONU

TEZ ONAYI

KÜBRA GÜLCEMAL tarafından hazırlanan **"MODİFİYE EDİLMİŞ PGMA HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BOYA GİDERİMİNDE POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI"** adlı tez çalışmasının savunma sınavı **26.09.2024** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Kutalmış GÖKKUŞ Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Sevil Özkınalı Hitit Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Kübra GÜLCEMAL

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MODİFİYE EDİLMİŞ PGMA HİDROJELLERİN SENTEZİ VE BOYA GİDERİMİNDE POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KÜBRA GÜLCEMAL

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ KUTALMIŞ GÖKKUŞ

Antropojenik faaliyetler ve artan nüfus, ekosistemlerde kirliliğe yol açmaktadır. Dünyadaki suyun üçte birinden fazlası tarımsal, evsel ve endüstriyel amaçlarla kullanılmakta; bu faaliyetler sonucunda boyalar, gübreler, pestisitler ve ağır metaller gibi çeşitli sentetik ve jeojenik bileşikler su kaynaklarını kirletmektedir. Bu kirleticiler arasından boyalar her sektörde yaygın kullanıldıkları için diğerlerine göre ön plana çıkmaktadır. Hatta günümüzde su kirliliği açısından boyalar en önemli kirleticilerden biri kabul edilmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada yaygın boyalardan biri olan Bromofenol mavisi (BPB) boyasının adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında Poli(glisidil metakrilat) (PGMA) polimeri ile jeller üretildi. İkinci aşamada bu jeller modifiye edilerek BPB boyasının adsorpsiyonu için yeni adsorbentler hazırlandı. Son aşamada ise bu modifiye jellerle BPB boyasının adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Bu aşamada kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanıldı. Yürütülen deneylerle PGMA jeller için en uygun adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık parametreleri belirlendi. PGMA jeller ile BPB boyası arasındaki adsorpsiyonun mekanizması Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri ile aydınlatıldı. Sonuçta PGMA jellerin BPB boyasının adsorpsiyonu açısından iyi performansa sahip olduğu görüldü.

ANAHTAR KELİMELER: Poli(glisidil metakrilat), izoterm, adsorpsiyon, bromofenol mavisi

Ekim 2024, 43 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

SYNTHESIS OF MODIFIED PGMA HYDROGELS AND INVESTIGATION OF THEIR POTENTIAL IN DYE BEDS

KÜBRA GÜLCEMAL

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPAERTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. KUTALMIŞ GÖKKUŞ

Anthropogenic activities and increasing population cause pollution in ecosystems. More than one third of the world's water is used for agricultural, domestic and industrial purposes; as a result of these activities, various synthetic and geogenic compounds such as dyes, fertilizers, pesticides and heavy metals pollute water resources. Among these pollutants, dyes stand out from the others because they are widely used in every sector. In fact, dyes are considered to be one of the most important pollutants in terms of water pollution today. Therefore, in this study, the adsorption of one of the common dyes, Bromophenol Blue (BPB), was investigated.

In the first stage of the study, gels were produced with Poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) polymer. In the second stage, these gels were modified and new adsorbents were prepared for the adsorption of BPB dye. In the last stage, the adsorption of BPB dye was carried out with these modified gels. In this stage, batch adsorption method was used. The experiments determined the most suitable adsorbent amount, initial dye concentration, pH and temperature parameters for PGMA gels. The adsorption mechanism between PGMA gels and BPB dye was explained by Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherm models. As a result, it was observed that PGMA gels had a good performance in terms of adsorption of BPB dye.

KEYWORDS: Poly(glysidyl methacrylate), isotherm, adsorption, bromophenol blue

October 2024, 43 Page

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitim sürecim boyunca yoluma ışık tutan, tez sürecimde yoğunluğuna rağmen yanımda olarak değerli zamanını benimle paylaşan ve her daim desteklerini esirgemeyen çok kıymetli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Kutalmış GÖKKUŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın her döneminde yanımda olan ve beni daima destekleyen sevgili aileme; canım Babam, Annem, Abim ve Kız Kardeşim'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Sizlerin varlığı, benim için her zaman bir güç kaynağı oldu.

Kübra GÜLCEMAL

Kastamonu, 2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ... **ii**
TAAHHÜTNAME ... **iii**
ÖZET ... **iv**
ABSTRACT ... **v**
TEŞEKKÜR ... **vi**
İÇİNDEKİLER ... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ... **ix**
TABLOLAR DİZİNİ ... **x**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ... **xi**
1. GİRİŞ ... **1**
2. BOYALAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER ... **3**
2.1 Boyalar ... 3
2.1.1 Bromofenol Mavisi ... 3
2.2 Boyar Madde içeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri ... 4
2.2.1 Fiziksel Arıtma Yöntemi ... 4
2.2.2 Biyolojik Arıtma Yöntemi ... 5
2.2.3 Kimyasal Arıtma Yöntemi ... 5
2.3 Adsorpsiyon Yöntemi ... 6
2.3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri ... 6
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon ... 6
2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon ... 7
2.3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler ... 7
2.3.2.1 Adsorban yüzey alanı ... 7
2.3.2.2 Adsorbatın çözünürlüğü ve molekül yapısı ... 7
2.3.2.3 Sıcaklık ... 7
2.3.2.4 pH ... 8
2.3.2.5 Başlangıç adsorbat ve adsorban miktarı ... 8
2.3.2.6 Temas süresi ve karıştırma hızı ... 8
2.4 Adsorpsiyon İzotermleri ... 9
2.4.1 Langmuir İzotermleri ... 9
2.4.2 Freundlich İzotermi ... 10
2.4.3 Temkin İzotermi ... 11
2.4.4 Dubinin- Radushkevich (D-R) İzotermi ... 12
2.5 Adsorpsiyon Kinetiği ... 12
2.5.1 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri ... 13
2.5.1.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model ... 13
2.5.1.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model ... 13
2.5.1.3 Elovich kinetik modeli ... 14
2.5.1.4 Weber-Morris partikül içi kinetik model ... 14
2.6 Adsorpsiyon Termodinamiği ... 15
3. MATERYAL VE YÖNTEM ... **16**
3.1 Kullanılan Materyaller ... 16
3.2 Poli (glisidil metakrilat) Jellerin Sentezi ve Modifikasyonu ... 16
3.2.1 Poli (glisidil metakrilat) Jel Sentezi ... 16

3.2.2 PGMA Jellerin Modifikasyonu 17
3.3 PGMA-EDAJellerin Karakterizasyonu 17
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri 17
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 19
4.1 Karakterizasyon 19
4.1.1 FT-IR 19
4.1.2 SEM 20
4.1.3 TGA 21
4.2 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları 22
4.2.1 Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi 23
4.2.2 Adsorbent Miktarının Belirlenmesi 24
4.2.3 Başlangıç boya konsantrasyonunun belirlenmesi 25
4.2.4 pH'ın etkisi 27
4.3 Adsorpsiyon Kinetiği 28
4.4 Adsorpsiyon İzotermleri 31
4.5 Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği 33
5. SONUÇLAR 36
KAYNAKLAR 37
ÖZGEÇMİŞ 43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bromofenol mavisinin kimyasal yapısı 4
Şekil 3.1. Pgma jel sentezi 16
Şekil 3.2. Pgma jellerin modifikasyonu 17
Şekil 4.1. Ft-Ir Spektrumları. Pgma (A), Pgma-Eda (B) ve grafiklerin birleştirilmiş hali (C) 19
Şekil 4.2. Pgma'ya ait sem görüntüleri (A) 50 µm'den, (B) 30 µm'den ve Pgma-Eda'ya ait sem görüntüleri (C) 50 µm'den, (D) 30 µm'den 20
Şekil 4.3. Pgma (A) ve Pgma-Eda'nın (B) termogravimetrik analizleri.....22
Şekil 4.4. BPB boyası için hazırlanan kalibrasyon grafiği.....22
Şekil 4.5. Pgma-Eda jeller için elde edilen adsorpsiyon denge süresi grafiği 23
Şekil 4.6. Pgma-Eda jel miktarının BPB boyasının adsorpsiyonuna etkisi 25
Şekil 4.7. Başlangıç BPB boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi 26
Şekil 4.8. Adsorpsiyon miktarının pH'a göre değişim grafiği 28
Şekil 4.9. BPB'nin Pgma-Eda üzerine adsorpsiyonu için Birinci dereceden kinetik model (A), İkinci dereceden kinetik model (B), Elovich kinetik model (C), Partikül İçi Kinetik Model (D) 31
Şekil 4.10. Sentezlenen Pgma-Eda jeller üzerine BPB'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi (A) ve Freundlich adsorpsiyon izotermi (B).....33
Şekil 4.11. Sentezlenen Pgma-Eda üzerine BPB'nin Dubinnin Radushkevic adsorpsiyon izotermi (C) ve temkin izotermi (D).....33
Şekil 4.12. Adsorpsiyon miktarının sıcaklığa karşı değişim miktarı.....34

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. PGMA-EDA jeller için BPB boyasının adsorpsiyonu için elde edilen optimum koşullar 28
Tablo 4.2. PGMA-EDA jellerde BPB adsorpsiyonunun kinetik parametreleri 30
Tablo 4.3. PGMA-EDA Jellerde BPB adsorpsiyonunun izoterm parametreleri 32
Tablo 4.4. PGMA-EDA jellerde BPP adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri 34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	**:** Yüzde oranı
A	**:** Absorbans dalga boyu (nm)
C	**:** Molarite (mol L^{-1})
C_e	**:** Denge derişimi (mg L^{-1})
C_o	**:** Başlangıç madde derişimi (mg L^{-1})
K_c	**:** Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	**:** Freundlich adsorpsiyon sabiti (L g^{-1})
K_L	**:** Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})
L	**:** Litre
Mg	**:** Miligram
^oC	**:** Derece
q_e	**:** Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
q_m	**:** Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
R_L	**:** Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz dağılma sabiti
T	**:** Mutlak sıcaklık (K)
ΔG^o	**:** Gibbs serbest enerjisi (J mol^{-1})
ΔH^o	**:** Entalpi değişimi (J mol^{-1})
ΔS^o	**:** Entropi değişimi (J mol^{-1}.K)
R^2	**:** Korelasyon katsayısı
n	**:** Adsorpsiyon yoğunluğu (g L^{-1})

Kısaltmalar

APS	**:** Amonyumperoksodisülfat
BPB	**:** Bromofenol Mavisi
EDA	**:** Etilendiamin
FT-IR	**:** Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
GMA	**:** Glisidil metakrilat
MBA	**:** Metilenbisakrilamid
PGMA	**:** Poli(glisidil metakrilat)
SEM	**:** Taramalı elektron mikroskobu
TEMED	**:** Tetrametiletilendiamin
TGA	**:** Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Organik boyalar, çevremizde sıkça karşılaşılan tehlikeli organik kirleticiler arasında yer almakta ve bu kirleticiler, çevreye ve insan sağlığına ciddi zararlar verebilmektedir. Boya atıkları, başta tekstil, kâğıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik olmak üzere birçok endüstride önemli bir su kirliliği kaynağı oluşturmaktadır (Namasivayam vd., 1994). Boyama işlemleri sonucunda açığa çıkan atıklar genellikle yüksek oranda renkli bileşenler içerir ve bu durum, estetik açıdan rahatsız edici olmasının yanı sıra su kütlelerindeki biyolojik süreçleri de olumsuz etkileyebilmektedir. Özellikle azo boyalarının yaygın kullanımı, bu bileşiklerin ve türevlerinin (örneğin aromatik aminler ve azo grupları) kanserojen olabileceğini göstermektedir (Malik, 2004).

Tahminlere göre her yıl kullanılan sentetik tekstil boyalarının yaklaşık %12'sinin üretim ve işleme süreçlerinde kaybolduğunu, bu kaybın %20'sinin ise endüstriyel atık sularla çevreye salındığını ortaya koymaktadır (Morais vd., 1999). Bromofenol mavisi gibi boyalar, renklendirme amacıyla sıkça tercih edilen bileşiklerdir. Ancak bu boyaların arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edilmesi hem insan sağlığı hem de doğal yaşam üzerinde toksik etkiler yaratarak önemli çevresel tehditler oluşturmaktadır (Yao vd., 2020).

Birçok endüstriden kaynaklanan atık suların yüksek boya içeriği, çevresel problemlere ve zararlı etkilere neden olabilir. Özellikle toksik boyalar, insanlarda alerjik reaksiyonlara ve cilt tahrişine yol açabilir; ayrıca birçoğu mutajenik ve/veya kanserojen özellikler taşımaktadır (Ghaedi, 2013). Atık sularda çok düşük seviyelerde bile (<1 mg/L) bulunan boyalar, suya hoş olmayan bir görünüm vermektedir. Bu durum, suyun şeffaflığını azaltarak fotosentezi olumsuz etkilemektedir ve çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine yol açmaktadır (Moradihamedani, 2022).

Boyaların su kaynaklarından giderilmesi, günümüzde hem önemli bir çevresel sorun hem de teknik zorluklar barındırmaktadır. Atık sulardan boyaların tamamen ve kalıcı bir şekilde uzaklaştırılması, çevresel sürdürülebilirlik açısından kritik bir öneme

sahiptir. Etkili bir boya arıtma yönteminde, büyük miktarda boyayı hızla giderilirken ikincil kirliliğe yol açılmamalıdır (Katheresan vd., 2018).

Bugüne kadar boyaların arıtılmasına yönelik çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir (Mashkoor ve Nasar, 2020). Ancak bu yöntemlerin çoğu, yüksek maliyetleri ve sürdürülebilir olmamaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Biyolojik yöntemler, mikroorganizmaların parçalama kabiliyetlerinden yararlanarak endüstriyel boyaları gidermede etkili olabilmektedir. Ancak geniş uygulama alanı gereksinimleri ve çevresel faktörlere karşı oldukça duyarlı olmaları, bu yöntemlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Kimyasal yöntemler arasında koagülasyon, iyon değiştirici reçineler ve ileri oksidasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır; ancak bu yöntemler genellikle yüksek maliyetli olup istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına yol açabilmektedir. Fiziksel yöntemler ise filtrasyon ve desorpsiyon gibi yaklaşımları içermektedir. Ancak bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları bulunmaktadır (Mezohegyi vd., 2012, Raman vd., 2016). Tüm bu kısıtlar göz önüne alındığında, adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyeti, kullanım kolaylığı ve yüksek verimliliği sayesinde endüstriyel atık sulardan boya giderimi için en çok tercih edilen yöntemdir. Adsorpsiyon, atık sularda kalıntı bırakmadan çeşitli boya türlerini etkin bir şekilde uzaklaştırabilmesi nedeniyle cazip bir çözüm olarak öne çıkmaktadır (Mokif, 2019).

Yukarıdaki bilgiler ışığında, bu çalışmada sanayide çok yaygın şekilde kullanılan BPB boyasının adsorpsiyon yöntemiyle verimli şekilde giderilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, poli (glisidilmetakrilat) (PGMA) jelleri sentezlendi. Ardından bu jeller modifiye ve karakterize edildi. Daha sonra bu jellerin BPB boyasının adsorpsiyonundaki performansları incelendi.

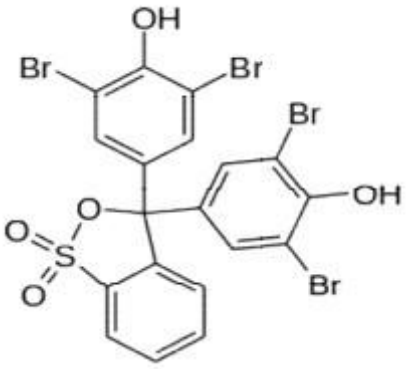
2. BOYALAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Boyalar

Boyalar, ışığa maruz kaldıklarında bile bozulmayan kalıcı ve yoğun renkler sağlamak amacıyla üretilen, kararlı aromatik halkalar içeren karmaşık kimyasal bileşiklerdir (Abubakar ve İbrahim, 2018). Günümüzde, özellikle tekstil sektörü başta olmak üzere, 90.000'den fazla sentetik boya türü kullanılmaktadır (Moradihamedani, 2022). Boyalar, anyonik boyalar (reaktif, direkt ve asit boyalar), katyonik boyalar (bazik boyalar) ve iyonik olmayan boyalar (dispers boyalar) şeklinde gruplandırılır. Anyonik ve katyonik boyalar suda çözünebilen boyalar iken, iyonik olmayan boyalar suda çözünmeyen boyalar olarak kabul edilmektedir (Razi vd., 2017). Kimyasal boyalar, geniş renk yelpazesi sunmaları, daha parlak renkler elde edilmesine olanak tanımaları ve doğal boyalara göre daha düşük maliyetli olmaları nedeniyle dünya genelinde tercih edilmektedir. Ayrıca, sentetik boyalar, içeriklerindeki karmaşık aromatik yapılar sayesinde yüksek sıcaklıklarda bile su çözeltilerinde kararlılıklarını koruyabilmektedir.

2.1.1 Bromofenol Mavisi

Bromofenol mavisi (BPB) (Şekil 2.1), kimyasal formülü $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ olan (Dada vd., 2020), genellikle tekstil, pamuk ve baskı işlemlerinde kullanılan anyonik bir boya maddesidir (Akpomie vd., 2020). Ancak, endüstriyel atık sularda istenmeyen bir kirletici olarak kabul edilmektedir (EL-Mekkawi vd., 2016). BPB ile kirlenmiş atık sulara maruz kalındığında, ciltte tahriş ve göz hasarı gibi toksik etkiler ortaya çıkabilmektedir (Akpomie vd., 2020). BPB'nin üretimi ve kullanımı sırasında oluşan yüksek konsantrasyondaki atık sular, alıcı su ortamlarına deşarj edildiğinde sucul bitkiler ve hayvanlar üzerinde kitlesel ölümlere yol açarak su ekosistemine ciddi zararlar vermektedir. Ayrıca, atık sulardaki renk değişiklikleri, su organizmalarının fotosentez süreçlerini ve büyümelerini doğrudan etkileyerek ekosistem dengesini bozabilmektedir (Mani vd., 2019).



Şekil 2.1. Bromofenol mavisinin kimyasal yapısı

2.2 Boyar Madde içeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri

Boya içeren atıksuların insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri kısıtlı olan su kaynaklarının korunması ve kirlilikten arındırılması açısından oldukça dikkat çekmiş ve konu üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda bu tür atıksuların arıtılması için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bunlar, biyolojik (anaerobik, aerobik, fakültatif veya anoksik süreçler ve bunların kombinasyonları), kimyasal (ozonlama, çöktürme, iyon değişimi, Fenton/elektro-Fenton/foto-Fenton oksidasyonu, fotokataliz, ultrason ve güneş enerjili işlemler) ve fiziksel (koagülasyon-flokülasyon, sedimantasyon, ultra, mikro ve nanofiltrasyon, ters ozmoz, adsorpsiyon) yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır. (Mashkoor vd., 2020).

2.2.1 Fiziksel Arıtma Yöntemi

Fiziksel arıtma yöntemleri, genellikle kütle transferi prensibine dayanan basit tekniklerdir. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, membran filtrasyonu, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz gibi geleneksel yöntemler bulunmaktadır (Katheresan vd., 2018). Bu işlemler, temel olarak kolloidal ve askıda bulunan partikülleri sudan ayırmaya yönelik olarak uygulanmaktadır. Ancak membran filtrasyon yöntemlerinin en önemli kısıtları, membranların hızla tıkanması nedeniyle düzenli olarak değiştirilmesi gerekliliğidir (Nair vd., 2021).

Koagülasyon ve flokülasyona dayalı fiziksel yöntemler, daha çok dispers boyalar içeren atık suların renk gideriminde etkilidir. Fakat bu yöntem reaktif ve vat boyalar

içeren atık suların gideriminde genellikle düşük verimliğe sahiptir (Navin vd., 2018). Fiziksel yöntemler arasında enerji ve maliyet açısından en verimli olanı ise adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon hem çözünür hem de çözünmeyen organik, inorganik ve biyolojik kirleticilerin sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir (Homaeigohar, 2020).

2.2.2 Biyolojik Arıtma Yöntemi

Biyolojik arıtma yöntemleri, atık sulardaki yalnızca çözünmüş maddelerin giderilmesini sağlamaktadır. Giderim verimliliği, organik yük/boya oranı, mikroorganizma yoğunluğu, sıcaklık ve sistemdeki oksijen seviyesine bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemler, oksijen ihtiyacına göre aerobik, anaerobik veya fakültatif süreçler şeklinde sınıflandırılabilir ya da bu süreçlerin kombinasyonları olarak uygulanabilmektedir (Navin vd., 2018).

Ancak, büyük moleküllü ve biyolojik olarak zor parçalanan boya maddelerinin arıtılmasında standart biyolojik arıtma yöntemleri genellikle yeterli olmamaktadır (Basha ve, Raghu 2007). Pek çok boya hem aerobik hem de anaerobik koşullarda biyolojik olarak bozunamayan veya parçalanamayan maddeler olarak kabul edilmektedir (Rai vd., 2005). Dolayısıyla boyaların arıtılmasında biyolojik yöntemler çoğunlukla istenilen sonucu vermemektedir.

2.2.3 Kimyasal Arıtma Yöntemi

Kimyasal arıtma yöntemlerinde, ileri oksidasyon prosesleri, ozonlama, iyon değişimi, koagülasyon ve flokülasyon gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır (Kaur ve Sharma, 2018). Bu teknikler, atık sulardan boyaları uzaklaştırmak için adsorpsiyon veya bağlama teknikleri kullanılarak çözünebilen veya çözünemeyen boyaların renklerinin etkili bir şekilde giderilmesinde kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin en büyük dezavantajı, kullanılan reaktiflerin ve boya moleküllerinin birikmesi sonucu çamur oluşumuna yol açmasıdır (Robinson, 2001).

2.3 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yöntemi, atık sulardaki kirleticilerin adsorban adı verilen maddelerle etkileşime girerek ayrışmasını sağlamaya dayanan bir işlemdir (Xia vd., 2019). Bu süreç, iki farklı faz arasında (sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı veya katı-sıvı gibi durumlarda) maddelerin adsorban yüzeyinde birikmesiyle gerçekleşen bir kütle transferi işlemidir. Bu süreçte, yüzeyde biriken maddeye "adsorbat" bu birikimi gerçekleştiren maddeye ise "adsorban" denir (Mokif, 2019). Adsorban, çözeltideki boya moleküllerini yüzeyine çekip biriktirerek işlev görmektedir. Adsorbanın tüm aktif yüzeyleri boya molekülleri tarafından doldurulduğunda adsorpsiyon dinamik dengeye ulaşmış kabul edilmektedir (Katheresan vd., 2018).

Adsorpsiyon verimliliğini etkileyen faktörler arasında adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim, adsorbanın yüzey alanı, adsorban ile adsorbatın miktarları, ortam sıcaklığı, pH seviyesi ve temas süresi yer almaktadır (Yagub vd., 2014).

2.3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbanlar ile kirleticiler arasındaki etkileşimlere bağlı olarak iki ana kategoriye ayrılır: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (Xia vd., 2019). Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri veya iyonları arasında elektron alışverişi gibi güçlü kimyasal bağların oluştuğu bir süreçtir. Bu güçlü etkileşimler nedeniyle kimyasal adsorpsiyon genellikle geri döndürülemez bir süreçtir. Öte yandan, fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ise adsorban ve adsorbat arasında zayıf van der Waals etkileşimleri ile gerçekleşmektedir ve bu nedenle çoğunlukla geri döndürülebilir bir özelliktedir (Yagub vd., 2014).

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasında van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimler oluştuğunda gerçekleşmektedir (Mashkoor ve Nasar, 2020).

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki bağlar kimyasal nitelikte olup, bu durum adsorban yüzeyinin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinde değişikliklere yol açmaktadır. Bu bağlar, fiziksel adsorpsiyonda görülen etkileşimlerden daha kuvvetli bağlardır (Erkey, 2011).

2.3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.3.2.1 Adsorban yüzey alanı

Gözenekli ve çözünmeyen süngerimsi bir yapıya sahip olan adsorban, adsorbat adı verilen kirleticileri yüzeyine çekip tutabilen bir madde olarak tanımlanmaktadır. Adsorbanın en önemli özelliği, yüzeyinde tutabileceği adsorbat miktarını belirleyen adsorpsiyon kapasitesidir. Bu kapasitede en belirleyici faktör adsorbanın yüzey alanı ve gözenek hacmidir (Katheresan vd., 2018). Bir adsorban ne kadar çok gözenek içerirse, yüzey alanı o kadar geniş olur ve bu da daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Aygün, 2002).

2.3.2.2 Adsorbatın çözünürlüğü ve molekül yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü arttıkça, moleküller daha küçük hale gelmektedir ve bu durum hem adsorpsiyon hızını hem de verimliliğini arttırmaktadır (Mhemeed, 2018).

2.3.2.3 Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir fiziko-kimyasal parametredir. Çünkü sıcaklıkla adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Dolayısıyla adsorbanın kapasitesi sıcaklık değişimine bağlı olarak farklılık gösterir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı da artıyorsa, adsorpsiyon endotermik ve aksi durumda ise ekzotermik bir süreç olduğuna işaret etmektedir (Yagub vd., 2014). Genellikle, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı ve miktarı da yükselmektedir. Bunun nedeni, sıcaklıkla birlikte adsorbat moleküllerinin kinetik enerjisinin artması ve daha hızlı hareket etmeleridir (Liu vd., 2013).

2.3.2.4 pH

Çözeltinin pH seviyesi, adsorbanın doğrudan yüzey yükünü etkilediğinden organik boyaların adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Bu vd., 2009). Boya çözeltisinin pH seviyesi, adsorpsiyon sürecinin genelinde ve özellikle kapasitesinde önemli değişikliklere yol açmaktadır. Boya türüne bağlı olarak pH arttıkça, yüzeydeki negatif veya pozitif yüklerin oranı yükselir. Bu durum, boyadaki negatif veya pozitif yüklü fonksiyonel grupların çekimini artırır. (Demirbaş vd., 2008).

2.3.2.5 Başlangıç adsorbat ve adsorban miktarı

Adsorban miktarı, belirli koşullar altında adsorbanın kapasitesini değerlendirmede kritik bir rol oynamaktadır. Genellikle, adsorban miktarı artırıldığında boya giderim oranı da artmaktadır. Bunun nedeni, daha fazla adsorban kullanıldığında daha fazla adsorpsiyon bölgesi oluşmasıdır (Yagub vd., 2014).

2.3.2.6 Temas süresi ve karıştırma hızı

Adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim süresi, adsorpsiyon verimliliğini belirleyen önemli bir faktördür. Adsorpsiyon işlemi, başlangıçta adsorban yüzeyi tamamen boş olduğunda hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak zamanla adsorpsiyon süresi arttıkça, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler dolmaya başlamaktadır ve bu da adsorpsiyon hızının yavaşlamasına neden olmaktadır. Adsorban yüzeyindeki tüm boşluklar dolduğunda, adsorbat molekülleri artık yüzey yerine daha küçük gözeneklere sahip iç kısımlara difüze olurlar. İç kısımdaki gözeneklerin yüzey alanı daha küçük olduğu için adsorpsiyon süreci yavaşlamaktadır. Küçük gözeneklere sahip adsorbanlarda denge daha hızlı sağlanırken, büyük gözenekli adsorbanlarda dengeye ulaşma süreci daha uzun sürmektedir. Ayrıca, karıştırma işlemi, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimi artırarak adsorpsiyon hızını yükseltmektedir. Bu süreçte, temas süresi ve karıştırma hem adsorpsiyon hızını hem de verimliliğini etkilemektedir; uzun temas süresi, daha fazla etkileşim sağlayarak adsorpsiyon verimliliğini artırmaktadır (Fil, 2022).

2.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, denge halinde adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimlerin mekanizmasını çözümlemek ve anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Muthukumaran vd., 2016). Bu tür analizler için en yaygın kullanılan modeller arasında Freundlich, Langmuir ve Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermleri bulunmaktadır (Elmorsi vd., 2016). Freundlich ve Langmuir izotermleri, adsorplanan iyon veya molekülün çözeltideki konsantrasyonunu hesaplamak için etkili modeller olarak öne çıkmaktadır (Burak, 2008).

2.4.1 Langmuir İzotermleri

Langmuir izotermi, adsorbatın adsorbanın homojen bir yüzeyde tek bir tabaka halinde biriktiğini varsaymaktadır (Allen vd., 2004). Bu teoriye göre, adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki belirli ve eşit özelliklere sahip bölgelerde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bir boya molekülü bir bölgeye bağlandığında, o bölgede başka bir adsorpsiyon gerçekleşmemektedir.

Adsorpsiyon enerjisi, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin doluluk oranına bağlı olmaksızın sabit kalır. Adsorbanın sınırlı bir kapasitesi vardır ve bu kapasite dolduğunda, daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmemektedir; yani sistem doyma noktasına ulaşmaktadır. Tüm bölgeler aynı özelliklere sahip olup enerjik olarak eşdeğerdir ve komşu bölgelerde adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim bulunmamaktadır (Gimbert vd., 2008).

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır:

$$q = \frac{q_0 K_L c}{1 + K_L c} \tag{2.1}$$

Burada;

q_o: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi

K_L: Langmuir Sabiti (L mg^{-1}) göstermektedir.

Bu formül doğrusallaştırıldığında eşitlik (2.2) ile ifade edilmektedir (Aksu vd., 2011).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + (\frac{1}{K_L q_0})(\frac{1}{c}) \quad (2.2)$$

1/C'ye karşı 1/q grafiği çizildiğinde, bu grafikten q_o ve K_L değerleri bulunabilmektedir. q_o ve K_L değerleri, sırasıyla düz çizginin eğiminden ve kesişme noktasından hesaplanabilmektedir (Saini ve Sharma , 2016).

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit ile ifade edilebilmektedir, bu ifade Eşitlik 2.3'te sunulduğu gibidir (Ayawei vd., 2017).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L c_0} \quad (2.3)$$

K_L: Langmuir Sabiti (L mg^{-1}) ve C_0: başlangıç adsorbat derişimi (mg L^{-1})

R_L değerleri, adsorpsiyonun elverişsiz olduğunu göstermektedir (R_L>1), doğrusal olduğunu göstermektedir (R_L=1), uygun olduğunu göstermektedir (0<R_L<1), ve tersinmez olduğunu göstermektedir (R_L=0) (Saini ve Sharma).

2.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon süreçlerinde yüzey heterojenliğini dikkate alarak, farklı aktif bölgelerin etkileşimlerini açıklayan doğrusal olmayan bir yaklaşımdır. Bu model, geniş bir adsorbat konsantrasyonu aralığında, adsorbatın yüzeye tutunma kapasitesini ve enerji dağılımını inceleyerek, daha gerçekçi tahminler sunmaktadır. Böylece, adsorbanın yüzey özellikleri ve etkileşim dinamikleri hakkında derinlemesine bir anlayış geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. (Mutkuhumaran vd., 2016).

Freundlich izoterm modeli aşağıdaki eşitlik 2.4'ile ifade edilmektedir:

$$q_e = K_f \times C_e^{(\frac{1}{n})} \quad (2.4)$$

C_e : dengede adsorpsiyon sonrası çözelti ortamında kalan boya derişimini (mg L^{-1})

q_e : dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan boya miktarını (mg g^{-1})

K_f : Freundlich izoterminde adsorpsiyon kapasitesini belirten sabiti (L g^{-1})

n: Adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm denklemini doğrusal bir forma dönüştürmek için, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınmaktadır. Eşitlik 2.5 elde edilmektedir.

$$lnq_e = lnK_f + 1/nlnC_e \tag{2.5}$$

lnq_e'nin ln C_e'ye karşı değişimini gösteren grafiğin çizilmesiyle, K_f ve n sabitleri bulunabilmektedir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta lnK_f 'yi ve eğimi de 1/n'i temsil etmektedir. İzoterm türü, n değeri ile belirtilir. n ve K_f parametreleri sıcaklığa bağlıdır. 1/n değeri, yüzey heterojenliğini veya adsorpsiyon yoğunluğunu yansıtan bir faktördür. 1/n değeri 0 ile 1 arasında olduğunda ($0<1/n<1$), adsorpsiyon uygun olduğunu göstermektedir. 1/n değeri 1'den büyük olduğunda, adsorpsiyon işleminin elverişsiz olduğunu ve 1/n=1 olduğunda geri dönüşümsüz olduğunu göstermektedir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

2.4.3 Temkin İzotermi

Temkin izoterm denklemi, tabakadaki moleküllerin adsorpsiyon sıcaklığının, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler nedeniyle kapsama alanı ile orantılı olarak düştüğünü öne sürmektedir. Ayrıca, bu model, adsorpsiyonun belirli bir maksimum bağlanma enerjisine kadar bağlanma enerjilerinin düzenli bir şekilde dağıldığını ifade etmektedir (Rani vd., 2016). Temkin izoterminin doğrusal olmayan denklemi aşağıdaki eşitlik 2.6 ile ile hesaplanmaktadır:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} lnK_T C_e \tag{2.6}$$

Doğrusal form aşağıdaki eşitlik 2.7 ile ifade edilmiştir:

$$q_e = b_T lnK_T + b_T lnC_e \tag{2.7}$$

Bu denkleme göre, q_e ve lnC_e grafik üzerinde çizildiğinde, eğim b_T' yi ve kesişim noktası $b_T lnK_T$ değerini verir. Burada, q_e aktif karbon üzerinde adsorbe edilen BPB miktarını (mg g^{-1}) temsil ederken, C_e sıvı fazda kalan BPB miktarını (mg L^{-1}) göstermektedir. b_T, RT/b formülüyle hesaplanır; burada R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı (°K) ve b ise Temkin sabitini ifade eder. K_T, bağlanma enerjisini temsil etmektedir.

2.4.4 Dubinin- Radushkevich (D-R) İzotermi

Gaz fazı adsorpsiyonu için geliştirilen bu denklem, mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanmaktadır. Model, adsorpsiyonun çok katmanlı bir yapı ile gerçekleştiğini varsaymaktadır ve genellikle adsorpsiyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır (Küçük, 2021). İzoterm denklemi aşağıdaki eşitlik 2.8'de verilmiştir:

$$lnq_e = lnq_m - K'\varepsilon^2 \tag{2.8}$$

Potansiyel enerji ve adsorpsiyon enerjisi hesaplaması denklemleri sırasıyla eşitlik 2.9 ve 2.10'da verilmiştir:

$$\varepsilon = RTln(1 + \frac{1}{C_e}) \tag{2.9}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K'}} \tag{2.10}$$

q_m, teorik adsorpsiyon kapasitesini (mg g^1) temsil eder ve bu doğrunun kesişim noktası ile eğiminden sırasıyla q_m ve K sabitleri elde edilir. R, gaz sabiti (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T ise mutlak sıcaklığı (°K) ifade eder. K', adsorpsiyon enerjisiyle ilişkili izoterm sabitlerini temsil ederken, ε potansiyel enerjiyi göstermektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi E, ile ifade edilmektedir.

2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon araştırmaları açısından büyük önem taşımaktadır. Çünkü bir kirleticinin sıvı çözeltilerden ne kadar hızlı uzaklaştırıldığını tahmin etmeye

yardımcı olmaktadır ve adsorpsiyon reaksiyonlarının mekanizmasını anlamak için kullanılmaktadırlar (Mahmoud, 2016). Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat ile adsorban arasındaki bağlanma hızını ve bu bağlanmanın hangi mekanizma ile gerçekleştiğini açıklayan bir süreçtir (Mahmoud, 2016). Aynı zamanda bu yöntemle serbest kalan madde miktarıda tespit edilebilmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen çeşitli faktörler vardır; bunlar arasında adsorbanın yüzey alanı, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim, adsorbatın konsantrasyonu ve ortamın pH değeri gibi etkenler yer almaktadır.

2.5.1 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

2.5.1.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon denklemi, çözünen maddenin adsorpsiyon hızının, zamanla doygunluk konsantrasyonu ile mevcut adsorbat miktarı arasındaki farkla orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır (Mouni vd., 2018).

Yalancı-birinci dereceden modelin doğrusal denklemi aşağıdaki eşitlik 2.11 ile ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

k_1 (min^{-1}), kinetik hız sabitini temsil ederken, q_e ve q_t (mg g^{-1}), sırasıyla denge durumunda ve t (dakika) zamanında adsorbe edilen BPB miktarlarını ifade etmektedir. Kinetik parametreler $\ln(q_e-q_t)$ değerinin t'ye karşı grafiği çizilerek belirlenebilmektedir. (Mall vd., 2006).

2.5.1.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı-ikinci dereceden modelin doğrusal formu aşağıdaki eşitlik 2.12 ile tanımlanmaktadır:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (2.12)$$

Bu ifadede, k_2 (g.mg^{-1} min^{-1}) hız sabitini, q_e ve q_t (mg g^{-1}) ise sırasıyla denge halinde ve t (min) zamanında adsorbe edilen BPB miktarlarını temsil etmektedir. Sabit parametre, t/q_t'nin t'ye karşı grafiği çizilerek belirlenmektedir (Ho ve McKay, 1999).

2.5.1.3 Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi, son yıllarda hem katı yüzeylerde gaz adsorpsiyonunun kinetiğini hem de sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu model aşağıdaki eşitlik 2.13 ile ifade edilmektedir;

$$Q_t = \beta \ln(\alpha\beta) - \ln(t) \tag{2.13}$$

Burada Q_t, t anındaki adsorban üzerindeki adsorbat miktarını (mg g^{-1}) temsil eder; β, adsorpsiyon için mevcut olan yer sayısını; α ise başlangıç adsorpsiyon hızını (mg g^{-1} dak) belirtmektedir. t ise temas süresini (dak) ifade etmektedir. (Benjelloun vd.,2021).

2.5.1.4 Weber-Morris partikül içi kinetik model

Adsorbat türleri, genellikle çözeltinin büyük bir bölümünden katı faza geçerken, parçacık içi difüzyon veya taşıma süreçleri aracılığıyla taşınmaktadır (Kannan vd., 2001). Bu süreç, adsorpsiyon işlemi için hız sınırlayıcı adımdır. Partikül içi difüzyon modeli, tasarım hedeflerini belirlemek amacıyla adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Parçacık içindeki difüzyon direncinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi aşağıdaki eşitlik 2.14 ile değerlendirilmektedir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + l \tag{2.14}$$

Bu ifadede, k_{id} parçacık içi difüzyon hız sabitini (mg g^{-1} dak$^{-1/2}$) temsil etmektedir. Bu modeli uygulamak için, q_t değerinin $t^{1/2}$ karşısında grafiği çizildiğinde, eğim k_{id} ve kesişim noktası l olan doğrusal bir ilişki elde edilir. l değerleri, sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi vermektedir; yani kesişim noktasının büyüklüğü arttıkça, sınır tabakası etkisi de artmaktadır.(Vimonses vd., 2009).

2.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık, adsorpsiyon üzerinde etkili olan önemli bir parametredir. Adsorpsiyon termodinamiği, denge sabiti ile entalpi ve entropi değişimleri gibi faktörlerin sıcaklıkla ilişkisini incelemektedir. Böylelikle adsorpsiyon sürecindeki, entropi değişimi, enerji tüketimi ve denge durumu ortaya konmaktadır (Altıntıg vd., 2022). Adsorpsiyon sürecine yönelik termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlik 2.15, 2.16 ve 2.17'ye göre hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^{\circ} = -RTlnK_C \tag{2.15}$$

$$lnK_C = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \tag{2.16}$$

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \tag{2.17}$$

Bu bağlamda, K_C: denge sabitini, C_a : dengede adsorbe edilen boya konsantrasyonunu (mg L^{-1}), C_e ise dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonunu (mg L^{-1}) temsil etmektedir. lnK_C değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesi (Van't Hoff grafiği) sonucunda, elde edilen doğrunun eğimi ΔH° ve kesişim noktası ise ΔS° 'i belirleyecektir.

Adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, standart serbest enerji değişimine (ΔG°) bağlı olarak belirlenmektedir. Eğer ΔG° negatif ise, adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir. Pozitif ΔG° ise, adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmemektedir. Standart serbest enerji değişiminin ΔG° işareti ve büyüklüğü, standart entalpi değişimi ΔH° ve standart entropi değişimi ΔS° gibi termodinamik parametrelere bağlıdır. (Doke ve Khan, 2013).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

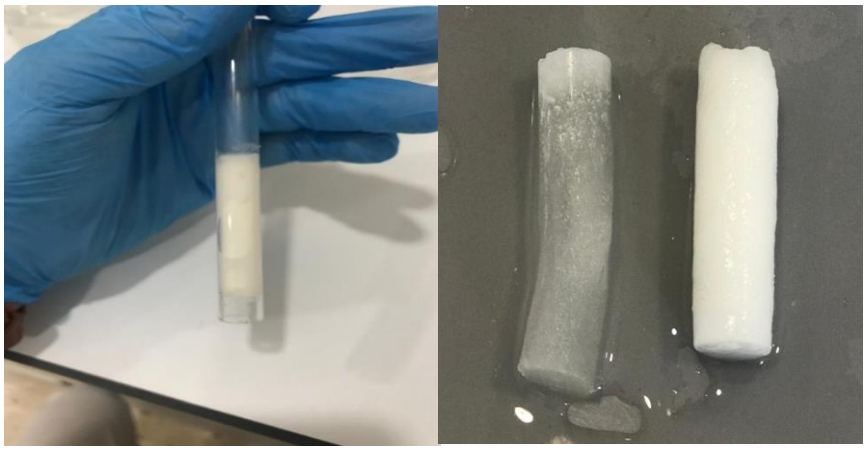
3.1 Kullanılan Materyaller

Glisidil metakrilat (GMA, %97), N,N'-metilenbisakrilamid (MBA, %99), N,N,N',N' tetrametiletilendiamin (TEMED, %99) ve etilendiamin (EDA) Merckfirmasından, amonyumperoksodisülfat (APS) Sigma Aldrich firmasından ve Bromofenol mavisi (BPB, Mn: 669,96 g mol^{-1}) ise AFG Bioscience firmasından satın alındı.

3.2 Poli (glisidil metakrilat) Jellerin Sentezi ve Modifikasyonu

3.2.1 Poli (glisidil metakrilat) Jel Sentezi

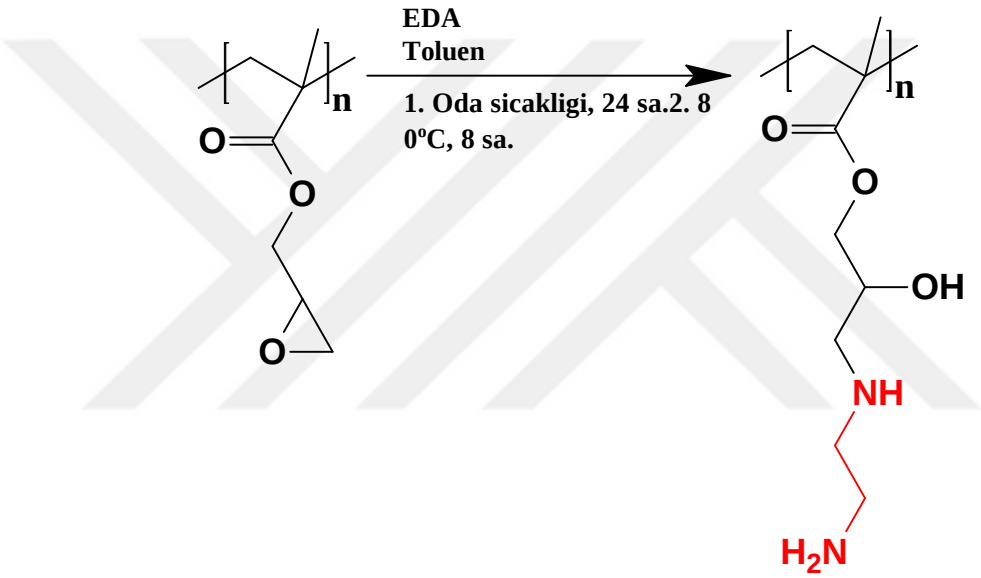
PGMA jelleri MBA çapraz bağlayıcı ile sentezlendi. Buna göre, 8.0 g GMA' ya 65 mg (%0,75 molce) MBA ve 6 mL damıtılmış su eklendi. Karışım daha sonra oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak bir saat karıştırıldı. Karışıma 400 µL TEMED eklendikten sonra 1 dakika vortekslendi ve üzerine 140 mg (%1 mol) APS eklenerek 2 dakika daha vorteksle karıştırıldı. Bu arada çözelti süt kıvamına gelince pipetlere aktarıldı. Pipetler tüp çalkalayıcıya yerleştirildi ve oda sıcaklığında 70 rpm'de 24 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyondan sonra jeller pipetlerden dikkatlice çıkarıldı. İki gün boyunca saf su ile yıkandı ve 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Karakterizasyon ve modifikasyon öncesi öğütüldü.



Şekil 3.1. PGMA jel sentezi

3.2.2 PGMA Jellerin Modifikasyonu

PGMA jelleri Gokkus vd., (2023)'e göre yapıldı. Buna göre, dibi yuvarlak reaksiyon balonuna 4 g PGMA jeli, 16,9 g (0,28 mol, PGMA'nın 10 katı) EDA ve 25 mL toluen eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat ve ardından 80 °C'de 8 saat sürdürüldü. Bu esnada çözelti bir manyetik karıştırıcıda yavaş hızda sürekli karıştırıldı. Reaksiyon sonunda modifiye PGMA jeller sırasıyla alkol, alkol/saf su karışımı ve saf su ile reaksiyona girmeyen kısmın uzaklaştırılması için yıkandı. Böylece PGMA-EDA jelleri elde edildi.



Şekil 3.2. PGMA jellerin modifikasyonu

3.3 PGMA-EDAJellerin Karakterizasyonu

PGMA-EDA jellerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR, Bruker, Alpha II) ile, yüzey morfolojisi ve yapıları taramalı elektron mikroskop (SEM, FEI Quanta FEG250) ile ve ısıl kararlılıkları ise TGA-DTA analizleri ile (Hitachi STA7300) belirlendi.

3.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak üç kez tekrarlanmıştır. Bu çalışmalarda PGMA-EDA jellerinin adsorpsiyon kapasitesi,

pH (2; 4; 6; 8 ve 10), sıcaklık (15; 25; 35; 45 ve 50 ºC), temas süresi (60 - 360 dakika), başlangıç boya konsantrasyonu (20; 40; 60; 80; 100; 250; 300; 350; 400; 450 ve 500 ppm) ve PGMA-EDA dozu (5; 15; 25; 35 ve 50 mg) gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları için çözelti hacmi 10 mL olarak belirlenmiş ve çalkalama hızı 300 rpm'de sabitlenmiştir. Deneylerin öncesinde ve sonrasında BPB çözeltilerinin konsantrasyonu veya absorbansı, 664 nm dalga boyunda Hach Lange DR9000 UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. PGMA-EDA jellerinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği (%) hesaplamaları, sırasıyla Eşitlik (3.1) ve Eşitlik (3.2) kullanılarak gerçekleştirildi.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{W} V \tag{3.1}$$

$$\text{Kaldırma verimi (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100\ \% \tag{3.2}$$

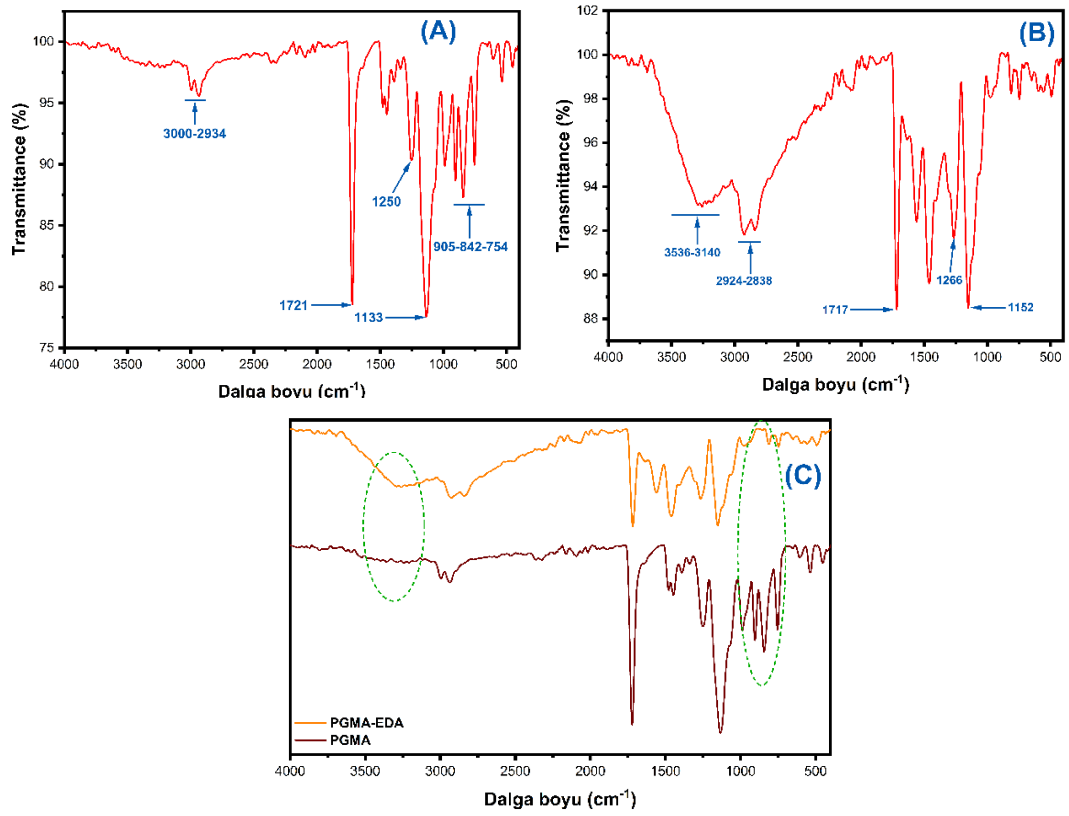
Burada V (L) çözelti hacmi, C_o ve C_e (mg L^{-1} veya ppm) sırasıyla BPB boyasının başlangıç ve son çözelti konsantrasyonlarını temsil eder ve W (g) adsorbe edilen kuru kütledir.

4. TARTIŞMA

4.1 Karakterizasyon

4.1.1 FT-IR

PGMA jellerin sentezinin ve modifikasyonlarının başarılı şekilde yapıldığını belirlemek için FT-IR analizleri gerçekleştirildi. Buna göre PGMA ve PGMA-EDA'ya ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir. PGMA için Şekil 4.1. A incelendiğinde; 3000 ve 2934 cm^{-1}'de görülen pikler polimer yapısındaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme, 1721 cm^{-1}'deki pikin ester yapısının C=O grubuna ait gerilme, 1250 cm^{-1}'deki pikin hem ester yapısındaki C-O-C ve hem de epoksi halkasındaki C-O-C gruplarına ait gerilme, 1133 cm^{-1}'deki pikin esterin sahip olduğu C-O-C grubunun eğilme ve 905, 842 ve 754 cm^{-1}'deki piklerin ise epoksi halkasındaki C-O-C gruplarına ait tipik gerilme ve eğilme pikleri olduğu belirlenmiştir.

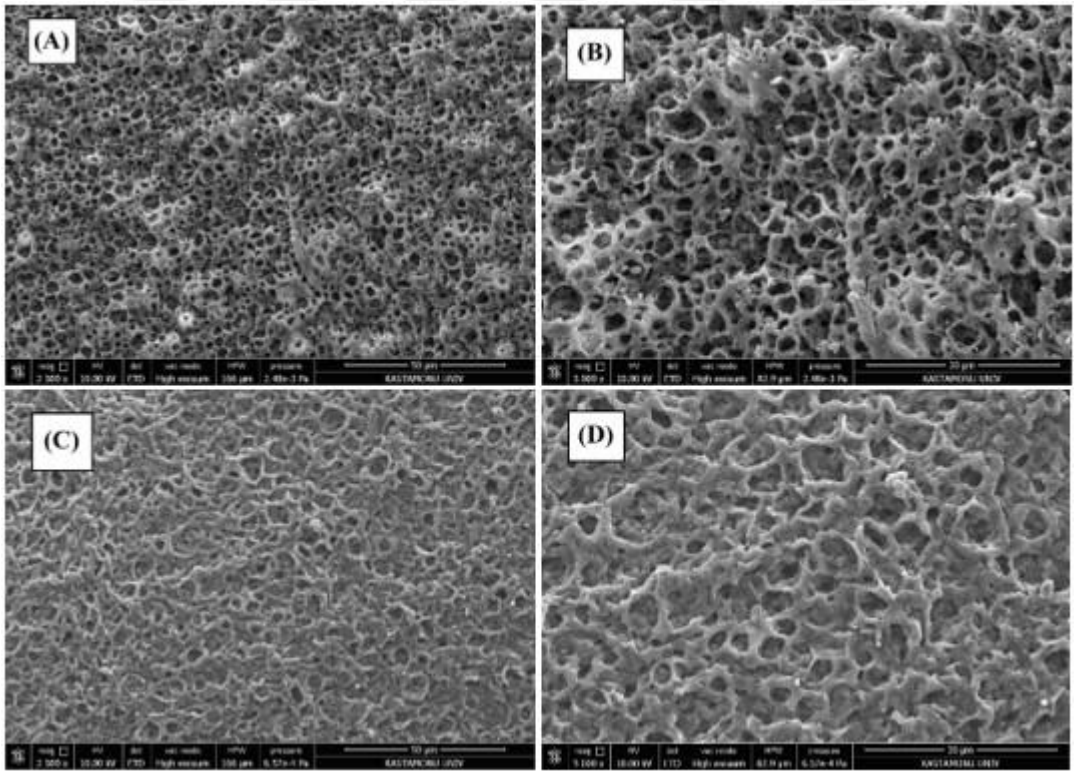


Şekil 4.1. FT-IR spektrumları. PGMA (A), PGMA-EDA (B) ve grafiklerin birleştirilmiş hali (C)

PGMA-EDA jellerde ise PGMA'dan farklı olarak FT-IR spektrumunda reaksiyon sonucu oluşan N-H ve NH_2 gruplarına ait yeni pikler ile epoksi halkasının açılmasıyla oluşan -OH grubuna ait yeni piklerin görülmesi gerekmektedir. Aynı zamanda epoksi halkasının açılması nedeniyle bu halkaya ait piklerde kaybolmalıdır. Şekil 4.1.'de PGMA-EDA'ya ait grafik incelendiğinde, N-H ve NH_2 gruplarına ait tipik gerilme titreşimlerinin 3536-3140 cm^{-1} aralığında, -OH grubuna ait piklerin ise 3700'den 2500 cm^{-1} civarına kadar geniş şekilde yer aldığı görülmektedir. Aynı zamanda PGMA'nın epoksi halkasına ait 905, 842 ve 754 cm^{-1}'deki piklerinde yapıda görülmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre PGMA jellerin başarılı şekilde modifiye edildiği görülmüştür.

4.1.2 SEM

Poli (glisidil metakrilat) jel ve PGMA-EDA'nın yüzey morfolojileri SEM ile belirlendi. Elde edilen görüntüler Şekil 4.2.'de sunulmuştur.

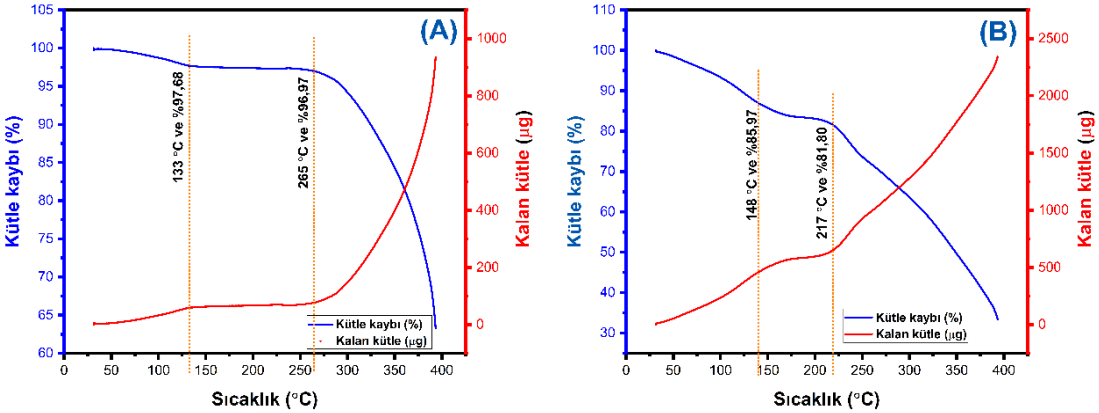


Şekil 4.2. PGMA'ya ait SEM görüntüleri (A) 50 µm'den, (B) 30 µm'den ve PGMA-EDA'ya ait SEM görüntüleri (C) 50 µm'den, (D) 30 µm'den

Polimerik jeller bilindiği gibi kullanılan çapraz bağlayıcının türü ve boyutuna göre ağsı bir yapıya sahiptir. SEM görüntülerindeki ağsı yapılar GMA monomerinden başarılı şekilde polimerik jellerin elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.2.A). Fakat bu ağsı yapı PGMA jellerin EDA ile modifikasyonu sonrası bir miktar kapanmış ya da dolmuştur (Şekil 4.2. B). Bunun temel nedeni polimerin yapısına hacimli bir molekülün (EDA) katılmasıdır. Bu katılmada doğal olarak gözeneklerin bir kapanmasına yol açmıştır. Fakat yine de hala ağsı yapı olduğu gibi durmaktadır.

4.1.3 TGA

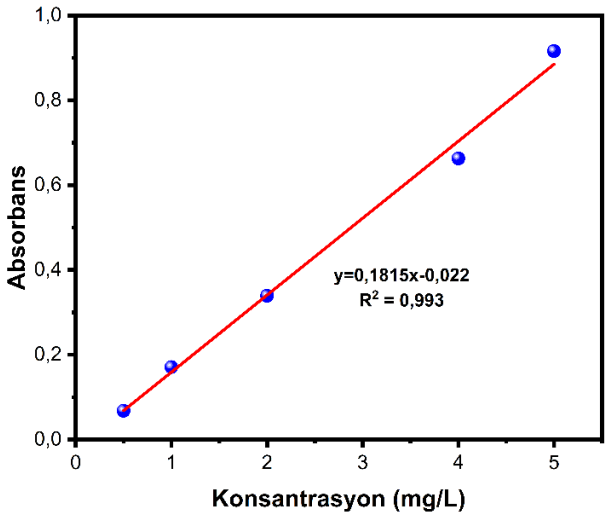
Çalışma kapsamında sentezlenen PGMA jeller ve modifiye hallerinin (PGMA-EDA) ısıl kararlılıkları TGA analizleri ile ortaya konmuştur. Elde edilen grafikler Şekil 4.3'de sunulmuştur. Buna göre, PGMA için ilk kütle kaybı 133 ℃'de gözlenmiştir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı %2,32 olmuştur. Sonraki kütle kaybı ise 265 ℃'de başlamış ve bu sıcaklıktan sonra PGMA hızla ısıl degradasyona uğramıştır. 265 ℃'ye kadar ise kütle kaybı %3,03 olmuştur. Bu kütle kaybı PGMA jelinin 265 ℃'ye kadar son derece kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, PGMA-EDA jellerde durum biraz daha farklı olmuştur. Polimere ısı verilmeye başladıktan hemen sonra ilk kütle kayıpları görülmeye başlamış ve 148 ℃'de sonlanmıştır. Bu esnada PGMA-EDA'nın %14,03 kütle kaybettiği hesaplanmıştır. 148 ℃'den 217 ℃'ye kadar kütle kaybı (%4,17) çok fazla olmamıştır. Fakat bu sıcaklıktan hemen sonra PGMA-EDA hızla kütle kaybetmiş ve degrade olmuştur. PGMA-EDA'da görülen bu hızlı kütle kayıplarının temel nedeni PGMA ve PGMA-EDA arasındaki hidrofiliklik farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü PGMA hidrofobiktir ve su tutmaz. Ancak EDA ile modifiye edildikten sonra güçlü hidrojen bağı yapabilecek N-H ve O-H gruplarına sahip olmuştur. Bu kütle kayıplarının PGMA-EDA'nın yıkanmaları sonrası yapılarındaki suların uzaklaşmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ama ikinci kütle kaybından amin gruplarınca modifikasyonun PGMA jellerin ısıl kararlılığını ciddi anlamda azalttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. PGMA **(A)** ve PGMA-EDA'nın **(B)** termogravimetrik analizleri

4.2 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

BPB boyası adsorpsiyon deneyleri için 1000 mg L^{-1} konsantrasyonda 1 L stok çözelti hazırlandı. Stok çözelti 1 g BPB boyasının 1 L saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Sonraki deneylerde ise bu stok çözeltiden seyreltmeler ile hazırlanan çözeltiler kullanıldı. Dolayısıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmadan önce stok çözeltinin kalibrasyon grafiği çizildi. Bunun için stok çözeltiden 1; 2; 3; 4 ve 5 mg L^{-1} konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı ve Hach Lange DR9000 marka ve model UV-Vis spektrofotometre ile 664 nm dalga boyunda bu çözeltilerin absorbans değerleri okundu.

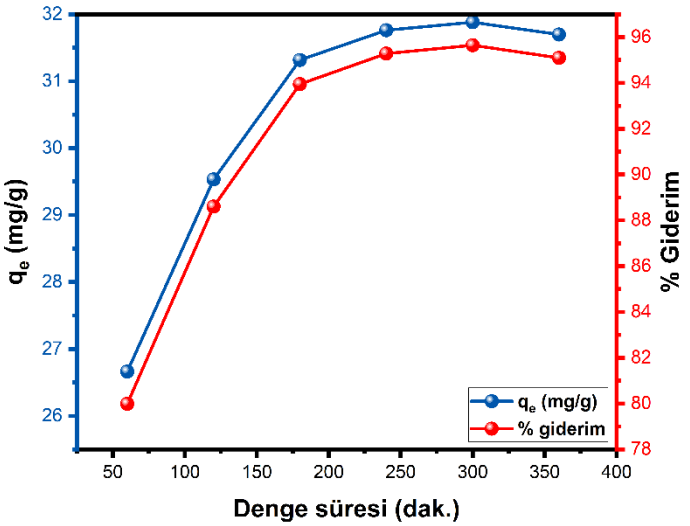


Şekil 4.4. BPB boyası için hazırlanan kalibrasyon grafiği

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de sunulmuştur. Buna göre hazırlanan çözeltilerin korelasyon katsayıları (R^2) 0,993 olarak hesaplanmıştır. Stok çözelti oldukça hassas saflıkta hazırlandığı için bu stok çözelti ile adsorpsiyon deneylerine geçildi.

4.2.1 Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlerin dengelendiği bir süreçtir. Adsorban ve adsorbat arasındaki temas süresini doğru bir şekilde ayarlamak, adsorbanın en verimli halde kullanımını sağlamak için ilk adımdır. Bu sürenin yetersiz olması durumunda, adsorpsiyon işlemi etkin bir şekilde ilerleyemez. Aksi halde hem zaman hem de enerji kaybı yaşanacaktır. Bu sebeple, bu çalışmada ilk olarak BPB için denge süreleri tespit edilmiştir. Deneyler BPB için 60-360 dakika (100 mg L^{-1} BPB konsantrasyonu, 25 ºC ve 5-50 mg PGMA-EDA jelleri ve 300 rpm çalkalama hızı) arasında gerçekleştirildi (Şekil 4.5). Buna göre, BPB, 240'ıncı dakikaya kadar hızlı bir şekilde PGMA-EDA jeller üzerine adsorbe (31,76 mg g^{-1}) oldu. Bu sürenin ardından adsorpsiyon artışı durdu ve değişmedi. Bu sebeple, BPB için adsorpsiyon denge süresinin 240 dakika olduğu kabul edildi. Sonraki deneyler bu süreye göre planlandı.

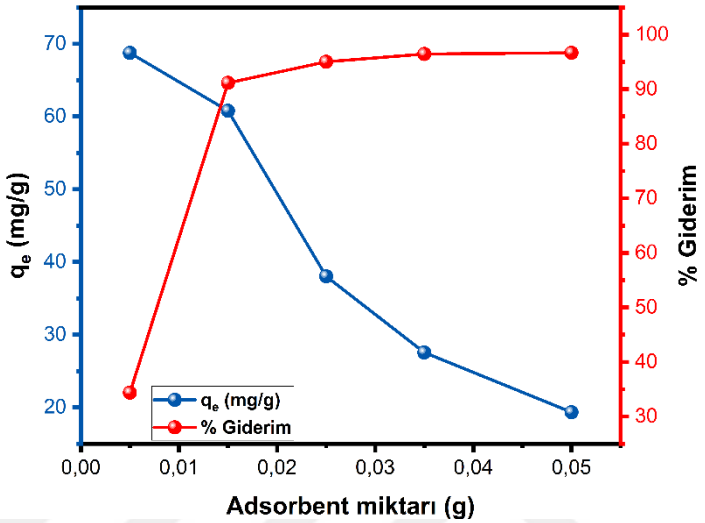


Şekil 4.5. PGMA-EDA jeller için elde edilen adsorpsiyon denge süresi grafiği

4.2.2 Adsorbent Miktarının Belirlenmesi

Adsorpsiyon için en uygun adsorban miktarının belirlenmesi, adsorpsiyon veriminde bir azalma olmaksızın maliyetin artmasını önlemek açısından son derece kritiktir. Adsorban miktarı azaltıldığında, boyanın istenilen konsantrasyonlarda etkili bir şekilde adsorbe edilmesi için gerekli olan yüzey alanı ve aktif bölgelerin sayısı yetersiz kalabilir. Ekonomik olmayan bir durum oluşturmamak için yüksek miktarda adsorban kullanılmamalıdır. Bu sebeple, optimum adsorban miktarını (5 ila 50 mg arasında) belirlemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında 25 ºC, 100 ppm BPB konsantrasyonu, 10 mL hacim, 300 rpm çalkalama hızı ve 240 dakika sabit tutulmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 5 mg adsorban miktarında (68,74 mg g^{-1}), en düşük kapasite ise 50 mg adsorban miktarında (19,33 mg g^{-1}) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). Sonuçlar incelendiğinde, adsorban miktarının artışına bağlı olarak q_e değerinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun en olası nedeni, düşük çözelti hacmi (10 mL) nedeniyle PGMA-EDA jellerinin kümelenmesi olarak düşünülmektedir. Boncukların bir araya gelmesi, bromofenol mavisi (BPB) moleküllerinin adsorban yüzeyine dağılmasını engellemiş ve bu etki, 50 mg adsorban kullanıldığında daha belirgin hale gelmiştir. Yapılan diğer çalışmalar da benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Örneğin, modifiye zeolitlerin reaktif boyaların adsorpsiyonunda kullanıldığı çalışmada 50 mg L^{-1} boya konsantrasyonun da 0,05 g ile 1 g arasında değişen adsorbent miktarları ile deneyler yürütülmüştür. 0,25 g adsorbent miktarında %93'ten fazla boya giderim verimi elde edilmiştir. Fakat bundan sonra verim düşmüştür. Bu sonuçlar, adsorbent miktarı artışının adsorpsiyon sürecini bir miktara kadar olumlu yönde etkilediğini ardından verimin düştüğünü ortaya koymaktadır (Alver ve Metin, 2012). Bunun adsorbent miktarındaki artışla adsorbentin aglomerasyona uğramasından kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir. Aglomerasyon sonucu adsorbentin yüzey alanında azalma olmuş ve buna bağlı olarak beklenenin aksine adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bulut ve Aydın, 2006'da benzer sonuçlara ulaşmışlar ve bunun adsorpsiyon sırasında bazı bölgelerin tam olarak doygunluğa ulaşamamasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. BPB boyasının PGMA jelleri kullanılarak adsorpsiyon yoluyla giderildiği bir başka çalışmada, adsorban miktarının daha fazla artırılmasının, giderim verimliliğinde belirgin bir iyileşme sağlamadığı ve bu nedenle etkili bir adsorpsiyon süreci açısından pratik bir yöntem

olmadığı rapor edilmiştir (Lapwanit vd., 2018). Ayrıca, ticari olarak temin edilen yeşil gram (Fazolus aureus) tohumu kabuğunun toz haline getirilmesiyle elde edilen adsorbentler ile yapılan çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir (Jirekar vd., 2014).

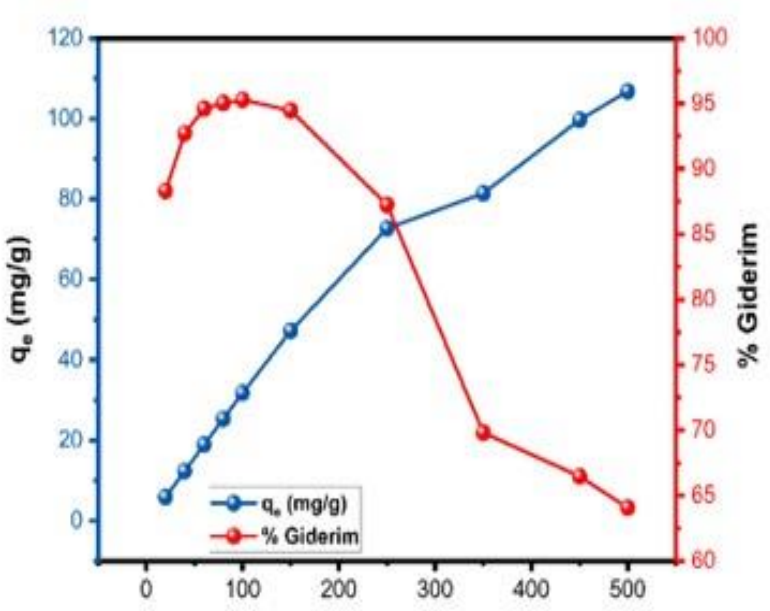


Şekil 4.6. PGMA-EDA jel miktarının BPB boyasının adsorpsiyonuna etkisi

4.2.3 Başlangıç boya konsantrasyonunun belirlenmesi

Bir adsorbanın kullanım potansiyelini veya kapasitesini belirlemek amacıyla, optimum boya konsantrasyonunun tespiti önemli bir parametredir. Bu nedenle, farklı başlangıç BPB konsantrasyonları (20 – 500 mg L^{-1}) ile PGMA-EDA jelleri için optimum BPB konsantrasyonu belirlendi. Deneyler sırasında 25 ºC, 30 mg PGMA-EDA jelleri, 10 mL çözelti hacmi, 300 rpm çalkalama hızı sabit tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de sunulmuştur. Buna göre PGMA-EDA jellerin adsorpsiyon kapasiteleri 20 mg L^{-1}'den 500 mg L^{-1} BPB konsantrasyonuna kadar sürekli artış göstermiştir. Bu esnada adsorpsiyon kapasitesi 5,88 mg g^{-1}'dan 106,78 mg g^{-1}'a kadar artmıştır. En yüksek q_e değeri 106,78 mg g^{-1} ile 500 mg L^{-1} boya konsantrasyonu için elde edilmiştir. Fakat bu konsantrasyonda % giderim verimi %65'in altına düşmektedir. Bu da istenmeyen durum olduğundan başlangıç boya konsantrasyonunun belirlenmesinde % BPB boya giderim verimi dikkate alındı. Buna göre 200 mg L^{-1} boya konsantrasyonunda q_e değeri 63,30 mg g^{-1}'a karşılık giderim verimi %95,95 ve 250 mg L^{-1} konsantrasyonunda q_e 72,70 mg g^{-1}'a karşılık ise %87,24'lük giderim verimi elde edildi. 250 mg L^{-1} konsantrasyonda verim %90'nın altına düştüğünden PGMA-EDA

jeller için en uygun BPB konsantrasyonunun 200 mg L^{-1} olduğuna karar verildi. Sonraki deneylere bu konsantrasyonla devam edildi. Sonuçlar değerlendirildiğinde ise 500 mg L^{-1}' konsantrasyona kadar, BPB molekülleri, hızla PGMA-EDA jellerin yüzeyine hızla adsorplanmıştır, Yüksek konsantrasyonlarda artan q_e değeri ise ortamda miktarı artan BPB moleküllerinin birbirini itmesiyle açıklanabilir. Bu itme kuvvetlerin etkisiyle, BPB molekülleri PGMA-EDA jellerinin yüzeyine hızla tutunmuştur. Bu itme etkisi aynı zamanda hem daha hızlı adsorpsiyona hem de BPB moleküllerinin PGMA-EDA jellerinin gözeneklerine daha iyi difüze olmasını sağlamıştır. Boya çözeltisinin konsantrasyonunun artması, adsorbe edilen boya miktarında da artışa neden olmuştur. Bu gözlem, literatürdeki diğer çalışmalarla tutarlılık göstermektedir (Yagub vd., 2014). Boya konsantrasyonunun artması, adsorban üzerindeki aktif bölgelerin azalmasına ve dolayısıyla boya gideriminde düşüşe yol açabilmektedir. Daha yüksek boya konsantrasyonlarında, mevcut adsorpsiyon alanlarının sayısı azalmakta ve bu nedenle boya uzaklaştırma etkisi başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekte ve yüksek konsantrasyonlarda, boyaların sadece adsorbentin dış yüzeyine tek bir tabaka halinde adsorbe olmaktadır (Mahmoodi vd., 2011). Adsorbent olarak kitosanın kullanıldığı bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla birlikte q_e değerinde artış görülmüştür.



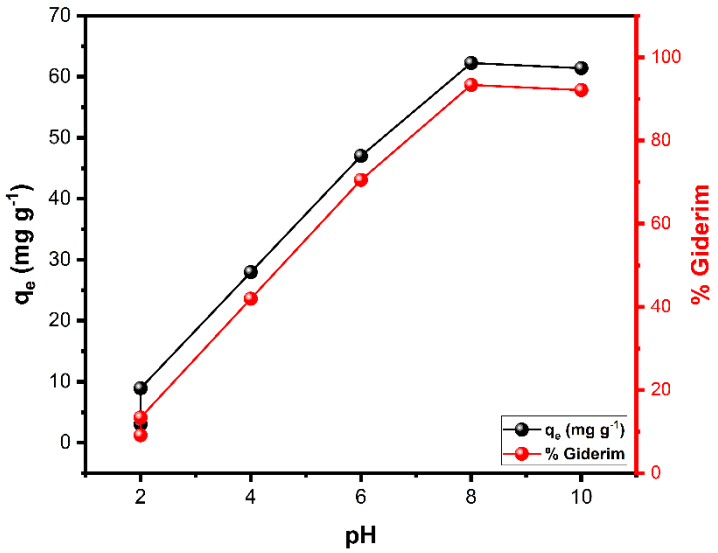
Şekil 4.7. Başlangıç BPB boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başka bir çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonunun 10 ile 100 mg L^{-1} arasında yükselmesi, adsorpsiyon kapasitesinin 9,2'den 58,3 mg g^{-1}'a artmasına yol açtığı rapor edilmiştir. Böylece, boya konsantrasyonundaki artışın, adsorpsiyon kapasitesinde de bir artış sağladığı bildirilmiştir (Gürses vd., 2006).

4.2.4 pH'ın etkisi

pH, adsorbanlar ve boyalar üzerindeki fonksiyonel grupların protonlanma derecesini ve yüzey yükünü değiştirerek adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon için en uygun pH değerini belirlemek kritik öneme sahiptir. Dolayısıyla bu çalışmada, farklı pH seviyelerinde (2; 4; 6; 8 ve 10) ve belirli deney koşullarında (25 ºC, 30 mg PGMA-EDA jelleri, 200 ppm BPB konsantrasyonu, 10 mL numune hacmi, 300 rpm çalkalama hızı) BPB boyasının PGMA-EDA jelleriyle adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Deney sonuçlarına göre, en düşük BPB adsorpsiyonu pH 2'de (8,91 mg g^{-1}), en yüksek adsorpsiyon ise pH 8'de (62,25 mg g^{-1}) elde edilmiştir (Şekil 4.8). pH değeri izoelektrik noktadan düşük olduğunda, yüzey pozitif yük kazanmaktadır ve bu durum negatif yüklü adsorbatların elektrostatik çekim kuvvetleriyle adsorpsiyonunu artırmaktadır. Öte yandan, pH değeri izoelektrik noktadan yüksek olduğunda, adsorban parçacıkların yüzeyi negatif yüklenmektedir, bu durum da katyonik adsorbatların adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır (Abubakar ve Ibrahim, 2018). Benzer sonuç Dhananasekaran vd., 2016 tarafından da elde edilmiştir. Yürüttükleri çalışmada BPB boyasının pH'nın adsorpsiyon sürecine etkisinin minimal olduğunu gözlemlenmişlerdir; pH 2'de adsorpsiyon oranı yaklaşık %80,7 iken, pH 11'de bu oran yaklaşık %82,55 olarak bulunmuştur. BPB için ise maksimum adsorpsiyon oranının %98,6 ile pH 6'da gerçekleştiği rapor edilmiştir. Ayrıca, hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri, iyon değişimi ve gözenek difüzyonu gibi fiziksel etkileşimlerin de adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli faktörler olduğu ifade edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, pH 3'ten 8,3'e yükseldiğinde BPB boyasının giderim oranının %82'ye kadar belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. BPB'nin anyonik yapısı nedeniyle, pH 8,3'te giderim oranı maksimum seviyeye ulaştığında, negatif yüklü boya molekülleri ile pozitif yüklü $MgOCl_2$ yüzeyi (pH PZC 12,4) arasında elektrostatik çekimlerin baskın bir adsorpsiyon mekanizması oluşturduğu belirtilmiştir (El-Gamal vd., 2015). Benzer

bulgular, nikel oksit nanopartiküllerinin (NiO NP'leri) BPB adsorpsiyon performansında da gözlemlenmiştir. Çözelti pH'ının artırılmasıyla negatif yüzey yüklerinin sayısının arttığı ve bu durumun adsorpsiyon aktif bölgelerine bağlı olarak BPB iyonlarının sayısında bir artış sağladığı belirtilmiştir. Bu araştırma, NiO NP'leri üzerinde adsorbe edilen maksimum BPB miktarının, pH artışı ile birlikte yükselebileceğini doğruladığı bildirilmiştir (Al-Aoh, 2018).



Şekil 4.8. Adsorpsiyon miktarının pH'a göre değişim grafiği

Tablo 4.1. PGMA-EDA jeller için BPB boyasının adsorpsiyonu için elde edilen optimum koşullar

	BPB
pH	8
Sıcaklık (°C)	25
Başlangıç boya kons. (mg L^{-1})	200
PGMA miktarı (mg)	30
Temas süresi (dak)	240

4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, zamanla gerçekleşen bir süreç olup, denge süresi adsorpsiyon oranına bağlıdır. Bu nedenle, çözeltiden safsızlıkları uzaklaştırmada etkili bir adsorban seçerken, adsorpsiyon oranı kritik bir faktördür (Repo vd., 2011). Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon oranındaki değişimi zaman içinde hesaplayarak belirlenir. Bu hesaplamalar, adsorban yüzeyindeki boya adsorpsiyonunun olası mekanizmasını

açıklamaktadır. BPB ve PGMA-EDA jeller arasındaki adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Elovich (Chien vd., 1980) kinetik modelleri, yalancı ikinci derece (PSO) kinetik modeli (Ho vd., 1999), yalancı birinci derece (PFO) kinetik modeli (Lagergren vd., 1898) ve Weber-Morris parçacık içi difüzyon (Weber vd., 1963) ve de değerlendirilmiştir.

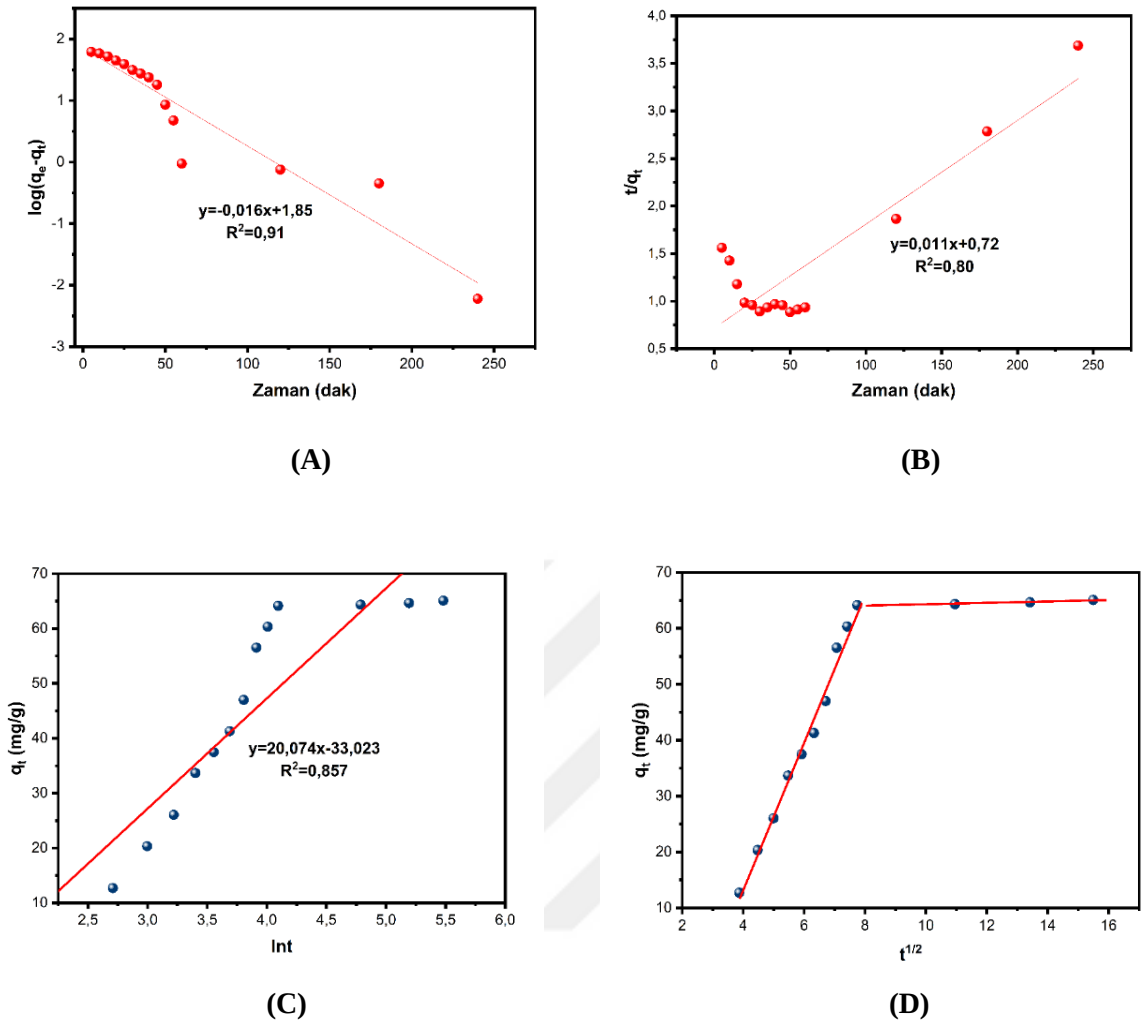
PFO modeli, adsorpsiyon alanlarının doluluk oranının işgal edilen alanlarla orantılı olduğunu öne sürerken, PSO modeli bu oranın işgal edilen alanların karesiyle ilişkili olduğunu savunmaktadır (Altaher vd., 2014, Chien vd., 1963). BPB için PFO ve PSO modelleriyle hesaplanan korelasyon katsayıları (sırasıyla 0,91 ve 0,80) karşılaştırıldığında, PFO modelinin daha yüksek bir R^2 değerine sahip olduğu (0,91) görülmüştür. Her iki model için hesaplanan q_e değerleri (sırasıyla 63,3 ve 70,9 mg g^{-1}) ile deneysel q_e değerleri (sırasıyla 63,3 ve 91,7 mg g^{-1}) karşılaştırıldığında, PFO ile elde edilen değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu görüldü. Bu iki durum, BPB adsorpsiyonunun PFO kinetik modeline daha uygun olduğunu gösterdi. Ayrıca, hız sınırlayıcı adımın, PGMA-EDA jelleri ile BPB arasındaki fizisorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir (Nayunigari vd., 2017).

Adsorpsiyon süreci, genellikle zamana bağlı olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, boya molekülleri sıvı fazdan adsorbentin yüzeyine dış difüzyonla taşınmaktadır. İkinci aşamada ise boya molekülleri adsorbentin gözeneklerine iç difüzyon yapmaktadır. Son aşamada ise adsorbentin gözeneklerindeki aktif merkezlerde adsorbat ile fiziksel ya da kimyasal bağlar oluşmaktadır (Ahmed vd., 2016). Bu nedenle, kinetik çalışmalardan elde edilen grafiklerin doğrusal olmaması, adsorpsiyon sürecinin ardışık adımlardan oluştuğunu ve çoklu doğrusal aşamalar sergilediğini göstermektedir. PGMA-EDA jelleri ile BPB arasındaki adsorpsiyon süreci, Weber-Morris parçacık içi difüzyon modeliyle analiz edildiğinde, iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.9). İlk aşamada adsorpsiyon kapasitesi hızla 63,3 mg g^{-1}'ye ulaşmış, ikinci aşamada ise bu hız azalmıştır. Sürecin başlangıcında (ilk aşama), PGMA-EDA jellerinin yüzeyindeki aktif bölgeler boş olduğundan BPB molekülleri hızla bu bölgelere adsorbe olmuştur. Bu nedenle, ilk aşamada adsorpsiyon hızlı gerçekleşmiştir. İkinci aşamada ise BPB moleküllerinin PGMA-EDA jellerinin

makro gözeneklerine yayıldığı, bu durumun adsorpsiyon hızını azalttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.2. PGMA-EDA jellerde BPB adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Modeller	**Parametreler**	**BPB**
Yalancı Birinci Derece	q_e (mg.g^{-1})	65,1
	k_1 (min^{-1})	0,037
	R^2	0,910
	q_{exp} (mg.g^{-1})	70,9
Yalancı İkinci Derece	q_e (mg.g^{-1})	65,1
	k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	1,65*10^{-4}
	R^2	0,80
	q_{exp} (mg.g^{-1})	91,7
Weber-Morris	k_i (mg. g^{-1}min$^{-1/2}$)	0,198
Parçacık İçi	I (mg.g^{-1})	4,70
Difüzyon	R^2	0,71
Elovich	α (mg.g^{-1}min^{-1})	0,498
	β (g.mg^{-1})	3,87
	R^2	0,87



Şekil 4.9. BPB'nin PGMA-EDA üzerine adsorpsiyonu için birinci dereceden kinetik model **(A)**, ikinci dereceden kinetik model **(B)**, Elovich kinetik model **(C)**, partikül içi kinetik model **(D)**

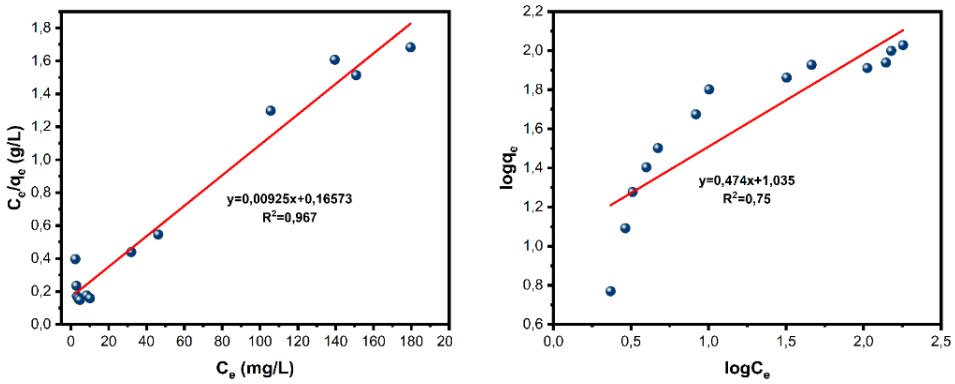
4.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Dubinin-Radushkevich (1947), Freundlich (1906), Langmuir (1916), ve Temkin (1940) izoterm modellerine dayalı yapılan deneysel veri testleri ile BPB ve PGMA-EDA jelleri arasındaki adsorpsiyon denge süreci değerlendirilmiştir. PGMA-EDA jelleri üzerindeki BPB adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri Tablo 4.3' de, ilgili izoterm grafiklerine ise sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11'de yer verilmiştir. BPB izoterm hesaplamaları ve grafikleri, 200 ppm BPB konsantrasyonunda elde edilen veriler kullanılarak oluşturulmuştur. Bulgulara göre, BPB için izoterm modelleri arasında en yüksek R^2 değeri (0,97) Langmuir izoterminde elde edilmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yapıda gerçekleştiğini

göstermektedir. Hesaplanan q_m (108,69 mg g^{-1}) ve deneysel q_e (106,78 mg g^{-1}) sonuçları da bu bulguları desteklemektedir. Tablo 4.3'deki Temkin ve Dubinin Radushkevich izotermlerine ait verilere göre, PGMA-EDA adsorbanları için sırasıyla 0,93 ve 0,97 korelasyon değerleri elde edilmiştir. Bu korelasyon değerleri, PGMA-EDA jellerinin, BPB adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre daha düşük bir uyum göstermesi nedeniyle Temkin ve Dubinin Radushkevich izotermine uygun olmadığını göstermektedir. Benzer çalışmada poli(kuaterner amonyum tuzu)'nun, Asit Mavisi 25 (AB25) ve Asit Kırmızısı 18 (AR18) boyalarının uzaklaştırma kapasitesi, hem tek hem de ikili sistemler altında araştırılmıştır. Farklı adsorban dozları, başlangıç boya konsantrasyonları ve pH seviyeleri ile gerçekleştirilen toplu adsorpsiyon deneylerinde, Langmuir izoterminin maksimum tek tabaka adsorpsiyon ile denge verilerine en iyi uyumu sağladığı bildirilmiştir (Mahmoodi vd., 2011).

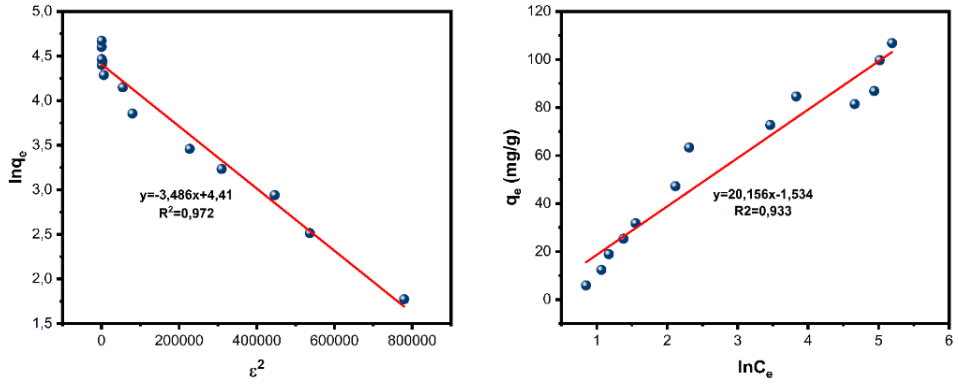
Tablo 4.3. PGMA-EDA jellerde BPB adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

İzotermler	**Parametreler**	**BPB**
Langmuir	q_{max} (mg.g^{-1})	108,69
	$q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	106,78
	K_L (L.mg^{-1})	0,055
	R_L	0,2309
	R^2	0,97
Freundlich	K_f [(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})$^{1/n}$)]	10,537
	n	2,0412
	R^2	0,751
Temkin	β_T	20,156
	KT (L.g^{-1})	1,0509
	R^2	0,9388
Dubinin-Radushkevich	q_{max} (mg·g^{-1})	82,08
	$q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	106,7892
	β (mol^{-2}.J^{-2})	3*10^{-5}
	E (kJ.mol^{-1})	416,6
	R^2	0,9744



(A) **(B)**

Şekil 4.10. Sentezlenen PGMA-EDA jeller üzerine BPB'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi **(A)** ve Freundlich adsorpsiyon izotermi **(B)**



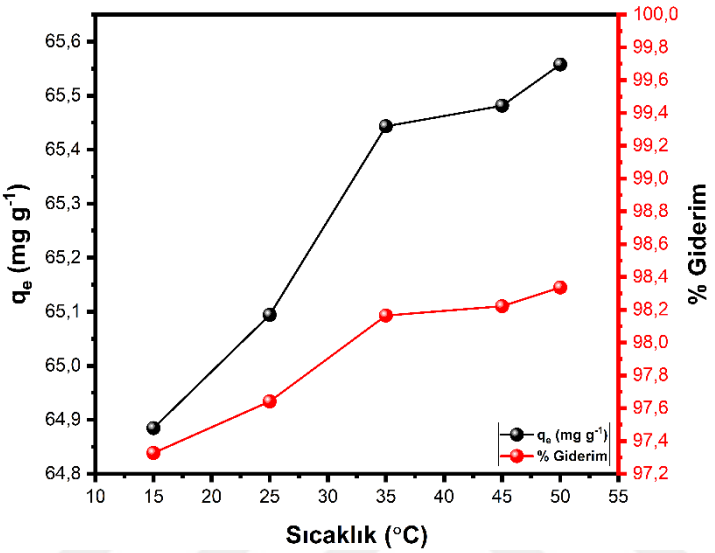
(C) **(D)**

Şekil 4.11. Sentezlenen PGMA-EDA üzerine BPB'nin Dubinnin-Radushkevicadsorpsiyon izotermi **(C)** ve Temkin izotermi **(D)**

4.5 Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Farklı sıcaklıklarda (15-50 ºC) gerçekleştirilen deneylerde (30 mg PGMA-EDA jeli, 10 mL çözelti hacmi, 300 rpm çalkalama hızı, 200 ppm BPB konsantrasyonu ve 240 dakika süreyle), sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 15 °C'de 64,88 mg g^{-1} olarak elde edilirken, en yüksek değer 50 °C'de 65,56 mg g^{-1} olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar, 25 °C'den 50 °C'ye doğru sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir artış olduğunu göstermektedir (Şekil 4.12). Adsorpsiyon verimi, 50 °C'de maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu sürekli artış, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, yani sıcaklık arttıkça PGMA-EDA

jellerinin yüzeyine daha fazla BPB molekülü adsorbe edildiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.12). Benzer bir çalışmada pH 5,65 ve 100 mg L^{-1} boya konsantrasyonunda, sıcaklığın 40'tan 20 °C'ye azalması boya adsorpsiyonunda bir düşüşe ve sıcaklığın 40'tan 60 °C'ye yükselmesinin ise boya adsorpsiyonunu arttırdığı bildirilmiştir (Gürses vd., 2006).



Şekil 4.12. Adsorpsiyon miktarının sıcaklığa karşı değişim miktarı

Cibacron Reaktif siyah C-NN (RB) boyasının adsorpsiyonunda da sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin, 125 mg g^{-1}' den 160 mg g^{-1}' e yükseldiği tespit edilmiştir (Al-Ghouti vd., 2005).

Tablo 4.4. PGMA-EDA jellerde BPB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J $mol^{-1}K^{-1}$)	TΔS° (kJ mol^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})
15			-16,97	5,99
25			-17,56	6,58
35	-10,98	-58,91	-18,15	7,17
45			-18,74	7,76
50			-19,03	8,06

Adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik açıdan değerlendirilmesi, bu süreçlerin doğal olup olmadığını belirlemek açısından büyük önem taşır. Bu çalışmada, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri gibi termodinamik

parametreler kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 200 ppm BPB konsantrasyonu, 30 mg PGMA-EDA jel miktarı, 10 mL çözelti hacmi, 300 rpm çalkalama hızı ve farklı sıcaklıklarda (15; 25; 35; 45 ve 50 °C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemi genellikle sabit basınç altında gerçekleştiği için, sürecin kararlılığı ΔG° ile değerlendirilmektedir. Reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığı, ΔG° değerinin pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak belirlenmektedir (Sun vd., 2010).

Tablo 4.4'teki verilere göre, hesaplanan ΔG° değerleri 5,99 ile 8,06 kJ mol^{-1} arasında değişmektedir. Pozitif ΔG° değeri, BPB'nin adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH° ise reaksiyon sırasında meydana gelen ısı değişimini ifade etmektedir; negatif bir değer reaksiyonun ekzotermik olduğunu, pozitif bir değer ise endotermik olduğunu gösterir. Yapılan hesaplamalarda, ΔH° değeri 10,98 kJ mol^{-1} olarak bulunduğundan, PGMA-EDA jelleri ile BPB arasındaki adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimliliğinin artması, pozitif ΔS° değeriyle ilişkilendirilmiştir. Pozitif ΔS° değeri, adsorpsiyon sırasında rastgeleliğin arttığını ve reaksiyonun daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Deney sonuçlarına göre, PGMA-EDA jelleri için ΔS° değeri -58,91 J mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu da PGMA-EDA jelleri ile BPB arasındaki adsorpsiyon sürecinin artan düzensizliğini vurgulamaktadır. BPB için optimum koşullar ise farklı pH, sıcaklıklar, başlangıç kirletici konsantrasyonları ve adsorban dozajlarıyla yapılan deneyler sonucunda belirlenmiştir (Tablo 4.1).

5. SONUÇLAR

Boyalar dünyadaki en önemli su kirleticilerinden birisidir. Her yıl tonlarca boya su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Bu nedenle hem günümüz hem de gelecek açısından kısıtlı olan su kaynaklarının ciddi anlamda bu tür kirleticilerden korunmaya ihtiyacı vardır.

Bu çalışmada sanayide yoğun şekilde kullanılan BPB boyasının verimli şekilde uzaklaştırılmasına yoğunlaşıldı. Bunun için PGMA jelleri modifiye edilerek PGMA-EDA jelleri üretildi ve BPB boyasının adsorpsiyonunda kullanıldı. Adsorpsiyon üç tekrarlı olarak 'kesikli adsorpsiyon' yöntemine göre yapıldı. Çalışmada PGMA-EDA jelleri için en uygun pH, sıcaklık, temas süresi, çalkalama hızı, boya konsantrsayonu, adsorbent miktarı belirlendi. Buna göre PGMA-EDA jelleri için pH 8, sıcaklık 25 ^{o}C, temas süresi 240 dk, boya konsantrasyonu 200 mg L^{-1} ve adsorbent miktarı 30 mg olarak belirlendi.

Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için başlangıç boya konsantrasyonları deneyleri ile elde edilen verilerle Langmuir, Freundlıch, Temkin ve Dubinin Radushkevich izotermleri ve temas süresi verileri ile PFO ve PSO hesaplamaları yapıldı. Bu çalışmalar sonucunda BPB için izoterm modelleri arasında en yüksek R^2 değeri Langmuir izoterminde elde edilmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yapıda gerçekleştiğini göstermektedir ve BPB için PFO ve PSO modelleriyle hesaplanan korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, PFO modelinin daha yüksek bir R^2 değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, BPB adsorpsiyonunun PFO kinetik modeline daha uygun olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

Abubakar, S. I., & Ibrahim, M. B. (2018). Adsorption of bromophenol blue and bromothymol blue dyes onto raw maize cob. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, *11*(1), 273-281.

Ahmed, M. A., & Abou-Gamra, Z. M. (2016). Mesoporous MgO nanoparticles as a potential sorbent for removal of fast orange and bromophenol blue dyes. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, *1*, 1-11.

Akpomie, K. G., & Conradie, J. (2020). Biogenic and chemically synthesized Solanum tuberosum peel–silver nanoparticle hybrid for the ultrasonic aided adsorption of bromophenol blue dye. *Scientific Reports*, *10*(1), 17094.

Al-Aoh, H. A. (2018). Adsorption performances of nickel oxide nanoparticles (NiO NPs) towards bromophenol blue dye (BB). *Desalin. Water Treat*, *110*, 229-238.

Al-Ghouti, M. A. and Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Journal of Hazardous Materials, 393(5), 122383.

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M., & Allen, S. (2005). Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, *287*(1), 6-13.

Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*, *280*(2), 322-333.

Altaher, H., Khalil, T. E., & Abubeah, R. (2014). The effect of dye chemical structure on adsorption on activated carbon: a comparative study. *Coloration Technology*, *130*(3), 205-214.

Altıntıg, E., Balta, S., Balta, M., ve Aydemır, Z. (2022). Methylene blue removal with ZnO coated montmorillonite: thermodynamic, kinetic, isotherm and artificial intelligence studies. International Journal of Phytoremediation, 24(8), 867-880.

Alver, E., & Metin, A. Ü. (2012). Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, *200*, 59-67.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., and Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Hindawi Journal of Chemistry, 2017, 1-11.

Aygün, A. (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü)

Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, *14*(4), 103031.

Bu, X., Zhang, G., & Guo, Y. (2011). Thermal modified palygorskite: Preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification. *Desalination and Water Treatment*, *30*(1-3), 339-347.

Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, *194*(1-3), 259-267.

Burak, B. (2008). Teknesyum elementinin aktif karbon yardımıyla adsorpsiyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72.

Chien, J. C. (1963). Kinetics of propylene polymerization catalyzed by α-titanium trichloride–diethylaluminum chloride. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, *1*(1), 425-442.

Chien, S. and W. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Science Society of America Journal, 1980.

Demirbas, E., Kobya, M., & Sulak, M. T. (2008). Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource technology*, *99*(13), 5368-5373.

Doke, K. M., & Khan, E. M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *12*(1), 25-44.

EL-Mekkawi, D. M., Ibrahim, F. A., & Selim, M. M. (2016). Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(2), 1417-1422.

Elmorsi, T. M., Elsayed, M. H., & Bakr, M. F. Nonlinear Analysis of the Kinetics and Adsorption Isotherm of Removal of Methylene Blue by a Modified CuO Nanoparticles.

Erkey, C. (2011). Thermodynamics and dynamics of adsorption of metal complexes on surfaces from supercritical solutions. In Supercritical fluid science and technology ,Vol. 1, pp. 41-77.

Fil, B. A. (2022). Montmorillonit kili ile basic orange 2 boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24(2), 555-566.

Ghaedi, M., Ghayedi, M., Kokhdan, S. N., Sahraei, R., & Daneshfar, A. (2013). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(4), 1209-1217.

Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P. M., & Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of hazardous materials*, *157*(1), 34-46.

Gokkus, K., Sengel, S. B., Yildirim, Y., Hasanbeyoglu, S., & Butun, V. (2023). Amine-functionalised poly (glycidyl methacrylate) hydrogels for Congo red adsorption. Journal of Environmental Engineering and Science, 18(4), 204-214.

Gürses, A., Doğar, Ç., Yalcın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., & Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, *131*(1-3), 217-228.

Ho, Y.-S. and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. Process biochemistry, 1999.

Homaeigohar, S. (2020). The nanosized dye adsorbents for water treatment. *Nanomaterials*, *10*(2), 295.

I.D. Mall, V.C. Sirvastqava, N.K. Agarwal, Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analysis, Dyes Pigm. 69 (2006) 210-223.

Jirekar, D. B., Pathan, A. A., & Farooqui, M. (2014). Adsorption studies of methylene blue dye from aqueous solution onto Phaseolus aureus biomaterials. *Orient J Chem*, *30*(3), 1263-1269.

Jirekar, D. B., Pathan, A. A., & Farooqui, M. (2014). Adsorption studies of methylene blue dye from aqueous solution onto Phaseolus aureus biomaterials. *Orient J Chem*, *30*(3), 1263-1269.

Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, *51*(1), 25-40.

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(4), 4676-4697.

Küçük, İ. (2021). Methylene blue adsorption capacity and coherent isotherm model of commercial activated carbon. *Cumhuriyet Science Journal*, *42*(4), 843-851.

Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.

Lapwanit, S., Sooksimuang, T., & Trakulsujaritchok, T. (2018). Adsorptive removal of cationic methylene blue dye by kappa-carrageenan/poly (glycidyl methacrylate) hydrogel beads: preparation and characterization. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(5), 6221-6230.

Lapwanit, S., Sooksimuang, T., & Trakulsujaritchok, T. (2018). Adsorptive removal of cationic methylene blue dye by kappa-carrageenan/poly (glycidyl methacrylate) hydrogel beads: preparation and characterization. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(5), 6221-6230.

Liu, J., et al., Adsorption of bromophenol blue from aqueous samples by novel supported ionic liquids. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013.

Mahmoodi, N. M., Hayati, B., & Arami, M. (2012). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Industrial Crops and Products*, *35*(1), 295-301

Mahmoodi, N. M., Salehi, R., Arami, M., & Bahrami, H. (2011). Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination*, *267*(1), 64-72.

Mahmoud, H. R., Ibrahim, S. M., & El-Molla, S. A. (2016). Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. *Advanced Powder Technology*, *27*(1), 223-231.

Malik, P. K. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, *113*(1-3), 81-88.

Mani, S., Chowdhary, P., & Bharagava, R. N. (2019). Textile wastewater dyes: toxicity profile and treatment approaches. *Emerging and eco-friendly approaches for waste management*, 219-244.

Mashkoor, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology–A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of magnetism and magnetic materials*, *500*, 166408.

Mezohegyi, G., van der Zee, F. P., Font, J., Fortuny, A., & Fabregat, A. (2012). Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of environmental management*, *102*, 148-164.A.F Tag El-Din, E.A. Elshehy, M.O. Abd El-Magied, A.A. Atia, M.E. El-Khouly, Decontamination of radioactive cesium ions using ordered mesoporous monetite, RSC Adv. 8 (2018) 19041-19050.

Mhemeed, A. H. (2018). A General Overview on the Adsorption. Indian Journal of Natural Sciences, 9(51), 16127-16131.

Mokif, L. A. (2019). Removal methods of synthetic dyes from industrial wastewater: a review. *Mesopotamia Environmental Journal (mesop. environ. j) ISSN: 2410-2598*, *5*(1), 23-40.

Moradihamedani, P. (2022). Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polymer Bulletin*, *79*(4), 2603-2631.

Morais, L. C., Freitas, O. M., Goncalves, E. P., Vasconcelos, L. T., & Beca, C. G. (1999). Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, *33*(4), 979-988.

Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J. C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., ... & Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, *153*, 38-45.

Muthukumaran, C., Sivakumar, V. M., & Thirumarimurugan, M. (2016). Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nanoadsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *63*, 354-362.

Nair, S., Manu, B., & Azhoni, A. (2021). Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges. *Journal of Environmental Management*, *296*, 113105.

Namasivayam, C., Jeyakumar, R., & Yamuna, R. T. (1994). Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste'Fe (III)/Cr (III) hydroxide. *Waste management*, *14*(7), 643-648.

Navin, P. K., Kumar, S., & Mathur, M. (2018). Textile wastewater treatment: a critical review. *Int J Eng Res Technol*, *6*(11), 1-7.

Nayunigari, M. K., Das, R., Maity, A., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2017). Folic acid modified cross-linked cationic polymer: Synthesis, characterization and application of the removal of Congo red dye from aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, *227*, 87-97.

Raghu, S., & Basha, C. A. (2007). Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *149*(2), 324-330

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*(3), 219-238.

Raman, C. D., & Kanmani, S. J. J. E. M. (2016). Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *Journal of Environmental Management*, *177*, 341-355.

Rani, S., & Mahajan, R. K. (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia. *Arabian journal of Chemistry*, *9*, S1464-S1477.

Razi, M. A. M., Hishammudin, M. N. A. M., & Hamdan, R. (2017). Factor affecting textile dye removal using adsorbent from activated carbon: A review. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 103, p. 06015). EDP Sciences.

Repo, E., et al., Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. Journal of Colloid and Interface Science, 2011.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology, 77*(3), 247-255.

Sharma, R. and Saini, P. (2016). Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites. Chapter 2: graphene-based composites and hybrids for water purification applications. Intech Open Science, 25

Sharma, S., & Kaur, A. (2018). Various methods for removal of dyes from industrial effluents-a review. *Indian J. Sci. Technol*, *11*(12), 1-21.

Sun, C.L. and C.S. Wang, Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2010.

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical engineering journal*, *148*(2-3), 354-364.

Weber Jr, W.J. and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the sanitary engineering division, 1963.

Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). Removal of Hg (II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles. *RSC advances*, *9*(36), 20941-20953.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, *209*, 172-184.

Yao, X., Ji, L., Guo, J., Ge, S., Lu, W., Chen, Y., Song, W., 2020. An Abundant Porous Biochar Material Derived from Wakame (Undaria Pinnatifida) with High Adsorption Performance for Three Organic Dyes. Bioresource Technology, 318, 124082.