

Hidrojel Esaslı Kompozit Kullanılarak Naftol Yeşili B İçeren Atıksuların Arıtımında Ortam Parametrelerinin Etkisi

Mehtap TANYOL¹, Güzin PIHTILI^{2*}

¹Munzur Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Tunceli

²Munzur Üniversitesi Pertek Sakine Genç MYO Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Tunceli

e-posta: mtanyol@munzur.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3848-2581>

Sorumlu yazar e-posta: gpihtili@yahoo.com.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2261-6810>

Geliş Tarihi: 08.07.2022

Kabul Tarihi: 12.09.2022

Öz

Bu çalışmada, EuCl_3 ile katkılanmış poli (4-vinilpiridin-ko-akrilamid) $\{P(4\text{-VP-ko-AAm})/\text{EuCl}_3\}$ hidrojel kompozit adsorbent olarak kullanılarak atıksulardan naftol yeşili B boyasının giderim verimliliği araştırılmıştır. Naftol yeşili B adsorpsiyon verimliliğinin pH, adsorbent madde miktarı, başlangıç naftol yeşili B boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi değişkenlere bağımlılığı kesikli sistemde incelenmiştir. En yüksek giderim verimi 30 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, 0,05 g/100 mL $P(4\text{-VP-ko-AAm})/\text{EuCl}_3$ dozajı, pH=5,42 ve 25 °C sıcaklıkta %98,40 olarak elde edilmiştir. Deneysel denge verileri Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağlamıştır. Kinetik sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile yalancı ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, adsorbent olarak $P(4\text{-VP-ko-AAm})/\text{EuCl}_3$ hidrojelini kullanarak naftol yeşili B boyasının başarılı bir şekilde atıksulardan giderilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler

Polimerik adsorbent;
Adsorpsiyon; Naftol
yeşili B; Kinetik
parametre

The Effect of Environmental Parameters on the Treatment of Naphthol Green B Containing Wastewater Using Hydrogel Based Composite

Abstract

In this study, the removal efficiency of naphthol green B dye from wastewater was investigated by using poly(4-vinylpyridine-co-acrylamide) $\{P(4\text{-VP-co-AAm})/\text{EuCl}_3\}$ hydrogel composite adsorbent doped with EuCl_3 . The dependence of naphthol green B adsorption efficiency on variables such as pH, amount of adsorbent substance, initial naphthol green B dye concentration, temperature and contact time were investigated in batch system. The highest removal efficiency was found as 30 mg/L initial naphthol green B concentration, 0.05 g/100 mL $P(4\text{-VP-co-AAm})/\text{EuCl}_3$ dosage, pH=5.42 and 98.40% at 25 °C. has been obtained. Experimental equilibrium data were in better agreement with the Langmuir isotherm model. The kinetic results showed that the adsorption process can be described by pseudo-second-order kinetics with internal diffusion as one of the rate-determining steps. Obtained experimental results showed that naphthol green B dye can be successfully removed from wastewater by using $P(4\text{-VP-co-AAm})/\text{EuCl}_3$ hydrogel as adsorbent.

Keywords

Polymeric adsorbent;
Adsorption; Naphthol
green B; Kinetic
parameter

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son yıllarda sanayileşmedeki hızlı gelişme, kirlenmelerin çevreye deşarjını artırmıştır (Das and Dey 2020). Eysel ve diğler endüstriyel atıkların su kütlelerine atılması su kirliliğine neden olmaktadır (Varjani and Upasani 2017). Su kirliliğine yol açan boyalar tekstil ve deri endüstrisi başta olmak üzere

kauçuk ve plastik endüstrisi, kağıt baskı, gıda işleme, kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin yaygın bir şekilde kullanılması, 7×10^5 ton olduğu tahmin edilen büyük bir yıllık üretime yol açmaktadır. Üretimde yaklaşık %1-2 kullanımda ise %1-10 kayıp olduğu varsayılmaktadır. İstenmeyen rengin yanı sıra, kirlenmiş sular güneş ışığının akarsulara geçişini azaltır, bu da canlı

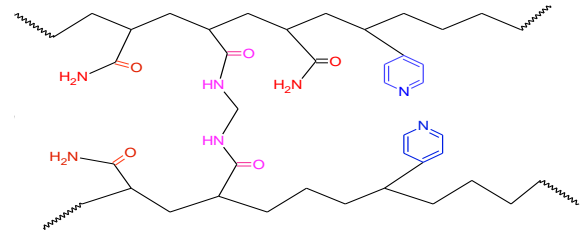
organizmaların fotosentetik aktivitesinin azalmasına yol açar. Aynı zamanda boyalar benzen, ksanten ve aromatik aminler gibi toksik bileşikler içerir ve canlı organizmalar için potansiyel olarak tehlikelidir (Bartoňová *et al.* 2017). Naftol yeşili B, nitrozo boya grubuna ait olan ve naftoik asidin bir türevi olan suda çözünürlüğü yüksek anyonik boyalardan biridir. Bu boya esas olarak tekstil endüstrilerinde yün, naylon ve ipek kumaş boyama ve baskı için ve deri boyamada kullanılır. Naftol yeşili B redoks özelliklerine sahiptir ve sabit aktif katmanlar üretmek için elektro-polimerizasyon reaksiyonunu içerebilir. Bu nedenle, düşük maliyeti ve elektron transfer verimliliği sayesinde naftol yeşili B, özellikle dopamin ve ürik asit için elektrokataliz işleminde aracı görevi görür ve ayrıca çeşitli spektrofotometrik cihazlarda kullanılabilir. Bu boya biyo-bozunur değildir ve sudaki varlığı istenmeyen bir durumdur (Zhang *et al.* 2009).

Hidrojeller, suda çözünemeyen ancak sulu ortamda kendi şekillerini muhafaza ederek, suyu adsorplayabilen maddelerdir (Taşar vd. 2015, Öz 2005, Üzüm 2008). Başka bir şekilde tanımlanacak olursa, çapraz olarak bağlanmış ağ yapısındaki üç boyutlu polimerler diyebiliriz (Boztepe vd. 2015). Hidrojelin yapısında iyon halinde monomerler var ise, adsorpsiyon özelliği gösteriler. Bu özelliklerinden dolayı, adsorbent olarak görev alırlar (Tosun vd. 2019, Saraydın vd. 2001, Duran vd. 1999). Bu polimerler birbirlerine hidrojen bağları, van der Waals güçleri, hidrofobik etkileşimler gibi diğer bağlanma kuvvetleri ile çapraz bağlanan hidrofilik polimer moleküllerinden oluşurlar. Polimerlerin hidrojel yapıda olabilmesi için polimerin ana zincirinde veya yan dallarında hidroksil, karbonil, karboksil, amin veya amid gibi hidrojen bağı oluşturabilecek hidrofil grupların olması gerekmektedir. Bu gruplar ne kadar fazla ise su tutma derecesi o kadar fazladır (Ödemiş 2014). Ağlar, homopolimerler veya kopolimerlerden oluşur ve fiziksel veya kimyasal çapraz bağlar nedeniyle çözünmezler. Güçlü su emicilikleri ve kauçuk yapıları, doğal dokulara benzerler ve iyi bir biyoyoumluluk ve biyolojik inertliğe sahiptirler. Hidrojeller toksik olmayabilir, kimyasal olarak stabil olabilir ve sulu ortamlarda düşük bir ara yüzey

gerilimi sergileyebilir. Hidrojeller, kontakt lensler, yara sargısı, biyosensörler için membranlar ve yapay kalp için astarlar gibi biyomedikal malzemelerin hazırlanması için iyi adaylardır (Akkaya ve Ulusoy 2011, Budtova *et al.* 1993, Oztop vd. 1998). Polimerler ve polimer ile başka malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler de boya giderimleri için kullanılmaktadır (Keskin 2016). Farklı süper adsorban hidrojeller (SAH'ler), özellikle bunların kompozitleri, nemli havadan su buharını yakalamak için katı kurutucular olarak kullanılmıştır (Mittal *et al.* 2020). Bu çalışmanın önemi polimerik bir adsorbent kullanarak, naftol yeşili B boyasının başarılı bir şekilde atıksulardan giderebilmektir.

2. Materyal ve Metot

Naftol Yeşil B ve NaOH, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan temin edilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan poli (4-vinilpridin-ko-akrilamid)/EuCl₃ hidrojel laboratuvar ortamında hazırlanmıştır (Pıhtılı vd. 2022).



Şekil 1. Poli (4-vinilpridin-ko-akrilamid) hidrojel kompoziti

2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Naftol yeşili B sulu çözeltilerden giderilmesi için P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ değerlendirilmesinde, tüm deneyler kesikli adsorpsiyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için deneysel çalışma aralıkları başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, temas süresi, P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ miktarı ve çözeltilerin pH'ı için sırasıyla 30-125 mg/L, 0-200 dk, 0,05-0,2 g/100 mL ve 4-10 olarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı, 0,1 M NaOH ve 0,1 M H₂SO₄ kullanılarak ayarlanmıştır. Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacminde 250 mL' lik erlenler kullanılarak sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) sabit karıştırma hızında (250 rpm) gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmada zamana bağlı olarak alınan numuneler 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir (Nüve, NF

200) ve sıvı kısım naftol yeşili B analizi için kullanılmıştır. Naftol yeşili B analizleri UV-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1800) cihazı kullanılarak 714 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Naftol yeşili B giderim verimi Denklem (1) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimi, \%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_t} \quad (1)$$

Adsorplanmış Naftol yeşili B miktarı (q) mg/g olarak Denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2)$$

Bu denklemlerde;

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

2.2. Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli

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

Bu izoterm doğrusal olmayan denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_{den} = \frac{q_m b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3)$$

Burada q_m doygunlukta veya tek tabaka kapasitesinde adsorbe edilen maksimum naftol yeşili B miktarı (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabitidir (L/mg). Denklem (3)'ün doğrusal hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (4)$$

2.3. Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon ısısının homojen olmayan dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlayan ilk bilinen ampirik modeldir. Bu modelde, boya molekülü miktarındaki artış, adsorpsiyon kapasitesini artırır,

diğer bir deyişle, boya molekülü bir adsorpsiyon bölgesinde adsorbe edildiğinde, adsorbent ve adsorbe edilen boya molekülleri arasındaki etkileşim, aynı adsorpsiyon bölgesinde diğer adsorbatların adsorpsiyonu için itici güç olarak hareket eder. Freundlich izotermi denklem (5)'de verildiği gibidir (Freundlich 1906):

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (5)$$

Freundlich sabitleri, K_F (mg/g) ve n (boyutsuz), sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkilidir. Denklem logaritmik şekli doğrusaldır ve denklem 6'da gösterildiği gibidir:

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (6)$$

2.4. Adsorpsiyon Kinetikleri

Kinetik çalışmalardan elde edilen bilgiler, adsorpsiyon reaksiyonunun dinamiklerini ve hızını anlamak için faydalıdır ve bir arıtma sisteminde bir adsorbentin etkinliğini değerlendirmek için en önemli parametrelerden biridir. Kinetik parametreler, aşağıda sırasıyla verilen yalancı birinci dereceden kinetik, yalancı ikinci dereceden kinetik (Ramirez *et al.* 2011) ve parçacık içi difüzyon (Javadian *et al.* 2014, Weber and Morris 1963) modellerini içeren denklemler kullanılarak analiz edilmiştir.

$$\ln(q_{den} - q_t) = \ln q_{den} - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} \quad (8)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (9)$$

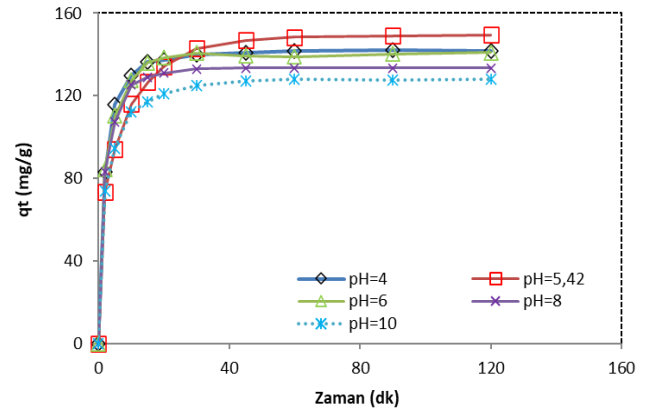
Burada q_t (mg/g), t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesidir. k_1 (1/dk), yalancı birinci dereceden modelin hız sabitidir ve t' 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek belirlenir. k_2 (g/mg/dk) yalancı ikinci derece modelin hız sabitidir, t' 'ye karşı t/q_t 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden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

3. Bulgular

3.1. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç pH'ının Etkisi

Adsorpsiyon sisteminin pH'ı, bir katı fazın (adsorbent) yüzey yükü çözeltinin pH'ı ve adsorbat molekülünün iyonlaşması/ayırışması değiştirilerek değiştirilebildiğinden, adsorbent üzerine adsorbatın adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Bu bedenle başlangıç pH'ının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için deneyler, 0,05 g/100 mL P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajı, 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu, 4-10 pH aralığında, 25 °C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). pH<2,5'a ayarlandığı zaman naftol yeşili B çözeltisinin rengi açıldığı için çok düşük pH'larda çalışılmamıştır. Çizelge 1' den görüldüğü gibi asidik pH aralığında giderim verimleri pH 4, 5,42 ve 6 için sırasıyla %96,31, %97,77 ve %95,88 olmuştur ve giderim verimleri birbirine yakındır. Alkali ortamda, giderme verimliliği nispeten daha düşüktür ve pH 8 ve 10 olduğunda, giderme verimi sırasıyla %90,74 ve %87,01'dir. Asidik aralıkta elde edilen daha yüksek giderim, naftol yeşili B boyasında bulunan negatif yüklü fonksiyonel gruplar ile pozitif yüklü adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimlerden kaynaklanabilir. Ayrıca hidrojen iyonu adsorbent duvarı ile boya molekülü arasında köprüleyici bir ligand görevi görür. Bununla birlikte, adsorbent üzerinde naftol yeşili B boyasının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için iki olası mekanizma düşünülebilir: (a) adsorbent ve naftol yeşili B boyası arasındaki elektrostatik etkileşim ve (b) naftol yeşili B boyası ile adsorbent arasındaki kimyasal reaksiyon. Düşük pH değeri (asidik aralık), adsorpsiyon sisteminde hidrojen iyonu konsantrasyonunda bir artışa yol açar ve adsorbent yüzeyi hidrojen iyonlarını emerek pozitif yük kazanır, böylece naftol yeşili B boyasının adsorpsiyonunu artırır. Adsorbent yüzeyi asidik aralıkta pozitif olarak yüklendiğinden, adsorbent yüzeyi ile naftol yeşili B anyonları arasında önemli ölçüde güçlü bir elektrostatik çekim meydana gelir ve bu da naftol yeşili B boyasının maksimum adsorpsiyonuna yol açar (Rizk and Hamed 2014). Çizelge 1'de naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı

başlangıç pH'larında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları (q_{den}) ve % giderim değerleri verilmiştir. Çizelge 1'den de görüldüğü gibi 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda, dengede P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃'ün adsorpsiyon kapasitesi (q_{den}) sırasıyla pH=5 için 141,56 mg/g, pH=5,42 için 143,88 mg/g, pH=6 için 140,98 mg/g, pH=8 için 136,80 mg/g ve pH=10 için 133,91 mg/g olmuştur. En yüksek giderim verimi pH 5,42 (çözeltinin doğal pH'ı) olmuştur. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar pH 5,42'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm)

Çizelge 1. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, $C_0=75$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=250$ rpm)

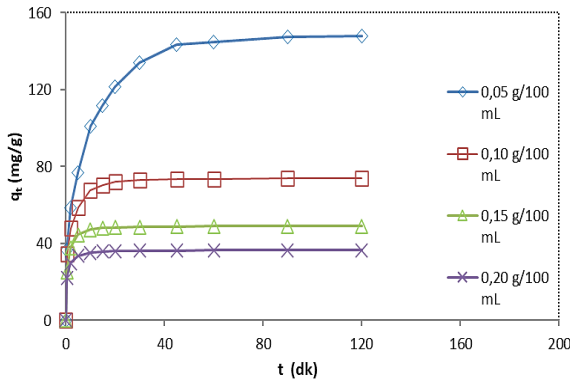
pH	q_{den} (mg/g)	% Giderim
4	141,56	96,30
5,42	143,88	97,77
6	140,98	95,92
8	133,40	90,74
10	127,90	87,01

3.2. Adsorbent madde miktarının etkisi

Adsorbent madde dozajı boyar maddenin adsorpsiyonu için gerekli yüzey alanı ve bağlanma yerleri sağladığı için uygun miktarda seçilmesi önemlidir. Naftol yeşili B giderimi üzerine adsorbent madde miktarının etkisini belirlemek için deneyler, 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B

konsantrasyonunda, 5,42 pH' da, 25 °C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında farklı miktarlarda P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelini (0,05-0,2 g/100 mL) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarı deneylerinin sonuçları Şekil 3 ve Çizelge 2' de gösterilmiştir. Adsorbent miktarının 0,05 g/100 mL'den 0,20 g/100 mL'ye artırılması naftol yeşili B giderim verimini %97,94'den %92,95'e düşürürken, dengede adsorpsiyon kapasitesini 149,90 mg/g'dan 36,46 mg/g'a düşürmüştür. Tüm adsorpsiyon bölgelerinin yığılma veya etkileşim nedeniyle adsorpsiyona katılmayabileceği düşünüldüğünde adsorpsiyon kapasitesi nispeten azalmıştır (Mousavi et al. 2018).

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



Şekil 3. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=5,42, C₀=75 mg/L, T=25 °C, KH=250 rpm)

Çizelge 2. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri (pH=5,42, C₀=75 mg/L, T=25 °C, KH=250 rpm)

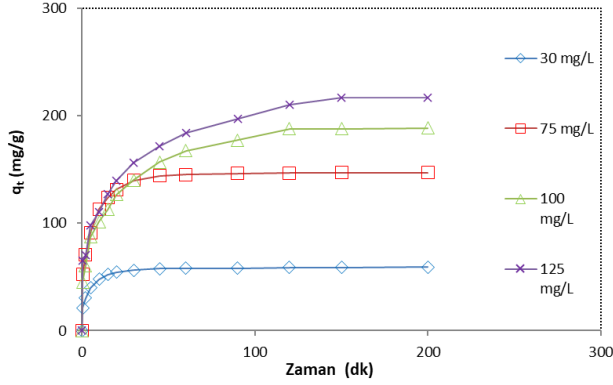
Adsorbent miktarı (g/100 mL)	q_{den} (mg/g)	Giderim (%)
0,05	149,90	97,77
0,10	73,88	97,12
0,15	48,98	95,60
0,20	36,46	92,95

3.3. Başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

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

30-125 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresi ile naftol yeşili B'nin adsorpsiyon kapasitesindeki değişim, sabit sıcaklık (25 °C), adsorbent miktarı (0,05 g/100 mL) ve pH'da (5,42) incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4 ve Çizelge 3' de verilmiştir. Şekilden başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin uzadığı ve dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon derecesinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla aktif adsorpsiyon bölgeleri için artan rekabet olacağı ve adsorpsiyon işleminin giderek yavaşlayacağı gerçeğinden dolayı dengeye ulaşılması daha uzun sürer. Çizelge 3' den görüldüğü gibi 25 °C'de naftol yeşili B'nin başlangıç konsantrasyonu 30 mg/L'den 125 mg/L'ye yükseldiği zaman boya giderim etkinliği % 98, 40'den %86,82'ye düşmüştür. Bu daha düşük boya konsantrasyonunda boya adsorpsiyonu için P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin yüzeyinde çok sayıda

aktif bölgenin mevcut olmasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, boya konsantrasyonunun artmasıyla, boya molekülleri tarafından bağlanma bölgelerinin doygunluğu nedeniyle yüzey aktif bağlanma bölgelerinin sayısı azalmıştır (Rehman *et al.* 2013).



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

3.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisi, 30-125 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonuna sahip boya çözeltileri kullanılarak, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta incelenmiştir ve dengede elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve naftol yeşili B giderim verimleri Çizelge 3'te verilmiştir. Anyonik boyanın çözünürlüğünün artması nedeniyle sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye yükselmesiyle 125 mg/L naftol yeşili B konsantrasyonunda boya giderimi %86,82'den %76,15'e düşmüştür. Bu, adsorpsiyon işleminin ekzotermik doğada olduğunu gösterir (Yagub *et al.* 2014). Daha yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorbent'in iç ısı enerjisi ile boya moleküllerinin desorpsiyonuna atfedilebilir (Saini *et al.* 2017).

Çizelge 3. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan naftol yeşili B miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,05$ g/100 mL, pH=5,42, KH=250 rpm)

T, 25 °C			T, 35 °C		
C ₀ (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim	C ₀ (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
30	60,3	98,4	30	59,8	97,7
75	149,9	97,7	75	147,7	96,8
100	190,3	94,4	100	183,0	91,7
125	216,1	86,8	125	211,0	84,7
T, 45 °C					
C ₀ (mg/L)	q _{den} (mg/g)	% Giderim			
30	57,6	95,1			
75	138,2	91,1			
100	163,7	82,0			
125	188,5	76,1			

3.5. Adsorpsiyon denge çalışması

Adsorpsiyon izotermi, boya adsorpsiyonunu sabit sıcaklık ve dengede boya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlar ve adsorbe edilen miktar ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklar. Adsorpsiyon izoterm deneyleri, 0,05 g/100 mL P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında, 30-125 mg/L arasında değişen naftol yeşili B konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Naftol yeşili B'nin denge verileri, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamada uygun modeli bulmak için Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilerek analiz edilmiştir ve bu izotermilerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri Çizelge 4'te verilmiştir. Langmuir parametreleri $q_m = 243,90$ mg/g, $b = 0,482$ L/mg ve R^2 (korelasyon katsayısı) = 0,991 olarak bulunurken, Freundlich parametreleri $K_f = 82,34$, $n = 2,734$ ve $R^2 = 0,946$ olarak bulunmuştur. Langmuir sabiti olan b değeri naftol yeşili B boyasının bağlanması için adsorbent'in ilgisini göstermektedir. Freundlich sabiti olan n değeri, adsorban yüzeyinin adsorpsiyon yoğunluğunu veya heterojenliğini tanımlar. Bu çalışmada n değerleri, pozitif bir adsorpsiyon sürecini gösteren 1 ile 10 arasında bulunmuştur. R^2 değerleri karşılaştırıldığında Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu görülmektedir. Bu da sentezlenen poli(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojelinin yüzeyinde naftol yeşili B adsorpsiyonunun tek

katmanlı bir adsorpsiyon prosesi olarak düşünülmesi gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4. Naftol yeşili B'nin P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($m=0,05\text{g}/100\text{ mL}$, $\text{pH}=5,42$, $T=35\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{KH}=250\text{ rpm}$)

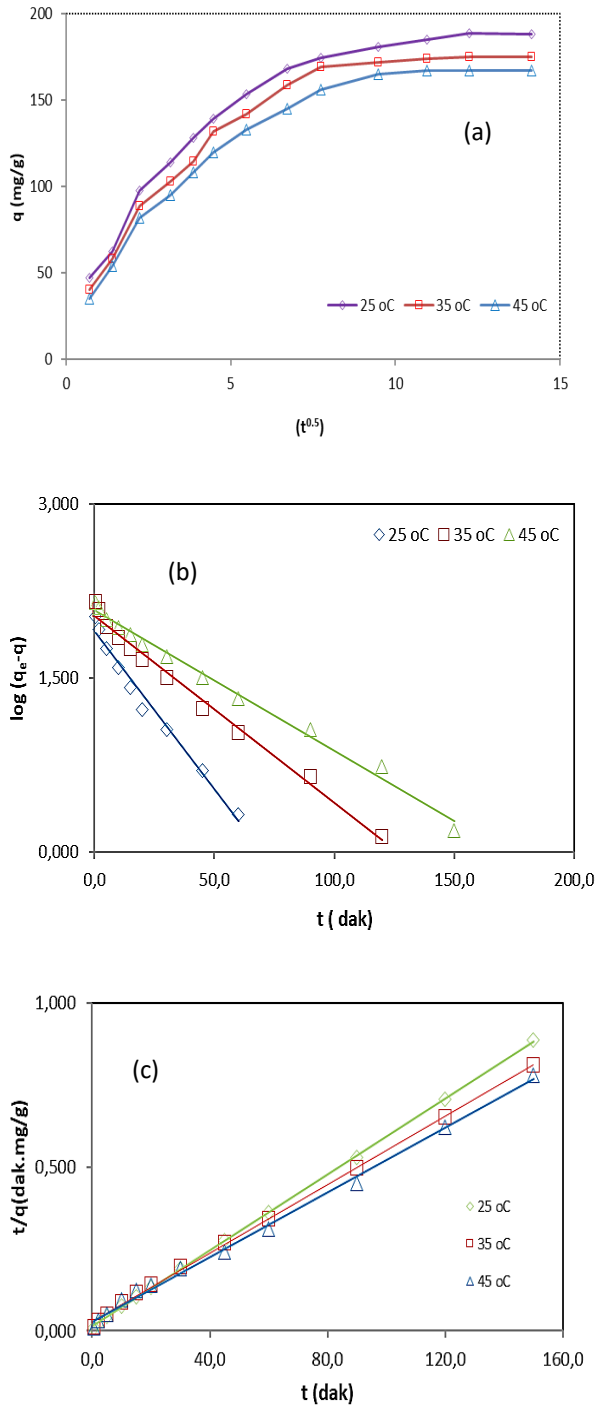
Langmuir modeli		Freundlich modeli			
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
243,9	0,48	0,99	82,34	2,73	0,94

3.6. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik parametreler genellikle adsorpsiyon hızının tahmininde yardımcı olur ve adsorpsiyon proseslerinin mekanizması ve doğası hakkında bilgi verir. Bu nedenle, naftol yeşili B'nin P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ üzerine adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Kinetik deneyler farklı başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonlarında, $\text{pH } 5,42$ 'de, $0,05\text{ g}/100\text{ mL}$ P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında, 25 , 35 ve $45\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $^\circ\text{C}$ gerçekleştirilmiştir. $25\text{ }^\circ\text{C}$ için kinetik grafiklerin lineer eğrileri Şekil 5(a-c)'de gösterilmiştir. 25 , 35 ve $45\text{ }^\circ\text{C}$ için kinetik parametreler ve hesaplanan başlangıç adsorpsiyon hızları Çizelge 5 ve Çizelge 6'da listelenmiştir. Birinci derece kinetik model için $\log(q_{\text{den}}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularının eğimi $-k_1/2,303$ 'ü, kayması $\log q_{\text{den}}$ 'i verir ve adsorpsiyon hız sabiti k_1 ve denge adsorpsiyon kapasitesi $q_{\text{den,hes}}$ değerlerinin hesaplanmasını sağlar. İkinci derece kinetik modeli için t/q 'ya karşı çizilen t doğrularının eğimi $1/q_{\text{den}}$, kayması $1/k_2 q_{\text{den}}^2$ 'i verir ve eğimden hesaplanan $q_{\text{den,hes}}$ değeri kullanılarak, kesme noktasından adsorpsiyon hız sabiti k_2 değeri belirlenir. Çizelgeden k_1 ve k_2 değerlerinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Korelasyon katsayılarına (R^2) dayalı olarak, deneysel verilerin daha yüksek korelasyon katsayısı değerlerine sahip olan ($R^2=0,999$) yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden modelden hesaplanan q değerleri ($q_{\text{den,hes}}$), deneysel q değerleriyle ($q_{\text{den,den}}$) diğer modellerle

hesaplanandan daha uyumludur. Bu sonuç, aynı zamanda hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon olduğunu da işaret eder (Baskaralingam *et al.* 2006). Parçacık içi difüzyon modeli için q_t 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.a) ve q' 'nin $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan k_i değerleri (25 , 35 ve $45\text{ }^\circ\text{C}$ için) Çizelge 5' de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonu arttıkça iç difüzyon hız sabiti artarken, sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Gözenekli katılar için adsorpsiyon işlemi üçe aşamaya ayrılabilir: (1) dış difüzyon (veya sınır tabaka difüzyonu) olarak da adlandırılan adsorbent dış yüzeyine sıvı film boyunca adsorbat dış kütle transferi, (2) adsorbat maddenin adsorban dış yüzeyinden, partikül içi difüzyon (veya iç difüzyon) olarak adlandırılan adsorban iç yapısının gözeneklerine taşınması ve (3) adsorbat maddenin adsorbent iç ve dış yüzeyleri üzerindeki aktif bölgelere adsorpsiyonu. Üçüncü adım çok hızlı kabul edilir ve bu nedenle hız kontrol adımı olarak ele alınmaz. Genel olarak adsorpsiyon hızı, dış difüzyon veya partikül içi difüzyon veya her ikisi ile kontrol edilir.

Yalancı ikinci dereceden model adsorpsiyon işlemi difüzyon mekanizmasını tanımlayamadığından, naftol yeşili B'nin P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ üzerine adsorpsiyon sürecini belirlemek için partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Denklem (2)'a göre, eğer adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyon söz konusuysa, q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ 'in grafiği lineer olmalıdır. Lineer eğriler orijinden geçerse, partikül içi difüzyon hız kontrol adımıdır. Aksi takdirde, parçacık içi difüzyon hız kontrol eden tek adım değildir ve bir dereceye kadar dış difüzyon da adsorpsiyon sürecini kontrol eder. Şekil 5a' da gözlemlendiği gibi, naftol yeşili B adsorpsiyonu için eğri doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmemiştir, bu da parçacık içi difüzyonun tek hız kontrol eden adım olmadığını göstermektedir. Bu nedenle hem partikül içi difüzyon hem de dış difüzyon, genel adsorpsiyon sürecinde önemli roller oynayabilir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda elde edilen (a) parçacık içi difüzyon modeli, (b) yalnızca birinciden kinetik modeli ve (c) yalnızca ikinciden kinetik modeli grafikleri (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, $C_0=100$ mg/L, KH=250 rpm)

Çizelge.5 Farklı sıcaklıklarda P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, $C_0=100$ mg/L, KH=250 rpm)

T (°C)					
25		35		45	
k_i mg/(g/dk ^{0.5})	R^2	k_i mg/(g/dk ^{0.5})	R^2	k_i mg/(g/dk ^{0.5})	R^2
23,91	0,95	20,45	0,97	20,35	0,94

Çizelge 6. P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojeline naftol yeşili B adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=5,42, $m=0,05$ g/100 mL, $C_0=100$ mg/L, KH=250 rpm).

Birinci derece kinetik model				
T (°C)	$q_{den,den}$ (mg/g)	k_1 (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
25	190,30	0,04210	121,20	0,961
35	183,06	0,03707	109,75	0,975
45	163,70	0,02786	80,72	0,955
İkinci derece kinetik model				
T (°C)	$q_{den,den}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
25	190,30	0,0296	204,08	0,999
35	183,06	0,0278	192,30	0,999
45	163,70	0,0142	172,41	0,999

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ hidrojel kompoziti adsorbent olarak kullanılarak kesikli sistemde naftol yeşili B'nin sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği deneyler 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda pH= 4-10 aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH=5,42'de 149,90 mg/g ve giderim verimi %97,77 olarak elde edilmiştir. Adsorbent dozajının naftol yeşili B adsorpsiyonu giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneyler 0,05, 0,10, 0,15, ve 0,20 g/100 mL adsorbent dozajlarında yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,5 g/100 mL P(4-VP-ko-AAM)/EuCl₃ dozajında 149,90

mg/g olarak elde edilmiştir ve dengede adsorplanan madde miktarları diğer dozajlar için sırasıyla 73,88 mg/g, 48,98 mg/g ve 36,46 mg/g olmuştur. 75 mg/L başlangıç naftol yeşili B konsantrasyonunda 25, 35 ve 45 °C için dengede adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 149,90, 147,76 ve 138,26 mg/g olmuştur. Giderim verimleri ise sırasıyla; %97,77, 96,82 ve 91,17 olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklık ile naftol yeşili B gideriminin azalması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir. Naftol yeşili B konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan naftol yeşili B yüzdesinin düştüğü, adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan naftol yeşili B miktarının arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi bir uyum sağladığı görülmektedir. Naftol yeşili B'nin P(4-VP-ko-AAm)/EuCl₃ hidrojelü üzerine adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden denklem, yalancı birinci derece ile karşılaştırıldığında deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sunmuştur. Naftol yeşili B'nin adsorpsiyon sürecini öğrenmek için partikül içi difüzyon mekanizması test edilmiştir. Kinetik sonuçlar, adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak iç difüzyon ile yalancı ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

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

5. Kaynaklar

- Akkaya, R., Ulusoy, U., 2011. Preparation and characterization of poly(acrylamide/maleic acid)-based hydrogels composites, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **39**, 359-370.
- Bartoňová, L., Ruppenthalová, L., Ritz, M., 2017. Adsorption of naphthol green B on unburned carbon: 2- and 3-parameter linear and non-linear equilibrium modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25**, 37-44.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of acid dye onto

organobentonite. *Journal of Hazardous Material*, **128**, 138-144.

- Boztepe, C., Şölenner, M., Yüceer, M., Künkül, A., 2015. Kabasakal, O.S., Modeling of swelling behaviors of acrylamide-based polymeric hydrogels by intelligent system. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **36**,1647-1656.
- Budtova, T.V., Suleiman, I.E., Frenkel, S.Y., 1993. On the swelling of polyelectrolyte hydrogels in solutions of linear-polymers. *Vyskom. Sodeny*, **35**,93-98.
- Das A, Dey A., 2020. P-nitrophenol-bioremediation using potent *Pseudomonas* strain from the textile dye industry effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 103830.
- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O., 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, **151**, 196-199.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, **57**(385471): 1100-1107.
- Javadian, H., Ghaemy, M., Taghavi, M., 2014. Adsorption kinetics, isotherm, and thermo-dynamics of Hg²⁺ to polyaniline/hexagonal mesoporous silica nanocomposite in water/wastewater. *Journal of Material Science*, **49**, 232-242.
- Keskin, C.S., 2017. Dispers mavi 56 boyasınının Fe₃O₄ gömülü akrilamid temelli polimer ile giderimi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **21**, 363-371.
- Mittal, H., Alili, A.A., Alhassan, S.M., 2020. Adsorption isotherm and kinetics of water vapors on novel superporous hydrogel composites, *Microporous and Mesoporous Materials*, **299**, 110106.
- Mousavi, S., Parvini, M., Ghorbani, M., 2018. Adsorption of heavy metals (Cu²⁺ and Zn²⁺) on novel bifunctional ordered mesoporous silica: Optimization by response surface methodology, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **84**, 123-141.
- Ödemiş, H., 2014. Ksantan gam ve sepiyolit içeren yeni akrilamid/çinko akrilat kompozit hidrojelilerin hazırlanışı, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 101.

- Oztop, H.N., Saraydin, D., Karadag, E., Caldıran, Y., Güven, O., 1998. Influence of some aromatic amino acids on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel. *Polymer Bulletin*, **40**, 575-582.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V.M., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M., 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Material*, **139**, 122-131.
- Pıhtılı G., Tanyol M., Birkan K. 2022, Naphthol green B Removal using a Novel Hydrogel Composite: Thermodynamics, Isotherms, Kinetics and Optimization by RSM, ChemistrySelect DOI: 10.1002/slct.202201719, Article ID: SLCT202201719.
- Ramírez, E., Burillo, S.G., Barrera-Díaz, C., Roa, G., Bilyeu, B., 2011. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, **192**, 432-439.
- Rehman, M.S.U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M., Han, J.I., 2013. Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical Engineering Science*, **228**, 54-62.
- Rizk, S.E., Hamed, M.M., 2014. Batch sorption of iron complex dye, naphthol green B, from wastewater on charcoal, kaolinite, and tafla. *Desalination and Water Treatment*, **56**, 1536-1546.
- Saini, J., Garg, V.K., Gupta, R.K., Kataria, N., 2017. Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 884-892.
- 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**, 1809-1815.
- Tosun, E., Boztepe, C., Baysar, A., Künkül, A., 2019. Asidik boyaların poli(akrilamid-vinilimidazol) hidrojel kullanılarak atık sulardan giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **25**, 914-921.
- Üzüm, B.Ö., 2008. Yeni akrilamid esaslı anyonik IPN'lerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme/soğurum/denetimli salınım potansiyellerinin araştırılması. *Doktora Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 162.
- Varjani, S.J., Upasani, V.N. 2017. Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactant. *Bioresource Technology*, **232**, 389-397.
- Yagub M.T., Sen T. K., Afroze S., Ang H.M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci*, **209**, 172-184.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89**, 31-60.
- Zhang, F., Ni, Z., Xia S., Liu, X., Wang, Q., 2009. Removal of naphthol green B from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: adsorption property and mechanism studies. *Chinese Journal of Chemistry*, **27**, 1767-1772.