



## Akrilamid-Krotonik Asit İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojellerinin Metilen Mavisinin Adsorpsiyonunda Kullanımı

### The Use of Acrylamide-Crotonic Acid Nested Network Structured Hydrogels for Adsorption of the Methylene Blue

Murat İNAL<sup>1</sup>, Beste ÇAĞDAŞ TUNALI<sup>1</sup>, Mustafa YİĞİTOĞLU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Yahşihan, 71450 KIRIKKALE

Başvuru/Received: 07/12/2016

Kabul/Accepted: 13/02/2017

Son Versiyon/Final Version: 15/06/2017

#### Öz

Bu çalışmada akrilamid-krotonik asit hidrojelleri metilen mavisi boyasının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Boyanın adsorpsiyonuna pH'nın, krotonik asit yüzdesinin, başlangıç boya derişiminin ve tekrar kullanım sayısının etkisi araştırılmıştır. Yalnızca akrilamidle hazırlanan hidrojellerde pH'nın artması ile adsorpsiyonda bir miktar artış görülmüştür. Akrilamid-krotonik asit hidrojellerinde pH 7, 9 ve 10'da adsorpsiyon hemen hemen yakın bulunmuş, buna karşılık pH 8'de belirgin bir azalma gözlenmiştir. Hidrojellerde bulunan krotonik asit yüzdesinin artması ile adsorpsiyon belirgin bir şekilde artmıştır. Ayrıca adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonucu göstermektedir ki, 20 kere tekrar kullanımdan sonra bile hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi hemen hemen hiç azalmamıştır. Sonuçlar akrilamid-krotonik asit hidrojellerin endüstriyel ölçekte tekstil atık sularından boyaların gideriminde adsorban olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

#### Anahtar Kelimeler

“akrilamid, krotonik asit, hidrojel, metilen mavisi, adsorpsiyon, tekstil”

#### Abstract

In this study acrylamide-crotonic acid hydrogels are used as adsorbent for removal of methylene blue. The effects of pH, crotonic acid percentage, initial dye concentration and reuse number on the adsorption of the dye are investigated. When the pH increased adsorption also slightly increased with the hydrogels made up of only acrylamide. With the acrylamide crotonic acid hydrogels adsorption rates are similar in pH 7,9 and 10 but there is a significant decrease in pH 8. Adsorption increases with the increasing crotonic acid percentage in hydrogels. In addition, the adsorption-desorption results showed that the adsorption capacity of the hydrogel was not changed even after 20 times repeated use. Results show that acrylamide-crotonic acid hydrogels can be used as adsorbent for dye removal in industrial textile waste water.

#### Key Words

“acrylamide, crotonic acid, hydrogel, methylene blue, adsorption, textile”

## 1. GİRİŞ

Boya ve boyar maddeler tekstil, plastik, gıda, kozmetik, halı ve kâğıt gibi çeşitli endüstriyel sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [Aksu, Z. (2005), Çelekli, A. Yavuz atmaca, M., & Bozkurt, H. (2009), Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001), Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.S. (2008)]. Atıkların içerisinde bulunan sentetik boyaların sudaki çözünürlükleri yüksek olduğu için bunlar önemli bir su kirliliği kaynağıdır. Boyaların kullanıldığı bu sanayilerin atık sularında bulunan sentetik boyaların sudaki çözünürlükleri yüksek olduğu için bunlar önemli bir su kirliliği kaynağıdır ve bu boyalar çeşitli mikroorganizmalar ile diğer yaşam formları için zehirli, hatta kanserojen etkiler bile gösterebilmektedir. Ayrıca bu boyaların biyolojik olarak parçalanması sonucu son derece toksik aromatik aminler meydana gelmektedir. Boya içeren atık suların göl, nehir, akarsu gibi çeşitli sulara boşaltılması, güneş ışınlarının suyun içine difüzyonunu zorlaştırmakta, fotosentezi azaltmakta, çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır ve bunun bir sonucu olarak ekolojik denge bozulmaktadır [Çelekli, A. Yavuz atmaca, M., & Bozkurt, H. (2009), Dulman, V., & Cucu-Man, S.M. (2009), Jesus, A.M.D. et al. (2011), Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A.E.A., & Abdelwahab, O. (2009), Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001), Zollinger, H. (1987)].

Boya giderimi için; kimyasal çöktürme, topaklaştırma, membran filtrasyon, kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik parçalanmayı içeren bir dizi yöntem vardır. Ancak bu yöntemlerin önemli ölçüde enerji gereksinimleri vardır, bu yüzden yüksek ekonomik ve çevresel maliyetleri sebebiyle kullanımları sınırlıdır, ayrıca bunların hiçbiri boyaların atık sularından tamamen uzaklaştırılmasında başarılı değildir [Absalan, G. et al. (2011), Çelekli, A., İlgün, G., & Bozkurt, H. (2012), Dizge, N. et al. (2008), O'Neill, C. et al. (1999), Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., & Idris A. (2011), Slokar, Y.M., & Le Marechal, A.M. (1997), Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2010),]. Ayrıca sentetik tekstil boyaların kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik yollarla parçalanması oldukça zordur [Arıca, M.Y., & Bayramoğlu, G. (2007), Radha, K.V., Regupathi, A., Arunagiri, T., & Murugesan, T. (2005), Won, S.W. et al. (2004)]. Adsorpsiyon tekniği endüstriyel işlemlerde ayırma veya saflaştırma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon tekniklerinin tekstil boyalarının atık sularından giderilmesinde uygun bir yol olduğu çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir [Arıca, M.Y., & Bayramoğlu, G. (2007), Çelekli, A. Yavuz atmaca, M., & Bozkurt, H. (2009), Çelekli, A., İlgün, G., & Bozkurt, H. (2012), Dizge, N. et al. (2008), Jesus, A.M.D. et al. (2011), Hsu, T.-C. (2008)].

Metilen mavisi keten, ipek kumaş, kâğıt, bambu, odun boyanmasında ve renklendirilmesinde kullanılan fakat insanlar ve sucul sistemler için toksik olduğu bilinen bir katyonik boyadır. Hatta 1 ppm kadar düşük konsantrasyonlarda bile su içine güneş ışınlarının difüzyonunu azaltmakta ve sudaki canlı sistemlerinin fotosentetik işlemlerini etkilemektedir. Metilen mavisi nefes alma, sindirim ve deri teması ile vücuda alındığı zaman tehlikelidir. Akut olarak maruz kalındığı zaman insanda kalp hızı artışı, şok, Heinz vücut oluşumu, kusma, siyanoz, sarılık ve doku nekrozuna artmasına neden olabilmektedir. Ayrıca metilen mavisi insanlarda santral sinir sistemi için toksik olup, belirli bir enzim eksikliği olan insanlar için tehlikelidir. Bu nedenle, çevreye boşaltılmadan önce atık sularından giderilmesi gereklidir [Guo, R., & Wilson, L.D. (2012), Wang, W. et al. (2015)].

Krotonik asit hidrojenleri ile yapılan çalışmaların sayısı çok sınırlıdır. Ayrıntılı olarak yapılmış boya adsorpsiyon çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu çalışmada akrilamid/krotonik asit hidrojenleri metilen mavisi boyasının gideriminde adsorban olarak kullanılacaktır. İlk olarak çeşitli yüzdelerde krotonik asit içeren hidrojenler N,N'-metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı, amonyum peroksidisülfat başlatıcısı kullanılarak sentezlenecektir. Sentezlenen hidrojenler ilk olarak fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometre ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları ile karakterize edilecek, daha sonra hidrojenler üzerine metilen mavisi boyasının adsorpsiyonuna pH'nın, sürenin, krotonik asit yüzdesinin, başlangıç boya derişiminin ve tekrar kullanım sayısının etkisi araştırılacaktır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Akrilamid, metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ,  $\lambda_{mak}=665nm$ ), amonyum peroksidisülfat,  $H_3BO_3$ ,  $KCl$  ve  $Na_2B_4O_7$  Merck (Almanya) firmasından, N,N-metilen bisakrilamid,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $HCl$  Sigma-Aldrich (Amerika) firmasından, krotonik asit Fluka (İsviçre) firmasından temin edilmiş ve alındıkları şekilde kullanılmışlardır.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

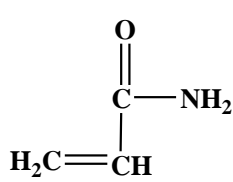
Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometre; Bruker marka, Vertex 70V model, Almanya.  
Taramalı elektron mikroskopu (SEM); JSM 5600, Japonya.  
Çalkalamalı su banyosu; Jeio Tech marka, BS21 model, Kore.  
Hassas terazi; Sartorius marka, CP224S model, Almanya.  
UV-GB spektrofotometre; Shimadzu marka, UV-1800 model, Japonya.

### 2.3. Akrilamid ve Akrilamid/Krotonik Asit Hidrojenlerinin Sentezi

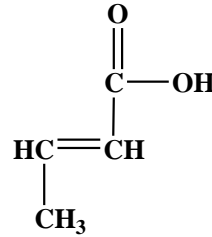
Akrilamid hidrojenleri, akrilamid, N,N-metilen bisakrilamid ve amonyum peroksidisülfatın 10 mL saf suda çözülerek petri kabına alınması ve su banyosu içerisinde 70 °C’de 2 saat boyunca polimerleşmesi ile hazırlanmıştır. Akrilamid/krotonik asit hidrojenleri, akrilamide molar oran olarak %20, 40, 60 ve 80 krotonik asit eklenerek aynı yöntemle hazırlanmıştır. Hidrojenlerin hazırlanma prosedürü Tablo 1’de verilmiştir. Hidrojenler oluşturulduktan sonra yaklaşık 6 mm çaplı daire şeklinde bir aparat ile kesilmiş, saf su ile çalkalamalı su banyosunda 3 defa yıkanmış ve adsorpsiyon çalışmalarına kadar saf suda bekletilerek saklanmıştır. Elde edilen hidrojenler fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometre ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Hidrojenlerin oluşumunda kullanılan kimyasalların yapısı Şekil 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Hidrojenlerin hazırlanması kullanılan kimyasalların miktarları

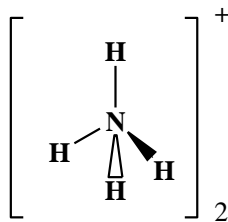
Madde	Derişim (Molarite)
Akrilamid	1,24
N,N-metilen bisakrilamid	0,14
Amonyum peroksidisülfat	0,0276
Krotonik asit	Akrilamide molar oran olarak sırasıyla %20, 40, 60 ve 80 olarak eklendi



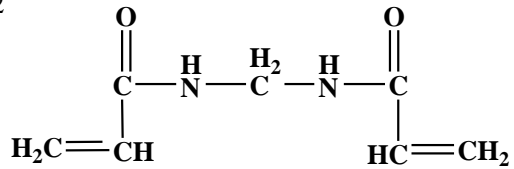
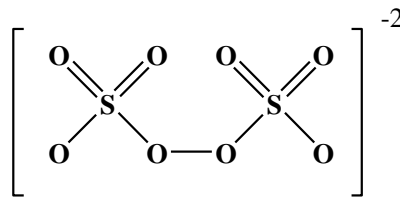
Akrilamid (Monomer)



Krotonik Asit (Monomer)



Amonyum peroksidisülfat (Baslatıcı)



N,N-metilen bisakrilamid (Çapraz bağlayıcı)

**Şekil 1.** Akrilamid hidrojeninin oluşumunda kullanılan kimyasalların yapısı

## 2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 2.4.1. pH Çalışması

Adsorpsiyon; akrilamid ve akrilamid–krotonik asit (Molar olarak %20 krotonik asit içeren) hidrojenleri ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisi 200 ppm metilen mavisi içerecek şekilde, pH değerleri 7, 8, 9 ve 10 olacak şekilde (pH 7 ve 8 için  $\text{HPO}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pH 9 ve 10 için  $\text{H}_3\text{BO}_3$ – $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  tamponları kullanıldı) toplam hacim 25 mL olarak erlende hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çözeltisine 6 adet hidrojel atılıp tüm adsorpsiyon çalışmaları 25°C’de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan boya miktarları 665 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçülerek belirlenmiştir. Birim kütle başına adsorpsiyon,  $q_e$  (mg/g) dengedeki adsorplanan madde miktarı olmak üzere aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M}$$

Burada  $C_o$  ve  $C_e$  sırasıyla ppm (mg/L) olarak başlangıçta ve dengedeki boya çözeltisinin derişimi, V litre olarak çözeltinin hacmi ve M gram olarak adsorban maddenin kütlesi olarak alınmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Hidrojellerin boya adsorpsiyonundan önce ve sonraki görüntüleri

#### 2.4.2. Süre Çalışması

Adsorpsiyon; akrilamid ve akrilamid–krotonik asit (Molar olarak %20 krotonik asit içeren) hidrojelleri ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisi 200 ppm metilen mavisi, pH 9 tamponu ile toplam hacim 25 mL olarak erlende hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çözeltisine 6 adet hidrojel atılmış ve adsorpsiyon çalışmaları 30-360 dakika aralığında 25°C’de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan boya miktarları 665 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçülerek belirlenmiştir.

#### 2.4.3. Krotonik Asit Yüzdesi Çalışması

Adsorpsiyon %20, 40, 60 ve 80 krotonik asit içeren hidrojeller ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisi 200 ppm metilen mavisi, pH 9 tamponu ile toplam hacim 25 mL olarak erlende hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çözeltisine 6 adet hidrojel atılmış ve 25°C’de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan boya miktarları 665 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçülerek belirlenmiştir.

#### 2.4.4. Derişim Çalışması

Adsorpsiyon %80 krotonik asit içeren hidrojeller ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisi 50-1000 ppm aralığında metilen mavisi içerecek şekilde, pH 9 tamponu ile toplam hacim 25 mL olarak erlende hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çözeltisine 6 adet hidrojel atılmış ve 25°C’de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan boya miktarları 665 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçülerek belirlenmiştir.

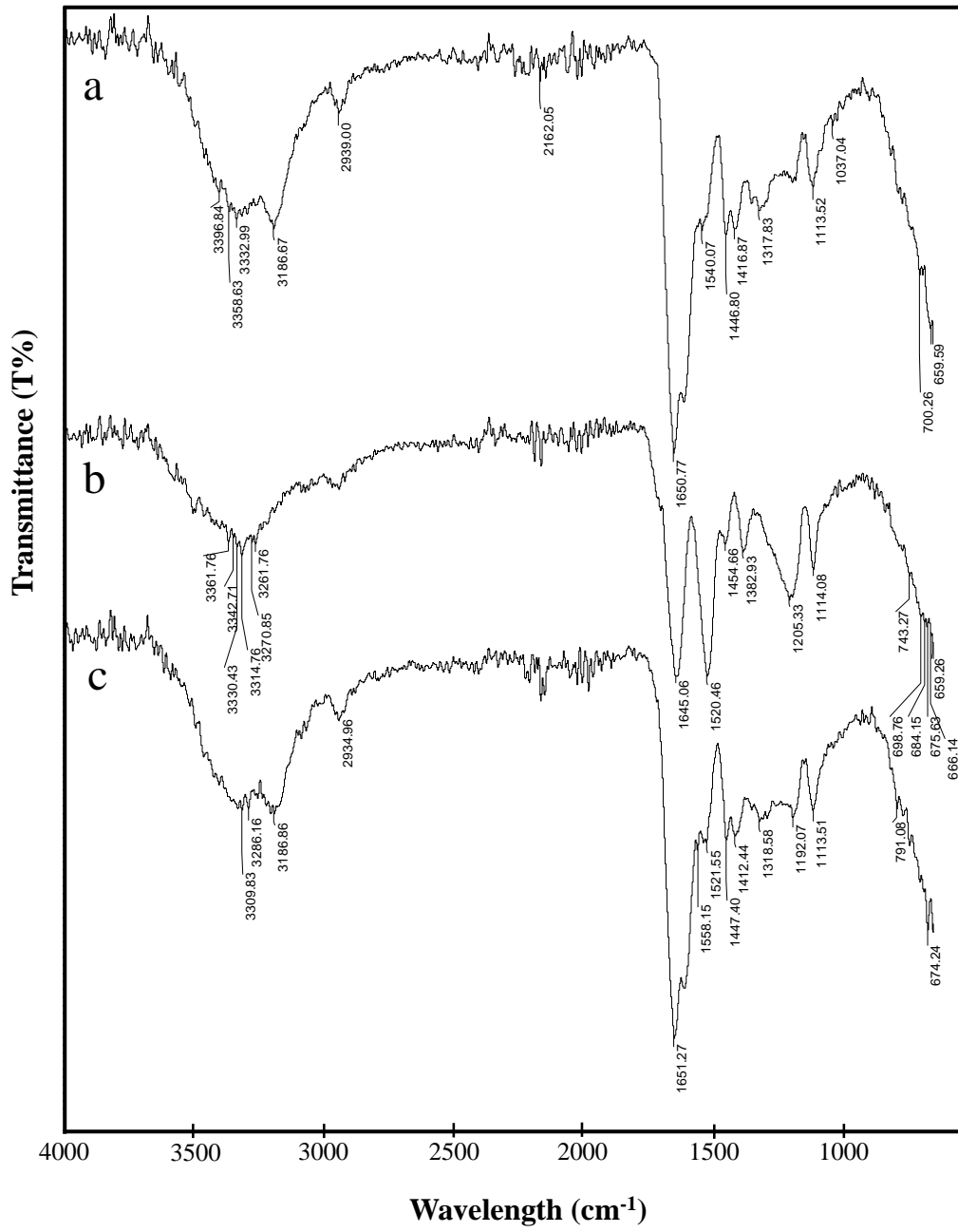
#### 2.4.5. Desorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları %80 krotonik asit içeren hidrojeller ile yürütülmüştür. Adsorpsiyon çözeltisi 200 ppm metilen mavisi, pH 9 tamponu ile toplam hacim 25 mL olarak erlende hazırlanmıştır. 24 saat süre ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan sonra hidrojeller alınmış ve 25 mL pH 2 KCl-HCl tamponu içine atılarak 1 saat süreyle 25°C’de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyondan sonra hidrojeller tekrar adsorpsiyon çözeltisine atılmış ve bu işlem 20 kere tekrar edilmiştir. Adsorplanan boya miktarları 665 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde ölçülerek belirlenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

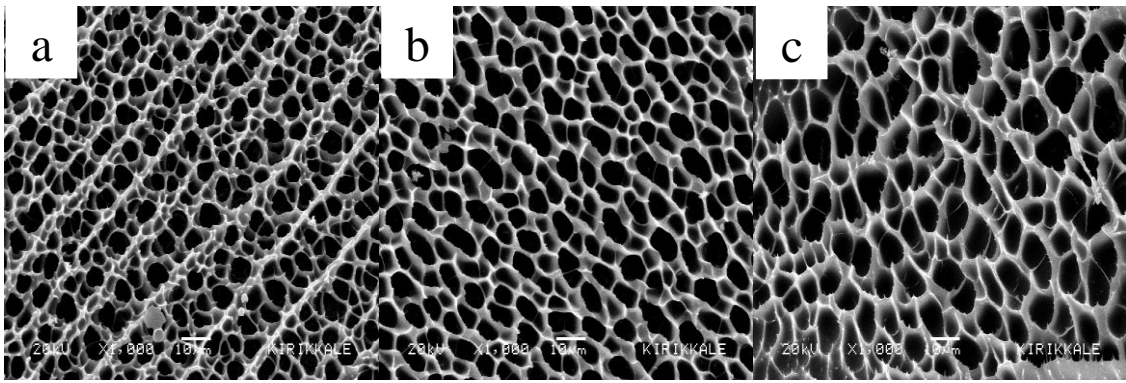
#### 3.1. Hidrojellerin Karakterizasyonu

Akrilamid ve akrilamid/krotonik asit hidrojellerinin yapısı FTIR ve SEM çalışmaları ile karakterize edilmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 3 ve 4’te verilmiştir. Şekil 3’te akrilamid, %80 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit ve krotonik asit hidrojellerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 3.a’da akrilamid hidrojellere ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1650 ve 1540  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler sırasıyla  $-\text{CONH}_2$  grubunun amid I ve amid II için C=O gerilme titreşim bantlarına, 1600  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikin N–H düzlem içi eğilme titreşimine ait olduğu, 1446, 1416 ve 1113  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantların ise sırasıyla amid II’nin N–H düzlem içi eğilme, C–N gerilme ve C–O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir [Aktaş Uygun, D., Uygun, M., Akgöl, S., & Denizli, A. (2015), Kaith, B. S., Jindal, R., Sharma, R. (2015), Sharma, K. Et al. (2013)]. Şekil 3.b’de krotonik asit hidrojellerinin spektrumunda 1645 ve 1520  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerin sırasıyla  $-\text{COOH}$  grubu üzerindeki simetrik ve asimetric C=O gerilme titreşim bantlarına karşılık geldiği düşünülmektedir [Wang, W. et al. (2015)]. Şekil 3.c’de %80 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit içeren hidrojeller de 1520  $\text{cm}^{-1}$ ’de akrilamid hidrojellerinin spektrumundan farklı olarak C=O asimetric gerilme titreşim bandının bulunması krotonik asit moleküllerinin yapıya girdiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.



**Şekil 3.** Hidrojellerin FTIR spektrumları (a: akrilamid hidrojeller; b: krotonik asit hidrojeller; c: %80 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit içeren hidrojeller)

Şekil 4.a, b ve c'de sırasıyla akrilamid, %20 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit ve %80 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit hidrojellerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde hidrojeller üzerinde iç içe geçmiş ağ yapılı, gözenekli kanalların olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca yapıya krotonik asit eklenmesi ve miktarının artmasıyla gözenek boyutlarında bir artış meydana geldiği gözlenmiştir [Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., & Peijs, T. (2008)].



Şekil 4. Hidrojellerin SEM görüntüleri (a: akrilamid hidrojel; b: %20 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit hidrojel; c: %80 krotonik asit içeren akrilamid/krotonik asit hidrojel)

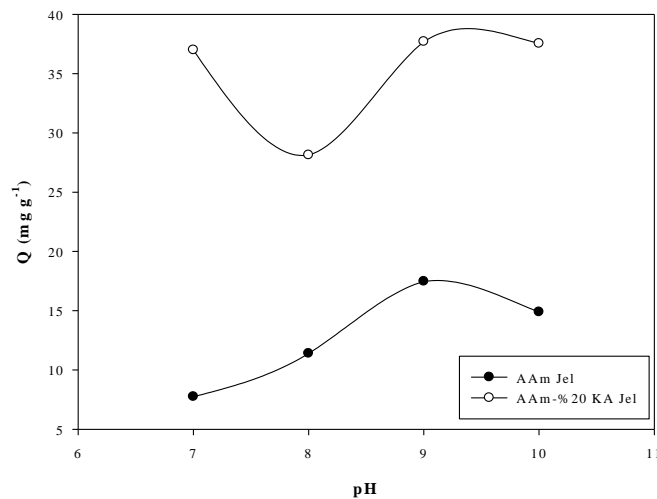
### 3.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, çözeltilerdeki boyanın kimyasını ve adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgeleri etkilemesi gibi sebeplerden dolayı pH en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle, adsorpsiyon kapasitesi yalnızca boyanın türüne değil ayrıca pH'ya bağlı olarak da değişmektedir [Aravindhan, R., Rao, J.R., & Nair, B.U. (2007), Çelekli, A. Yavuz atmaca, M., & Bozkurt, H. (2009), Kumar, K.V., & Porkodi, K. (2007)].

Şekil 5'te akrilamid ve akrilamid-krotonik asit (Molar olarak %20 krotonik asit içeren) hidrojellerine metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi gösterilmektedir. 200 ppm boya içerecek şekilde pH değerleri 7 ile 10 aralığında değiştirilerek 25°C'de 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda deneyler yürütülmüştür. Akrilamid hidrojelinde pH 9'da maksimum adsorpsiyon 17,42 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Buna karşılık akrilamid-krotonik asit hidrojel için maksimum q<sub>e</sub> değerine pH 9'da 37,69 mg g<sup>-1</sup> olarak ulaşılmıştır.

Akrilamid içeren hidrojelde adsorplanan boya miktarı krotonik asit içeren jellerle karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuştur. Bunun hidrojel yüzeyinde metilen mavisi ile elektrostatik etkileşimi sağlayabilecek negatif yüklü gruplar oluşmamasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

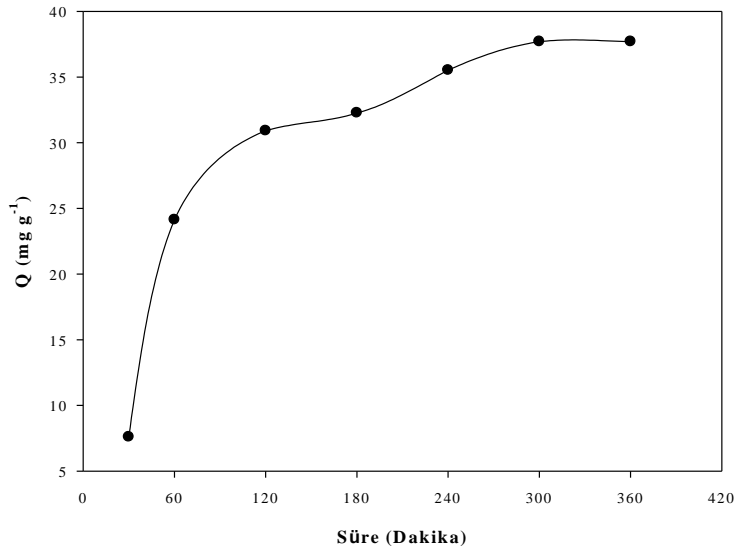
pH değerlerinin artması ile krotonik asit içeren hidrojel yüzeyinde negatif yüklü (karboksilat anyonundan dolayı) bölgeler meydana gelmektedir. Bu negatif yüklü kısımlar metilen mavisinin yüzeyindeki pozitif yüklü gruplar ile elektrostatik etkileşime girerek adsorpsiyonu meydana getirmektedirler. Böylece, daha yüksek pH değerlerinde yüksek q<sub>e</sub> değerleri elde edilmektedir [Jesus, A.M.D. et al. (2011)]. Benzer sonuçlar katyonik boyalar üzerine yapılan çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında da gözlenmiştir [Gupta, V.K., Suhas, A.I., & Saini, V.K. (2004), Rumping, H. Et al. (2009), Singh, K.P. et al. (2003)]. Gupta ve arkadaşları [Gupta, V.K., Suhas, A.I., & Saini, V.K. (2004)] kırmızı çamur üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Nötral pH'nın üzerinde kırmızı çamur negatif yükü yüklenmiştir ve pozitif yüklü metilen mavisi pH 8 ve 9'da yaklaşık %70 ile hemen hemen aynı adsorpsiyon değerine ulaşmıştır. Ayrıca boyanın maksimum absorbans dalga boyunun pH'dan etkilenip etkilenmediği UV-GB spektrofotometresi ölçümleri ile kontrol edilmiş ve etkilenmediği görülmüştür.



Şekil 5. Metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi

### 3.3. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

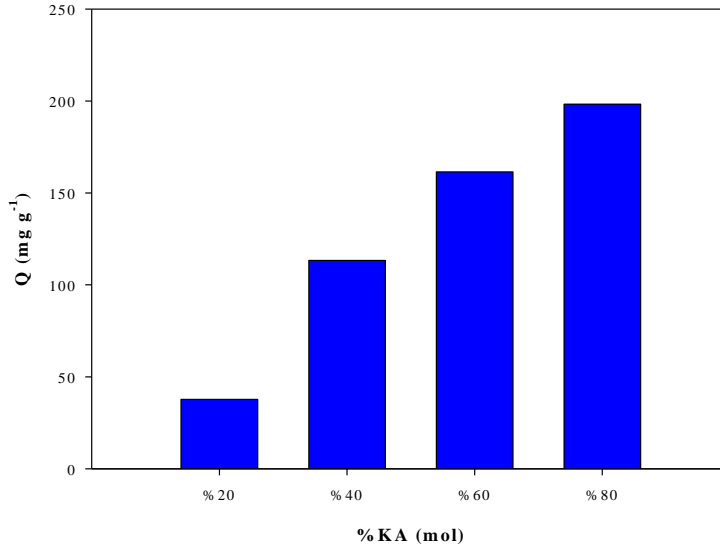
Çözeltinin pH'sı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir diğer önemli parametre de süredir. Deneyler 200 ppm boya içecek şekilde pH 9 tamponunda 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda ve 25 °C'de yürütülmüştür ve sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere 60 dakikalık ilk aşamada adsorpsiyon kapasitesinin çok hızlı bir şekilde arttığı kolayca gözlemlenebilir. Daha sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamaya başlamıştır ve yaklaşık 240-300 dakika aralığında hemen hemen denge haline ulaşmıştır. Sonuçlara bakıldığında adsorpsiyonun başlarında adsorban üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu için gerekli yüzeylerin boş olduğu bu sebeple adsorpsiyon hızının çok yüksek olduğu düşünülmüştür. Daha sonra adsorban yüzeyindeki boşlukların metilen mavisi ile dolması, moleküller arasında itici bir kuvvet oluşmasına ve adsorpsiyonun yavaşlamasına sebep olmaktadır. Benzer sonuçlar çeşitli çalışmalar da rapor edilmiştir [Fu, J. Et al. (2015), Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Lazaridis, N. K. (2014)]. Kyzas ve arkadaşlarının [Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Lazaridis, N. K. (2014)] rapor ettiğine göre; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon çalışmalarında 300 dakikaya kadar adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşmiş, 300 dakikadan sonra yavaşlamaya başlamış ve 1500. dakikada dengeye ulaşmıştır.



Şekil 6. Metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisi

### 3.4. Adsorpsiyon Üzerine Krotonik Asit Yüzdesinin Etkisi

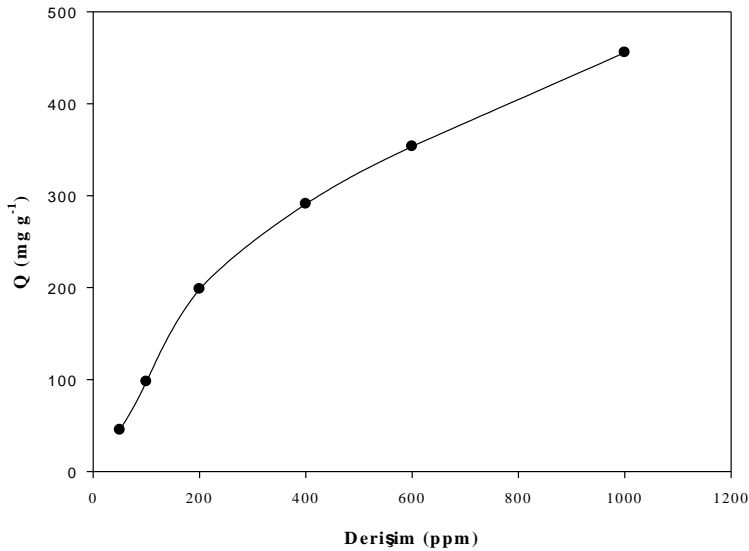
Krotonik asit hidrojellere molar oran olarak %20, 40, 60 ve 80 içecek şekilde eklenmiştir. 200 ppm boya içecek şekilde pH 9 tamponunda 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda 24 saat ve 25 °C deneyler yürütülmüştür ve sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere krotonik asit yüzdesinin artması ile adsorpsiyon belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu sonuca göre, hidrojellerde bulunan negatif yüklü karboksilat anyonlarının sayısının artması ile boya molekülleri ile olan elektrostatik etkileşim artmaktadır. Bu da adsorpsiyon değerlerini belirgin bir şekilde arttırmakta ve yapılan çalışmadan beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Benzer bulgular katyonik boyalar üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda da gösterilmiştir [Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., & Saraydın, D. (2002), Yiamsawas, D., Kangwansupamonkon, W., Chailapakul, O., & Kiatkamjornwong, S. (2007)]. Yiamsawas ve arkadaşlarının [Yiamsawas, D., Kangwansupamonkon, W., Chailapakul, O., & Kiatkamjornwong, S. (2007)] poly[akrilamid-ko-(krotonik asit)] üzerine basic blue 41'in adsorpsiyon çalışmalarında krotonik asit yüzdesinin %10'dan %30'a artması ile adsorpsiyon %50'lerden %65'lere kadar arttığı belirlenmiştir.



Şekil 7. Krotonik asit yüzdesinin adsorpsiyon üzerine etkisi

### 3.5. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

En yüksek adsorpsiyon değerlerine mol olarak %80 krotonik asit içeren hidrojellerde ulaşılmıştır. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda bu hidrojel kullanılacaktır. Hidrojellerin boya tutma kapasitelerine boya derişiminin etkisi 50-1000 ppm aralığında metilen mavisi ile pH 9'da 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda araştırılmış ve sonuçlar Şekil 8'de gösterilmiştir. Başlangıç boya derişiminin artmasıyla adsorpsiyon belirgin bir şekilde artmaktadır. Boya derişiminin artması ile adsorban hidrojeller ile boya molekülleri arasındaki etkileşim artacağından adsorpsiyon belirgin bir şekilde etkilenmektedir. Ayrıca boyanın derişiminin artması, sulu faz ile katı adsorban arasında boyanın kütle transfer direncini yenmesinde itici bir güç oluşturmaktadır. Benzer sonuçlar Yang ve arkadaşlarının poli(akrilikasit-ko-vinilpirolidon)/paligorskit hidrojelleri üzerine yaptıkları çalışmada gösterilmiştir. Metilen mavisi derişiminin 200 ppm'den 1300 ppm'e artırılması ile adsorpsiyon 971 mg/g'dan 1815 mg/g değerine kadar ulaşmıştır [Yang, C.-X. et al. (2015)].



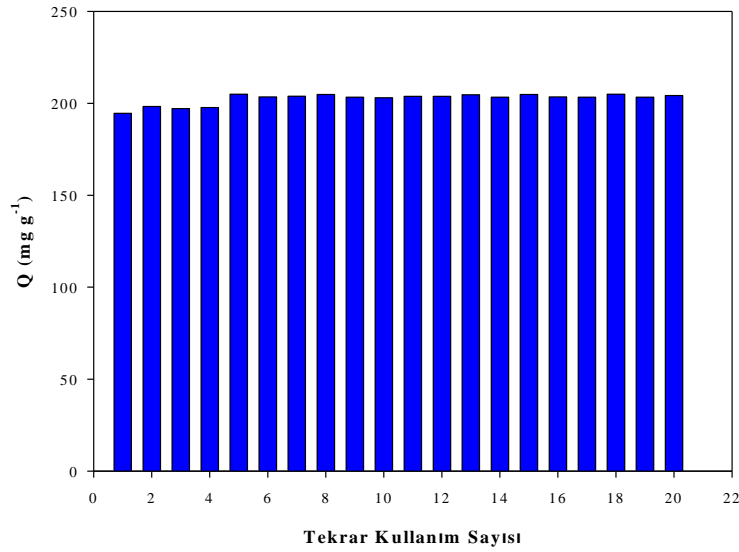
Şekil 8. Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

### 3.6. Desorpsiyon Çalışmaları

%80 krotonik asit içeren hidrojeller için 200 ppm başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Adsorpsiyondan sonra alınan hidrojeller pH 2 HCl-KCl tamponu içine atılarak 1 saat 100 rpm çalkalama hızında su banyosunda karıştırılmıştır. Desorbe olan hidrojeller alınarak tekrar adsorpsiyon ortamına eklenmiştir. Aynı şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon



deneyleri 20 kere tekrarlanmıştır ve sonuçlar Şekil 9’da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere 20 kere tekrar kullanım sonucunda hidrojenlerin adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir azalma gözlemlenmemiştir. Bu da akrilamid-krotonik asit hidrojenlerin katyonik boyaların adsorpsiyon çalışmalarında tekrar tekrar kullanılabilceğini göstermektedir.



Şekil 9. Tekrarlı kullanım sonrasında hidrojenlerin adsorpsiyon kapasiteleri

### 3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Deney sonuçları açıklamak için iki teorik izoterm modeli kullanılmıştır: Langmuir ve Freundlich izotermi. İzoterm sıklıkla adsorpsiyonu tarif etmek için kullanılmaktadır. Langmuir; adsorplanan türler arasında etkileşimin olmadığı, homojen bir yüzeye adsorpsiyonun tek tabakalı bir şekilde meydana geldiği kabul edilen homojenliğe dayanan bir izoterm modelidir. Zaten Langmuir modeli homojen adsorpsiyon için formüle edilmiştir. Freundlich izotermi ise genellikle heterojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi ile yakından ilişkilidir. Freundlich izoterminin bir kısıtlaması; çözeltideki çözünen maddenin derişimi ile adsorplanan maddenin miktarının orantılı olarak değişmemesidir [Arıca, M.Y., & Bayramoğlu, G. (2007)].

Langmuir eşitliği [Langmuir, I. (1918)];

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$$

Burada  $C_{eq}$  boyaların denge derişimi (ppm),  $q_{eq}$  (mg/g) birim adsorban başına adsorplanan boya miktarı,  $q_m$  maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve  $b$  (L/g) Langmuir sabitidir.

Freundlich eşitliği [Freundlich, H. (1906)];

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Burada  $K_F$  ve  $n$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir.

Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan değerler Tablo 2’de verilmiştir. Langmuir izotermi için  $q_m$  değeri metilen mavisi (MB) için deneysel verilerden hesaplanan 455,55 mg g<sup>-1</sup> değerine yakın bulunmuştur. Ayrıca korelasyon sabiti de (0,9808) çok yüksek bulunduğu için adsorpsiyon tek tabakalı ve homojen Langmuir izotermine uymaktadır. Freundlich izoterminde ise korelasyon sabiti 0,8880 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar bize adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen olduğunu dolayısıyla Langmuir modeline uygunluğunu göstermektedir [Fu, J. Et al. (2015), Sathishkumar, P., Arulkumar, M., Palvannan, T. (2012)].

**Tablo 2.** MB boyası için Langmuir ve Freundlich izoterminden hesaplanan değerler

Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
q <sub>m</sub>	B	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
529,10	8,14x10 <sup>-3</sup>	0,9808	16,078	1,8405	0,8880

#### 4. TARTIŞMA

Akrilamid/krotonik asit hidrojenleri N,N-metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı ve amonyum peroksidisülfat başlatıcısı ile basit bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojenler FTIR ve SEM çalışmaları ile karakterize edilmiştir. FTIR sonuçları krotonik asitin başarılı bir şekilde yapıya girdiğini göstermiştir. SEM sonuçları ise elde edilen hidrojenlerin iç içe geçmiş ağ yapısı meydana getirdiklerini kanıtlamıştır. Hidrojenler metilen mavisi boyasının gideriminde kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 9 ve süre olarak 300 dakika olarak belirlenmiştir. Krotonik asit yüzdesinin ve başlangıç boya derişiminin artırılması ile adsorpsiyon kapasitesinin belirgin bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorbe edilen hidrojenler pH 2 HCl-KCl tamponu içerisinde 1 saat gibi kısa bir sürede desorbe edilebilmiştir. Ayrıca 20 kere tekrar kullanımdan sonra bile adsorpsiyon kapasitesinin hemen hemen hiç değişmediği belirlenmiştir. Sonuçlar bize elde edilen akrilamid/krotonik asit hidrojenlerin endüstriyel atık sulardan özellikle metilen mavisi gibi katyonik türde boyaların gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

#### 5. KAYNAKLAR

- Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Sheikhan, L., & Goltz, D.M. (2011). Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier, *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 476–484.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40(3-4), 997–1026.
- Aktaş Uygun, D., Uygun, M., Akgöl, S., & Denizli, A. (2015). Reversible adsorption of catalase onto Fe<sup>3+</sup> chelated poly(AAm-GMA)-IDA cryogels. *Materials Science and Engineering C*, 50, 379–385.
- Aravindhan, R., Rao, J.R., & Nair, B.U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 68–76.
- Arıca, M.Y., & Bayramoğlu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinussajor-caju*, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 499–507.
- Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., & Peijs, T. (2008). Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 101–113.
- Çelekli, A. Yavuz atmaca, M., & Bozkurt, H. (2009). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*, *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 139–145.
- Çelekli, A., İlgün, G., & Bozkurt, H. (2012). Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Characontraria*, *Chemical Engineering Journal*, 191, 228-235.
- Dizge, N., Aydiner, C., Demirbaş, E., Koby, M., & Kara, S. (2008). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 737–746.
- Dulman, V., & Cucu-Man, S.M. (2009). Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457–1464.
- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution, *Phys. Chem. Soc*, 40, 1361–1368.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., & Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 259, 53–61.
- Guo, R., & Wilson, L.D. (2012). Synthetically engineered chitosan-based materials and their sorption properties with methylene blue in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 388, 225–234

- Gupta, V.K., Suhas, A.I., & Saini, V.K. (2004). Removal of rhodamine B, fastgreen, and methylene blue from waste water using red mud, an aluminum industry waste, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(7), 1740–1747.
- Hsu, T.-C. (2008). Adsorption of an acid dye onto coal fly ash, *Fuel*, 87, 3040–3045.
- Jesus, A.M.D., Romão, L.P.C., Araújo, B.R., Costa, A.S., & Marques, J.J. (2011). Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. *Desalination*, 274(1), 13–21.
- Kaith, B. S., Jindal, R., & Sharma, R. (2015). Synthesis of a Gum rosin alcohol-poly(acrylamide) based adsorbent and its application in removal of malachite green dye from waste water. *RSC Advances*, 5(54), 43092–43104.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., & Saraydın, D.(2002). Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically cross linked super absorbent acrylamide/maleic acid hydrogels, *European Polymer Journal*, 38(11), 2133–2141.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A.E.A., & Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1), 210–232.
- Kumar, K.V., & Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalumnotatum*, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 214–226.
- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Lazaridis, N. K. (2014). Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 166–173.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1368.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenco, N., Pinheiro, H.M., & Delee, W. (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(11), 1009–1018.
- Radha, K.V., Regupathi, A., Arunagiri, T., & Murugesan, T. (2005). Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics. *Process Biochemistry*, 40(10), 3337–3345.
- 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.
- Runping, H., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145, 496–504.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., & Idris A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280(1), 1–13.
- Sathishkumar, P., Arulkumar, M., & Palvannan, T. (2012). Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), *Journal of Cleaner Production*, 22, 67–75.
- Sharma, K., Kaith, B. S., Kumar, V., Kumar, V., Som, S., Kalia, S., & Swart, H. C. (2013). Synthesis and properties of poly(acrylamide-aniline)-grafted gum ghatti based nanospikes, *RSC Advances*, 3(48), 25830–25839.
- Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G.S., & Gosh, D. (2003). Color removal from waste water using low-cost activated carbon derived from agricultural waste materia, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1965–1976.
- Slokar, Y.M., & Le Marechal, A.M. (1997). Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335–356.
- Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye waste waters by biosorbents: a review, *J. Environ. Manage*, 91(10), 1915–1929.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.S. (2008). Biosorption of CI Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of Brown sea weed *Laminaria* sp, *Dyes and Pigments*, 76(3), 726–732.
- Wang, W., Ding, Z., Cai, M., Jian, H., Zeng, Z., Li, F., & Liu, J.P. (2015). Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, *Applied Surface Science*, 346, 348–353
- Won, S.W., Choi, S.B., Chung, B.W., Park, D., Park, J.M., & Yun, Y.-S. (2004). Biosorptive Decolorization of Reactive Orange 16 Using the Waste Biomass of *Corynebacterium glutamicum*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7865–7869.

Yang, C.-X., Lei, L., Zhou, P.-X., Zhang, Z., & Lei, Z.-Q. (2015). Preparation and characterization of poly(AA co PVP)/PGS composite and its application for methylene blue adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 443, 97–104.

Yiamsawas, D., Kangwansupamonkon, W., Chailapakul, O., & Kiatkamjornwong, S. (2007). Synthesis and swelling properties of poly[acrylamide-co-(crotonicacid)] super absorbents, *Reactive & Functional Polymers*, 67(10), 865–882.

Zollinger, H. 1987. *Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*. In: *Color Chemistry*. New York, USA: VCH Publishers, pp. 92-100.