



METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN SENTETİK ATIKSULARDAN Cu-Alg HİDROJEL BONCUKLAR KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

Lalehan AKYÜZ^{1*}, Gamze SÖNMEZ²

¹ Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Aksaray, Türkiye

² Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

Anahtar Kelimeler Öz

*Adsorpsiyon İzotermi,
Adsorpsiyon Kinetiği,
Hidrojel Boncuk,
Metilen Mavisı,
Sodyum Aljinat.*

Son zamanlarda su kirliliğinde meydana gelen artış, artan çevresel endişeleri de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle kirlleticilerin sulardan uzaklaştırılması hem çevresel hem de insan sağlığı açısından gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması için uygulaması kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olan adsorpsiyon prosesi yoğun olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak adsorbanların tasarımı ve geliştirilmesi ise araştırmacılar arasında büyük ilgi görmektedir. Bu adsorbanlardan biri de aljinat bazlı hidrojel boncuklardır. Bu çalışmada bakır (II) iyonları ile çapraz bağlanarak elde edilen aljinat hidrojel boncuklar metilen mavisinin sudan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Sodyum aljinat ile bakır (II) iyonları çapraz bağlanarak Cu-Alg adı verilen aljinat hidrojel boncuklar sentezlenmiş ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Cu-Alg adsorban olarak kullanılarak kesikli adsorpsiyon prosesi ile metilen mavisinin sudan uzaklaştırılmasına adsorban dozu, pH, sıcaklık, temas süresi ve boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Denemeler sonucunda 0,1 g/50 mL adsorban dozu, 12 pH seviyesi, 30°C sıcaklık, 120 dakika temas süresi ve 10 mg/L metilen mavisı konsantrasyonu optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, maksimum metilen mavisı giderimi %90,07 olmuştur. Ek olarak, çeşitli kinetik izoterm modelleri kullanılarak Cu-Alg hidrojel boncuklar üzerine metilen mavisı adsorpsiyonunun kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon yoluyla gerçekleştiği gösterilmiştir. Termodinamik analiz ile adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve spontan bir yapı sergilediği ortaya konulmuştur.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYESTUFF FROM SYNTHETIC WASTEWATER USING Cu-Alg HYDROGEL BEADS

Keywords

*Adsorption Isotherm,
Adsorption Kinetics,
Hydrogel Beads,
Methylene Blue,
Sodium Alginate.*

Abstract

The recent increase in water pollution brings with it increasing environmental concerns. For this reason, the removal of pollutants from water is becoming increasingly important in terms of both environmental and human health. Adsorption process, which is an easy and low-cost method for the removal of pollutants from water, is used extensively. The design and development of adsorbents to be used in the adsorption process is of great interest among researchers. One of these adsorbents is alginate-based hydrogel beads. In this study, alginate hydrogel beads obtained by crosslinking with copper (II) ions were used for the removal of methylene blue from water. Alginate hydrogel beads called Cu-Alg were synthesized by crosslinking sodium alginate with copper (II) ions and characterized by FTIR. The effect of adsorbent dose, pH, temperature, contact time and dye concentration on the removal of methylene blue from water by batch adsorption process using Cu-Alg as adsorbent was investigated. As a result of the experiments, 0.1 g/50mL adsorbent dose, 12 pH level, 30°C temperature, 120 minutes contact time and 10 mg/L methylene blue concentration were determined as optimum conditions. Under these conditions, the maximum methylene blue removal was 90.07 %. In addition, it was shown that methylene blue adsorption on Cu-Alg hydrogel beads occurs via chemisorption and physisorption using various kinetic isotherm models. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process was exothermic and spontaneous.

Alıntı / Cite

Akyüz, L., Sönmez, G., (2024). Metilen Mavisı Boyar Maddesinin Sentetik Atıksulardan Cu-Alg Hidrojel Boncuklar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 12(4), 765-778.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

L. Akyüz, 0000-0001-8548-3037
G. Sönmez, 0000-0003-3597-1942

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	3.10.2024
Revizyon Tarihi / Revision Date	27.10.2024
Kabul Tarihi / Accepted Date	4.11.2024
Yayın Tarihi / Published Date	25.12.2024

* İlgili yazar / Corresponding author: lalehanakyuz@aksaray.edu.tr, +90-382-288-2205

REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM SYNTHETIC WASTEWATER USING CU-ALG HYDROGEL BEADS

Lalehan AKYÜZ^{1†}, Gamze SÖNMEZ²

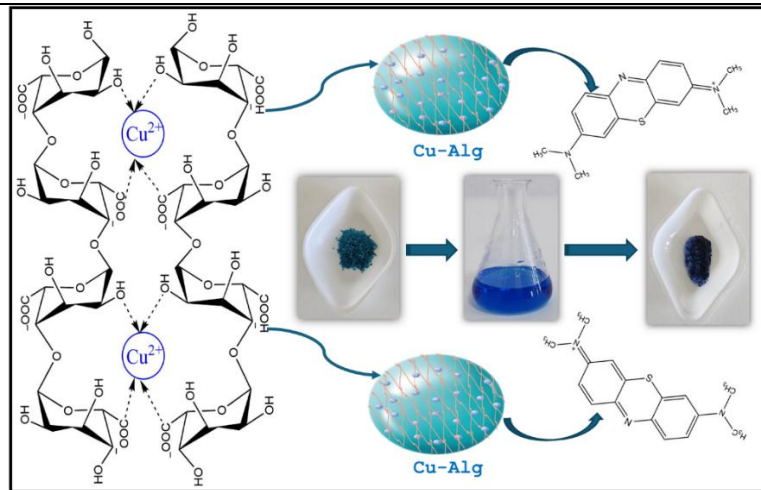
¹Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Aksaray, Türkiye

²Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

Highlights

- Cu-Alg hydrogel beads were synthesized and used as a new adsorbent for methylene blue removal.
- Removal efficiency above 90% was obtained for Cu-Alg.
- The removal kinetics of methylene blue with Cu-Alg was determined as a pseudo-second order model.
- Cu-Alg can be used as a cost-effective adsorbent instead of expensive commercial adsorbents.

Graphical Abstract



Şekil./Figure. Cu-Alg Hidrojel Boncukların Sentezi Ve Sentetik Atık Sudan Metilen Mavisinin Uzaklaştırılması (Synthesis Of Cu-Alg Hydrogel Beads And Removal Of Methylene Blue From Synthetic Water)

Purpose and Scope

In this study, Cu-Alginate microspheres were synthesized using copper (II) ions and sodium alginate and used for methylene blue removal. The effects of pH, adsorbent dose, dye concentration, and temperature on methylene blue removal and adsorption capacity were investigated.

Design/methodology/approach

Kinetic and isotherm models were run under ideal conditions determined from the batch adsorption experiment. The experimental data were assessed using a variety of adsorption kinetic models, including the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion kinetic models. The process was described using common adsorption isotherm models such as Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich. Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°), and Gibbs free energy (ΔG°) were calculated.

Findings

As a result of the analysis, the optimum adsorption conditions were determined as 0.1 g/50 mL adsorbent dose, 12 pH level, 30 °C temperature, 120 minutes contact time and 10 mg/L methylene blue concentration. Under these conditions, the maximum removal efficiency was 90.07% and the adsorption capacity was determined as 4.5 mg/g. The best fitted kinetic model and isotherm model were found to be the pseudo-second order kinetic model and Temkin model, respectively. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process exhibited an exothermic and spontaneous nature.

Originality

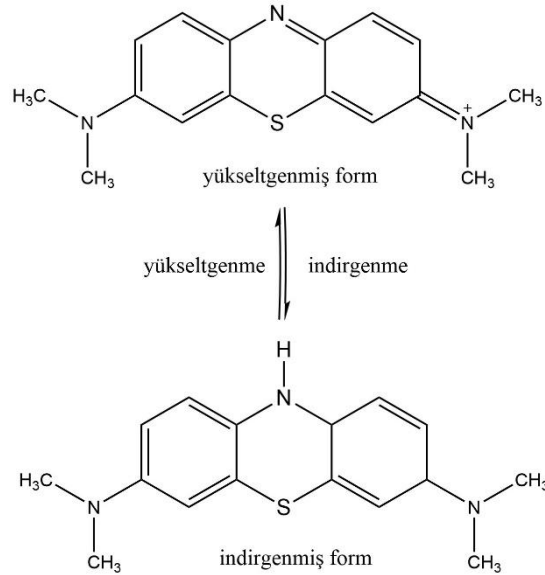
This study presents the adsorption of methylene blue on hydrogel beads as an economically adsorbent. Cu-Alg hydrogel beads have become a new perspective on the development of materials in terms of the wastewater treatment.

[†] Corresponding author: lalehanakyuz@aksaray.edu.tr, +90-382-288-2205

1. Giriş (Introduction)

Petrol kontaminasyonları, sentetik organik boyalar ve biyolojik kirleticilerin neden olduğu su kirliliği, son yıllardaki hızlı endüstriyel gelişme nedeniyle giderek daha ciddi bir hal almaktadır (Zhang vd., 2021a). Sentetik organik boyalar özellikle tekstil, baskı, plastik, kozmetik, polimerler ve tabaklama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmakta ve önemli miktarda atık su ortaya çıkarmaktadır. Organik boyaların çoğu biyolojik olarak parçalanamayan, teratojenik, sitotoksik ve kanserojen olup insan sağlığını ve deniz yaşamını tehdit etmektedir (Alhussain vd., 2024; Pamukoglu vd., 2024). Bu nedenle, boya atıklarının etkili bir şekilde arıtılması en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir ve bu bileşikler atık sulardan uzaklaştırmak için kimyasal, biyolojik ve fiziksel olmak üzere çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Jiang vd., 2023; Miraboutalebi vd., 2017). Bu teknikler arasında pıhtılaşma, fotokatalitik bozunma, iyon değişimi, membran filtreleme, ileri oksidasyon süreçleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler bulunmaktadır. Adsorpsiyon, kullanım kolaylığı, uygun maliyeti ve çevreye zarar vermemesi nedeniyle su arıtımı için en iyi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Umesh vd., 2024).

Metilen mavisi, suda yüksek oranda çözünen, primer tiyazin yapıya sahip aromatik heterosiklik bir boyadır. Bir amino otokrom birimine sahip polimetinin boya sınıfına girer ve katyonik bir bileşiktir. Bir redoks indikatörü olan metilen mavisi, oksitlenmiş durumda karakteristik koyu mavi bir renge sahiptir ve indirgenmiş formda renksizdir. Her iki formun yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Metilen mavisinin rengi kromofor ve oksokrom gruplarına bağlıdır. Kromofor grubu, merkezi aromatik heterohalka üzerindeki N-S konjuge sistemi iken, oksokrom grubu benzen halkası üzerinde serbest elektron çiftlerine sahip N içeren gruplardır (Khan vd., 2022). Metilen mavisi, methemoglobinemi, idrar yolu enfeksiyonları, plak sedef hastalığı, tiroid cerrahisi, kanser kemoterapisi ve ensefalopati gibi durumları tedavi eden çok çeşitli ilaçlarda klinik olarak kullanılmasına rağmen belli bir konsantrasyonun üzerinde önemli toksik etkilere sahiptir ve insan sağlığına zararlıdır (Cheng vd., 2020). Metilen mavisi solunum sıkıntısı, karın rahatsızlıkları, körlük, sindirim ve zihinsel bozukluklar gibi çeşitli risklere neden olmaktadır. Ayrıca bulantı, ishal, kusma, siyanoz, şok, gastrit, sarılık, doku nekrozu ve kalp atış hızında artışa neden olarak dokularda erken hücre ölümüne ve cilt/göz tahrişlerine yol açmaktadır (Khan vd., 2022). Tekstil endüstrileri genellikle doğal su kaynaklarına yüksek konsantrasyonda metilen mavisi saldığında, insan sağlığı için ciddi bir tehdide ve çevre üzerinde yıkıcı etkilere neden olabilir (Contreras vd., 2019; Yoldaş vd., 2022). Bu nedenle, metilen mavisini atık sudan uzaklaştırmak ve çevreyi yenilemek için etkili ve düşük maliyetli malzemeler geliştirmek özellikle önemlidir.



Şekil 1. Metilen Mavisinin İndirgeniş ve Yükseltgenmiş Formlarını İçeren Kimyasal Yapısı (Chemical Structure of Methylene Blue Including Reduced and Oxidized Forms)

Son zamanlarda, hidrojel kompozitlerin çevresel uygulamalarında önemli bir artış olmuştur (Thakur vd., 2018). Hidrojeller, genellikle sentetik veya doğal polimerlerden (kolajen, jelatin, nişasta, aljinat vb.) elde edilen ve büyük miktarda su absorpsiyon kapasitesine sahip olan üç boyutlu polimerik ağlardır (Zhao vd., 2013). Hidrojel bazlı kompozitler, yüksek absorpsiyon, gözeneklilik, yüksek dayanıklılık ve fotostabilite gibi işlevsel özelliklere sahiptir. Çok sayıda hidrojel arasında, sodyum aljinat bazlı hidrojeller, kendi içlerindeki fizikokimyasal yapıları nedeniyle birçok uygulama alanı bulmuştur (Thakur vd., 2018). Aljinat bazlı hidrojeller, kahverengi alglerden elde edilen ve suda çözünen bir biyopolimer olan sodyum aljinatın, iki değerlikli katyonlar varlığında polimer zincirlerinin çapraz bağlanması sonucu elde edilmektedir. Farklı katyonlar aljinat için farklı afinite göstermekte ve bağlanma yeteneği $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ şeklinde sıralanmaktadır (Russo vd., 2007).

Küre şeklinde elde edilen bu aljinat hidrojenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çapraz bağlama yoğunluğuna, çapraz bağlama türüne ve moleküler ağırlığa bağlıdır. Elde edilen bu hidrojenler aljinat mikro boncuklar veya aljinat mikroküreler olarak adlandırılmaktadır (Eghbalifam vd., 2015). Çapraz bağlanma sürecinde, çözelti konsantrasyonu, pH değeri ve metal iyonu yoğunluğu aljinat hidrojenlerin stabilitesini, mekanik gücünü, şeklini ve yapısını etkilemektedir (Chan vd., 2002).

Aljinat boncuklar, ağır metaller, boyalar, organik/inorganik kirleticiler gibi çeşitli su kirleticilerini uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmıştır (Thakur, 2021). Bu çalışmada ise bakır (II) iyonları kullanılarak Cu-Aljinat mikroküreler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. Metilen mavisi giderimine pH, adsorban dozu, boya konsantrasyonu, sıcaklığın etkisi araştırılarak adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi açıklanarak, termodinamik sabitleri hesaplanmış ve olası adsorpsiyon mekanizmasının üzerinde durulmuştur.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Deneylerde kullanılan bakır (II) nitrat trihidrat (%99), sodyum aljinat, etanol ve metilen mavisi, Sigma-Aldrich'ten satın alınmış ve satın alındığı şekilde, kullanılmadan önce herhangi bir ek saflaştırma işleminden geçirilmemiştir. Boya stok çözeltisinin hazırlanmasında Merck firmasından temin edilen metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3ClS$, MA = 319,86 g/mol) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında ise 0,1 M H_2SO_4 (%95) ve 0,1 M NaOH (%97) kullanılmıştır. Çalışma boyunca tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2. Cu-Alg Hidrojel Boncukların Hazırlanması (Preparation of Cu-Alg Hydrogel Beads)

Aljinat hidrojel boncuklar, Bahsis vd. (Bahsis vd., 2020) tarafından rapor edilen yöntemde küçük değişiklikler yapılarak sentezlenmiştir. Homojen bir sodyum aljinat çözelti elde etmek için, 1 g sodyum aljinat 100 mL saf su içinde 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bir jel hazırlanmıştır. Ardından, sodyum aljinat çözeltisi 25 °C'de yavaş karıştırma altında %1'lik $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ çözeltisine 15 mL/h akış hızı olacak şekilde damla damla eklenerek Cu-Aljinat (Cu-Alg) hidrojel boncuklar elde edilmiştir. Elde edilen hidrojel boncuklar çapraz bağlanmanın tamamlanması için 24 saat boyunca çözüldü kalmıştır. Olgunlaşma süresinin ardından boncuklar fazla Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için deiyonize su ve etil alkol ile birkaç kez yıkanmıştır. Boncuklar daha sonra 80°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen boncuklar FT-IR analizi ile karakterize edilmiştir.

2.3. Kesikli Adsorpsiyon Süreci (Batch Adsorption Process)

Adsorpsiyon çalışmaları Cu-Alg'ın adsorpsiyon denge koşullarını belirlemek ve metilen mavisinin giderim performansını araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında metilen mavisi için 0,05-10 mg/L aralığında değişen derişimlerde kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çalışmanın tamamında giriş ve çıkış boya derişimleri Shimadzu UV-1280 marka spektrofotometre ile metilen mavisi için belirlenen maksimum absorban dalga boyu olan 664 nm'de ölçülmüştür. Metilen mavisinin Cu-Alg üzerindeki adsorpsiyonun değerlendirilmesi için pH, adsorban dozu, sıcaklık, giriş konsantrasyonu ve temas süresi gibi prosesin işleyişinde önemli olan parametreler araştırılmıştır. Tüm detaylı çalışma koşulları Tablo 1'de özetlenmiştir. Kesikli modda gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon çalışmalarında, erlenmayer içerisine 50 mL hacmindeki boya çözeltileri ve adsorban eklendikten sonra, ZHICHENG (ZHWHY-200B) model termo çalkalayıcıda 150 rpm hızla homojen bir şekilde karıştırma yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin tamamlanmasının ardından Cu-Alg'ın boya çözeltisinden tam olarak ayrılması için tüm numuneler 10 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edilmiş ve UV spektrofotometrede absorbanları ölçülerek boya derişimleri belirlenmiştir.

Tablo 1. Adsorpsiyon Prosesinde İncelenen Parametreler İçin Çalışma Koşulları (Operating Conditions For The Parameters Studied In The Adsorption Process)

İncelenen Parametreler	pH	Adsorban Dozu (g/50 mL)	Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	Temas Süresi (dak.)	Sıcaklık (°C)
pH	4-6-8-10-12	0,1	10	120	30
Adsorban Dozu	12	0,025-0,05-0,1-0,2-0,4	10	120	30
Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu	12	0,1	5-10-20-40-50	120	30
Temas Süresi	12	0,1	10	0-240	30
Sıcaklık	12	0,1	10	120	20-30-40-50

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (mg/g) eşitlik (1) ve metilen mavisi giderim verimi (%) ise eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Giderim verimi}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Burada; C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla giriş ve çıkış metilen mavisi konsantrasyonları, V (L) çözeltinin hacmi ve m (g) Cu-Alg kütlelerini ifade etmektedir.

2.4. Kinetik, İzoterm ve Termodinamik Model Çalışmaları (Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Model Studies)

Adsorbent malzemenin davranışını ve metilen mavisi ile etkileşim mekanizmasını öğrenmek amacıyla elde edilen deneysel veriler doğrultusunda, farklı kinetik ve izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Kinetik çalışmalarında Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, İntrapartikül Difüzyon ve Elovich kinetik modelleri, izoterm çalışmalarında ise Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleri kullanılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklık koşullarında çalışılan adsorpsiyon prosesi için entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve serbest enerji değişimi (ΔG°) gibi termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Kinetik, izoterm ve termodinamik değerlendirmelerinde kullanılan tüm eşitlikler Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Kinetik Ve İzoterm Modellerinde Kullanılan Eşitlikler (Equations Used In Kinetic And Isotherm Models)

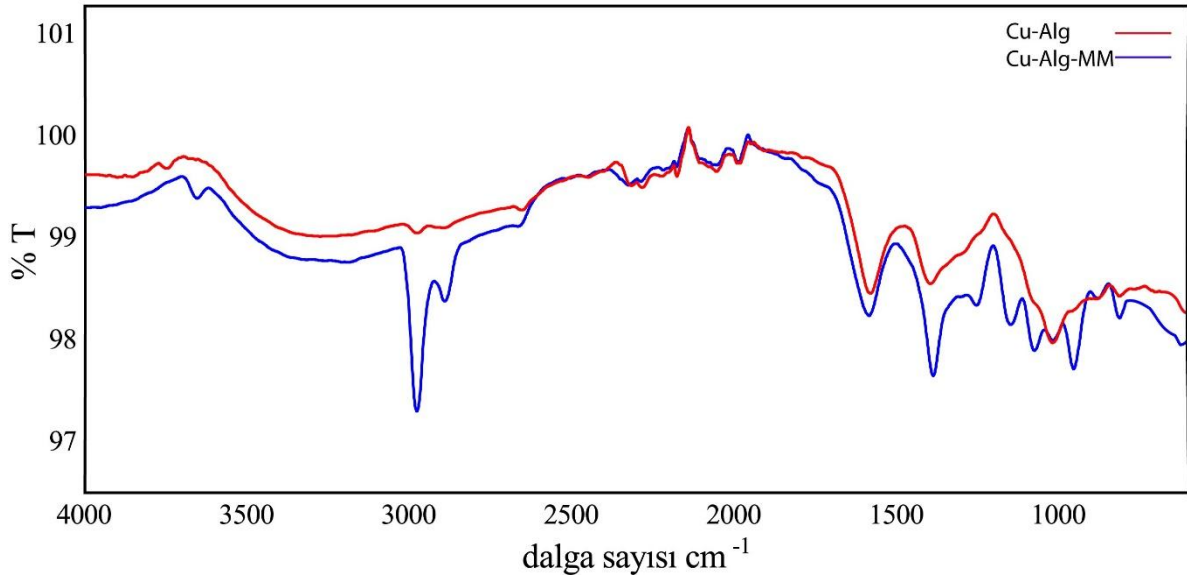
Kinetik Modeller	Eşitlikler	Kaynak	Parametreler
Yalancı Birinci Derece	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	(Ali vd., 2022)	q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹) q_t : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)
Yalancı İkinci Derece	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(Ali vd., 2022; Li vd., 2019)	k_1 : Yalancı birinci derece kinetik sabiti (min ⁻¹) k_2 : Yalancı ikinci derece kinetik sabiti (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t)$	(Eltaweil vd., 2021)	t : Temas süresi (min)
İntrapartikül Difüzyon	$q_t = k_{id} t^{0.5} + c$	(Kaur vd., 2021)	α : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g ⁻¹ min ⁻¹) β : Yüzey kaplama sabiti (g mg ⁻¹) k_d : İntrapartikül Difüzyon sabiti
İzoterm Modeller	Eşitlikler		C_e : Adsorbat konsantrasyonu (mg L ⁻¹) q_e : Adsorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹) q_m : The maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	(Ali vd., 2022)	K_L , K_T : Langmuir ve Temkin sabitleri (L mg ⁻¹)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	(Li vd., 2019)	K_F : Freundlich sabiti (mg g ⁻¹)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	(Eltaweil vd., 2021)	b_T : Temkin sabiti (J mol ⁻¹)
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR}(\mathcal{E}^2)$	(Gunay Gurer vd., 2021)	n : Heterojenite faktörü, R : Gaz sabiti (J/mol.K) T : Sıcaklık (K) K_{DR} : Spesifik D-R sabiti, \mathcal{E} : Polanyi potansiyeli
Termodinamik	$K_D = \frac{q_e}{C_e}$ $\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$ $\Delta G = -RT \ln K_D$	(Eltaweil vd., 2021; Veerakumar vd., 2019)	ΔH : Adsorpsiyon entalpisi (kJ·mol ⁻¹) ΔS : Entropi (J·mol ⁻¹ K ⁻¹) ΔG : Gibbs serbest enerjisi (kJ·mol ⁻¹) K_D : Adsorpsiyon afinitesi

3. Sonuçlar Ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Aljinat polimerinin bakır(II) iyonlarıyla başarılı bir şekilde çapraz bağlandığını doğrulamak ve metilen mavisi adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen değişimi belirlemek için Cu-Alg hidrojel boncukların metilen mavisi adsorpsiyonundan önce ve sonra FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Cu-Alg ve Cu-Alg-MM (Cu-Alg-metilen mavisi) ye ait FT-IR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Cu-Alg hidrojel boncukların adsorpsiyondan önce FT-IR spektrumunda, karakteristik olarak sırasıyla O-H asimetric gerilme titreşimleri, alifatik C-H gerilme titreşimleri, asimetric ve simetric -COO⁻ gerilme titreşimleri ve simetric C-O-C gerilme titreşimlerine karşılık gelen 3400, 2980, 1582, 1403 ve 1021 cm⁻¹ civarında pik gözlenmiştir. Cu-Alg hidrojel boncukların FT-IR spektrumu Cu²⁺ bazlı aljinat boncuklar için tipik sonuçlar sergilemektedir (Lee vd., 2020). Metilen mavisi adsorpsiyonundan sonra yaklaşık 2980 cm⁻¹ civarında gözlenen asimetric C-H gerilme titreşimlerine ait pik metilen mavisinin aromatik yapısı ve N atomuna bağlı metil gruplarının etkisi ile daha şiddetli bir şekilde gözlenmiştir. 1403 cm⁻¹ de gözlenen pik metilen mavisi molekülleri ile aljinat hidrojel boncuklar arasındaki etkileşim nedeniyle daha düşük dalga sayısına (1392

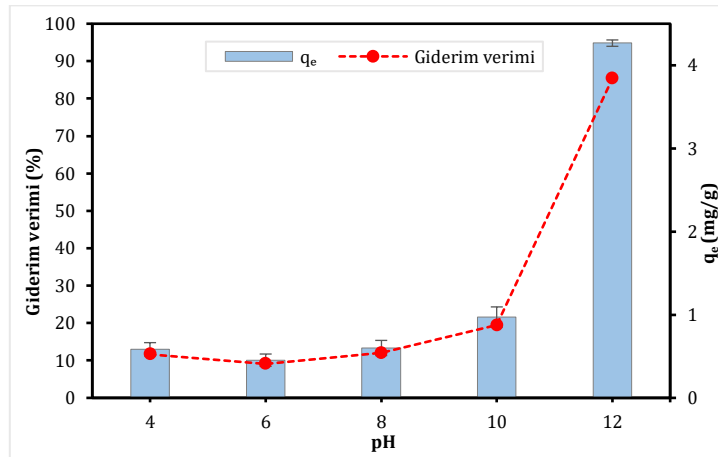
cm^{-1}) kaymıştır (Sonmez and Akyuz, 2024). Ayrıca metilen mavisinin 1300 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C-N gerilme piki adsorpsiyondan sonra Cu-Alg' in spektrumunda kaydedilmiştir. Bu sonuç metilen mavisi adsorpsiyonunun olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 2. Metilen Mavisi Adsorpsiyonundan Önce Ve Sonra Cu-Alg Hidrojel Boncukların FT-IR Spektrumları (FT-IR Spectra Of Cu-Alg Hydrogel Beads Before And After Methylene Blue Adsorption)

3.2. pH Etkisi (Effect of pH)

Adsorpsiyon süreci, çözeltinin pH'ındaki değişiklikten büyük ölçüde etkilenir. Çözelti pH'ının etkisi genellikle reaksiyon karışımında bulunan iyonlara ve adsorpsiyon yüzeyiyle elektrostatik etkileşimlere bağlıdır. Ayrıca adsorbanların yüzeye bağlanma yerlerini etkiler (Mouni vd., 2018; Mousavi vd., 2023). Bu çalışmada, metilen mavisinin Cu-Alg üzerindeki adsorpsiyonu pH 4, 6, 8, 10 ve 12 değerlerinde incelenmiştir. Şekil 3'de, metilen mavisinin çeşitli pH seviyelerindeki giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



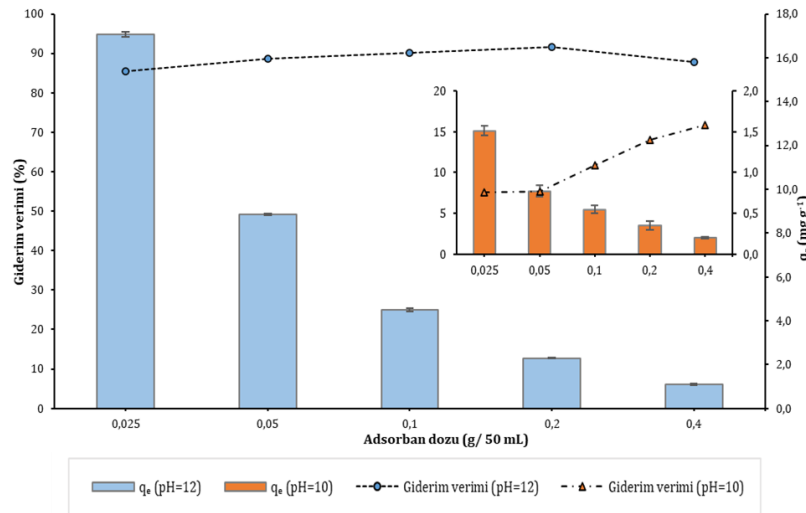
Şekil 3. Adsorpsiyon Kapasitesi Ve Giderim Verimi Üzerine Ph'ın Etkisi (Effect Of Ph On Adsorption Capacity And Removal Efficiency)

pH değerinin 4'den 10'a kadar ki artışının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmadığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte pH 10'dan 12'ye yükseltildiğinde sırasıyla q_e değerinin 0.97 mg/g 'dan 4.27 mg/g 'a, giderim veriminin ise % 19,44'den % 85,33'e ulaştığı görülmektedir. Metilen mavisi için farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda yüksek pH değerlerinde giderim veriminin ve q_e değerinin bu çalışmaya paralel bir şekilde artış gösterdiği gözlemlenmiştir (Kavci vd., 2023; Miraboutalebi vd., 2017; Mouni vd., 2018; Pawar vd., 2018; Yang vd., 2011). Bu durumun Cu-Alg ile metilen mavisi arasındaki elektrostatik etkileşimin artışından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü metilen mavisi gibi katyonik boyalar suda çözündüğü zaman çözeltide pozitif yüklü iyonların bulunmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla yüzey yükü pozitif olan adsorbanlar ile metilen mavisinin etkileşimi daha düşük olmaktadır. Ancak boya çözeltisinin pH'nın artırılmasıyla adsorban yüzeyinde negatif yük yoğunluğu artmakta ve metilen mavisinin pozitif yükünden dolayı adsorban ve boya arasındaki elektrostatik çekim artmaktadır (Vadivelan and Kumar, 2005). pH'nın artmasıyla birlikte, Cu-Alg

yapısındaki aljinat moleküllerinin karboksilik asit gruplarında deprotonasyon meydana gelmekte ve negatif yüklü karboksilat grupları oluşmaktadır. Bu durum katyonik yapıdaki metilen mavisi ile Cu-Alg arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Bu nedenle pH 12 de adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi belirgin bir şekilde yükselmektedir.

3.3. Adsorban Miktarının Etkisi (Effect Of Adsorbent Dosage)

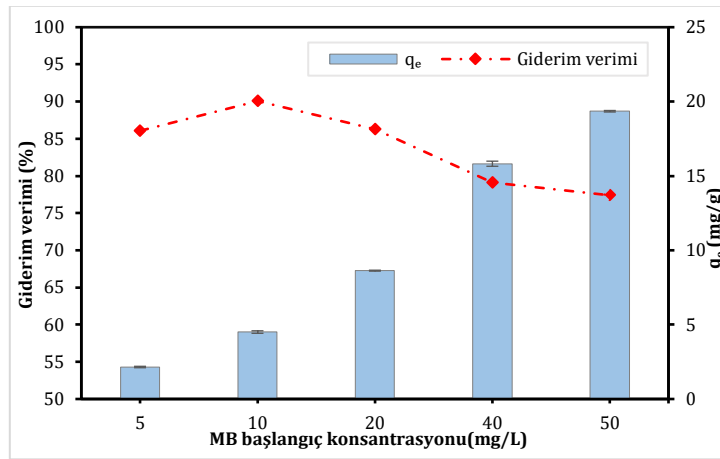
Adsorban miktarının metilen mavisi boyasının adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği üzerindeki etkileri Tablo 1' de listelenen koşullar için incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, 0,025-0,4 g arasında değişen miktarlardaki Cu-Alg, 50 mL hacmindeki metilen mavisi çözeltilerine ilave edilmiş ve 30 °C'de, 150 rpm karıştırma hızında, 120 dak. süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'de özetlenmiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyonunda giderim verimi, adsorban dozunun 0,025 g/50 mL'den 0,2 g/50 mL'ye artmasıyla %85,36'dan %91,55'e yükselmiştir. Bununla birlikte adsorban dozu 0,4 g/50 mL'ye arttırıldığında ise giderim veriminin %87,7'e düştüğü gözlenmiştir. Benzer çalışmalarda da adsorban miktarı arttıkça, adsorbanın etkili adsorpsiyon bölgelerinin yüzey alanın büyüdüğü ve dolayısıyla da metilen mavisinin doygunluk seviyesine yaklaşıncaya kadar giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir (Eltaweil vd., 2021; Pawar vd., 2018). Adsorpsiyon kapasitesindeki değişim ise, giderim veriminin tersidir (Şekil 4). Adsorban miktarı için çalışılan en düşük konsantrasyon olan 0,025 g/50 mL Cu-Alg konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesi 17,07 mg/g olarak belirlenirken, en yüksek adsorban miktarı olan 0,4 g/50 mL'de 1,10 mg/g'a düşmüştür. Difüzyon bölgelerinin tam olarak açığa çıkması nedeniyle düşük adsorban dozajında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda özellikle giderim veriminde 0,1 g/50 mL adsorban dozunun üzerindeki değerlerde önemli bir artışın olmaması sebebiyle bu doz optimum olarak belirlenmiştir. Ayrıca pH=10 da yapılan çalışmaya ait grafik Şekil 4' te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi giderim verimi 0,1g/50 mL adsorban dozu için % 10,96 olarak belirlenmiştir. Adsorban dozunun etkisi dikkate alındığında pH=10 ve pH=12 arasında giderim veriminde önemli bir fark ortaya çıkmıştır.



Şekil 4. Adsorpsiyon Kapasitesi Ve Giderim Verimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi (Effect Of Adsorbent Amount On Adsorption Capacity And Removal Efficiency)

3.4. Metilen Mavisinin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (Effect Of Initial Concentration Of Methylene Blue)

Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun, Cu-Alg üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi, ilk iki aşamada belirlenen optimum koşullar olan pH=12 ve 0,1 g/50 mL adsorban dozunda, 30 °C'de ve 120 dak. temas süresinde 5–50 mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonlarına karşı % giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren değerler Şekil 5'te sunulmuştur. Cu-Alg, 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda %90,1 maksimum giderim verimi sağlarken, çalışılan en yüksek boya konsantrasyonu olan 50 mg/L'de %77,4 giderim verimi elde edilmiştir. Giderim verimi artan boya konsantrasyonuna karşı düşüş eğilimdedir. Adsorpsiyon kapasitesi incelendiğinde ise Şekil 5'te gösterildiği gibi, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L'den 50 mg/L 'ye çıktıkça, adsorbe edilen metilen mavisi miktarı 2,25 m/g'dan 19,35 m/g'a yükselmiştir. Daha yüksek başlangıç konsantrasyonları, metilen mavisinin çözeltilerden yüzeye taşınması için daha büyük bir itici güç oluşturmuştur. Çünkü çözelti içindeki madde miktarı arttıkça, yüzeye transfer eğilimi de artar (Kavci vd., 2023; Miraboutalebi vd., 2017).



Şekil 5. Adsorpsiyon Kapasitesi Ve Giderim Verimi Üzerine Metilen Mavisi Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi (Effect Of Initial Methylene Blue Concentration On Adsorption Capacity And Removal Efficiency)

3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

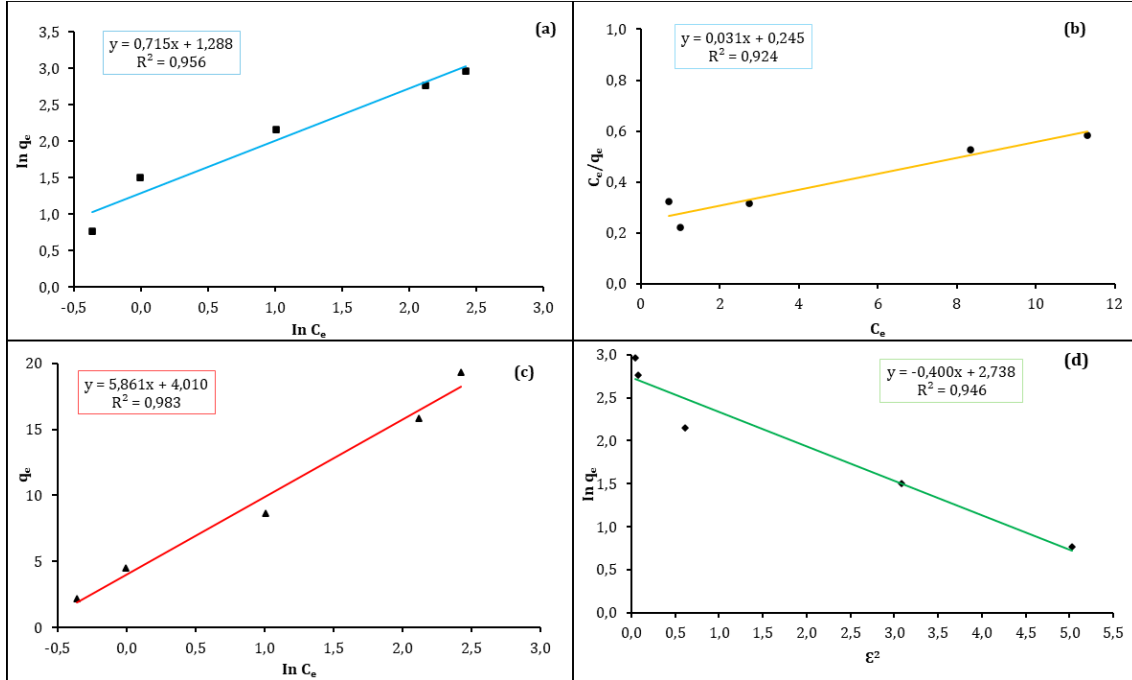
Çözeltide kalan ve sabit sıcaklıkta dengede adsorbanın yüzeyine aktarılan adsorbat konsantrasyonları arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimine adsorpsiyon izotermi denir. Farklı izoterm modelleri, adsorpsiyon sürecinin tek katmanlı, çok katmanlı veya enerji bazlı olup olmadığını tanımlamaktadır (Ahmad and Danish, 2022). Bu çalışmada, metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyonundan elde edilen veriler analiz edilmiş ve adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R (Dubinin-Radushkevich) modelleri kullanılmıştır. Bu izoterm kullanılırken boyar madde derişimi 5-10-20-40 ve 50 mg/L olarak değiştirilmiş, sıcaklık ise 30 °C'de sabit tutulmuştur. Her bir model için elde edilen adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 6'da verilmiştir. Tablo 3'te ise izoterm modelleri için elde edilen parametreler özetlenmiştir.

Tablo 3. İzoterm Model Parametreleri Ve Korelasyon Katsayıları (Isotherm Model Parameters And Correlation Coefficients)

İzoterm Modelleri	Parametreler	Değerler
Freundlich	$K_F (mg g^{-1})$	3,625
	$1/n$	0,715
	R^2	0,956
Langmuir	$q_m, cal (mg g^{-1})$	32,016
	R_L	0,197
	$K_L (L mg^{-1})$	0,127
	R^2	0,924
Temkin	$b_T (J mol^{-1})$	0,430
	$K_T (L mg^{-1})$	1,982
	R^2	0,983
Dubinin-Radushkevich (D-R)	K_{DR}	0,400
	$E (kJ mol^{-1})$	1,118
	R^2	0,946

Şekil 6'da görüldüğü gibi en yüksek R^2 değerleri Temkin modeli için 0,983 olarak belirlenmiştir. Bu izoterm, adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu varsayar. Adsorbatın sıvı fazdaki aşırı yüksek ve aşırı düşük konsantrasyon değerleri göz ardı edilir (Wang and Guo, 2020). Tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (ΔH) yüzey kaplaması arttıkça doğrusal olarak azalacağı varsayımına dayanır. Ayrıca, ara konsantrasyon aralıklarına sahip adsorbat çözeltileri için en uygundur (Şentürk, 2023). Freundlich izotermi için ise R^2 değeri 0,956 olarak belirlenmiştir. Freundlich izotermi genellikle heterojen bir adsorban yüzeyinde çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi ise adsorban yüzeyinin homojen noktalardan oluştuğunu ve boyarmadde moleküllerinin adsorbanın yüzeyinde tek bir tabaka halinde adsorbe edildiğini varsayar. Adsorban yüzeydeki tüm noktalar boya molekülleri ile dolduğunda ise sistem dengeye ulaşır (Ali vd., 2022; Pawar vd., 2018). Freundlich izotermi Langmuir izoterm modelinin aksine, adsorpsiyonun tek katmanlı oluşumla sınırlı olmadığı ve çok katmanlı adsorpsiyona da uygulanabildiği bir modeldir. Bu modelde, adsorbanın yüzeydeki farklı bölgeler, adsorpsiyon için farklı ısılarına ve afinitelere sahip olabilir. Bu da yüzeyin heterojen olduğunu, yani adsorpsiyonun her bölgede aynı şartlarda gerçekleşmediğini gösterir (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). Freundlich izotermi için tespit edilen K_F değeri, adsorbent adsorpsiyon kapasitesini ifade ederken, n değeri yüzeyin heterojenliğine bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunu belirtir. $1/n$ değeri ise konsantrasyonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini yansıtır. $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında olduğunda adsorpsiyon süreci olumlu, bu değer 1'den büyük olduğunda,

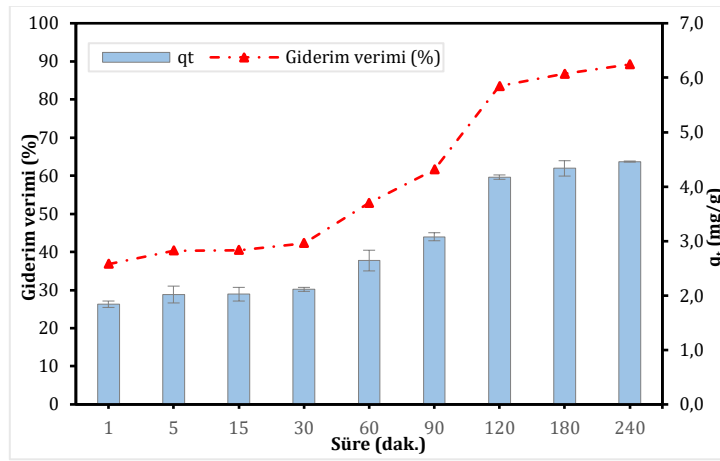
adsorpsiyon veriminin düştüğü ve işlemin olumsuz olduğu kabul edilir. $1/n$ değeri 1 olduğunda ise adsorpsiyon geri döndürülemez hale gelir (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Temel, 2024). Metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyonun gerçekleştirildiği bu çalışmada $1/n$ değeri 0,715, K_F ise 3,625mg/g olarak tespit edilmiştir. $1/n$ değerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon sürecinin olumlu olduğunu ve absorbat-adsorbent arasındaki yüksek bağ kuvvetini belirtmektedir. Karthiga Devi vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada yeşil sentez ile sentezlenen gümüş nanopartiküller kullanılarak elde edilen kompozit aljinat hidrojel boncuklar metilen mavisi gideriminde kullanılmış ve Freundlich izotermi için en yüksek R^2 değeri elde edilmiştir.



Şekil 6. Cu-Alg İçin Linear İzoterm Modeller (A) Freundlich, (B) Langmuir, (C) Temkin, (D) Dubinin-Radushkevich (Linear Isotherm Models For Cu-Alg (A) Freundlich, (B) Langmuir, (C) Temkin, (D) Dubinin-Radushkevich)

3.5. Temas Süresinin Etkisi (Effect Of Contact Time)

Adsorpsiyon sürecinde temas süresi, adsorpsiyon dengesini ve kinetik hızını anlamada ve belirlemede kritik bir faktördür. Şekil 7'de metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Temas süresi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, $0,1\text{ g}/50\text{ mL}$ adsorban dozunda, $10\text{ mg}/\text{L}$ başlangıç boya konsantrasyonunda ve $\text{pH}=12$ koşullarında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda metilen mavisinin Cu-Alg üzerindeki adsorpsiyonunda ilk 0-120 dakikalık zaman aralığında hem giderim veriminde hem de adsorpsiyon kapasitesinde düzenli bir artış görülmüştür. 120. dakika sonunda giderim verimi %83,48, adsorpsiyon kapasitesi ise $4,17\text{ mg}/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Bu süreden sonra adsorpsiyon yüzdesi ve giderim veriminde önemli bir değişiklik olmadığından, bu durum denge koşullarına ulaşıldığını göstermektedir. Temas süresi için genel gözlem, giderim yüzdesinin ve adsorpsiyon kapasitesinin, süreç denge durumuna ulaşana kadar artmıştır. Adsorbanın yüzeyinde başlangıçta daha fazla aktif nokta bulunması ve metilen mavisi boyasının sulu ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncinin aşılması nedeniyle, boyanın uzaklaştırılması temas süresindeki artışla kademeli olarak artmıştır. Denge noktasından sonra, adsorban yüzeyinde bulunan tüm aktif noktalar doygun hale gelir ve artık uzaklaştırma gerçekleşmez. Temas süresinin daha fazla uzaması ise, adsorbanın yüzde giderimini veya adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda etkilemez. Bu durum literatürde yer alan adsorpsiyon çalışmaları ile benzerlik göstermektedir (Ahmad and Danish, 2022; Prasad vd., 2023; Saravanan vd., 2020).



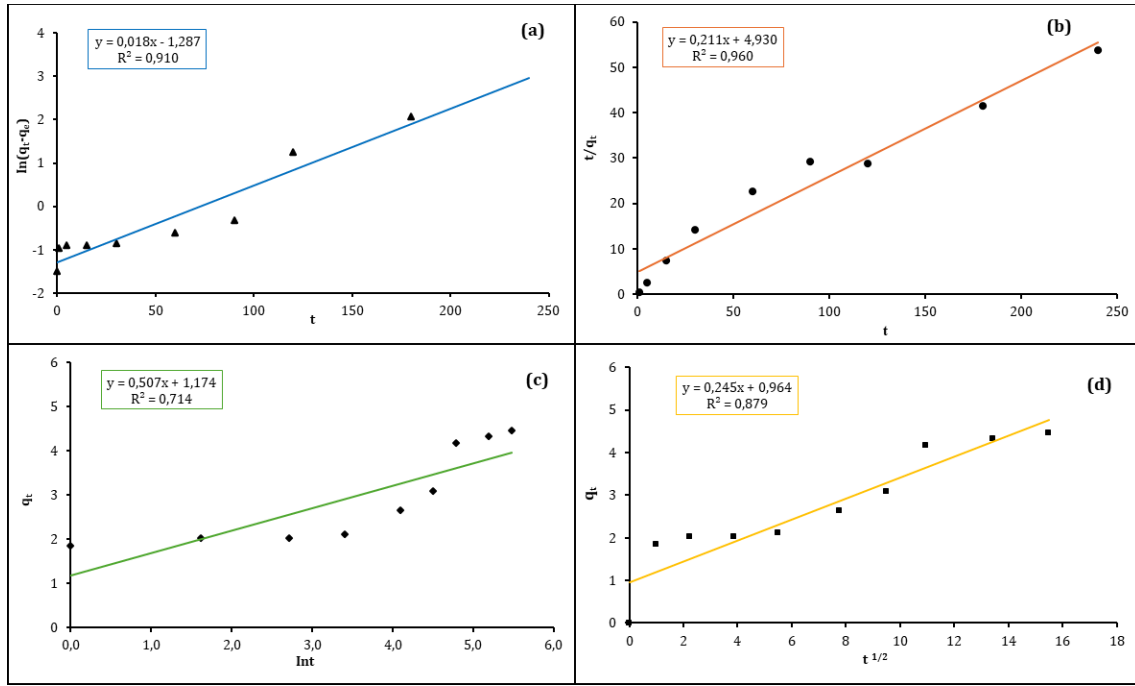
Şekil 7. Adsorpsiyon Kapasitesi Ve Giderim Verimi Üzerine Temas Süresinin Etkisi (Effect Of Contact Time On Adsorption Capacity And Removal Efficiency)

3.5.1. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon kinetiği sürecin denge zamanının belirlenmesine ve reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur (Munagapati vd., 2022). Metilen mavisinin Cu-Alg üzerine adsorpsiyonu, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, intrapartikül difüzyon ve Elovich gibi zamana bağlı kinetik modelleri ile analiz edilmiştir. Kinetik modellerin doğrusal grafikleri Şekil 8'de ve bu grafiklerden hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 4'de sunulmuştur. Yalancı birinci derece için 0,91, yalancı ikinci derece için 0,96, intrapartikül difüzyon için 0,88 ve Elovich kinetik modeli için 0,72 korelasyon katsayıları (R^2) elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelinin deneysel verilerle daha iyi bir korelasyon sunduğu görülmektedir. Bununla birlikte, hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi (4,74 mg/g), deneylerden elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesine daha yakın bulunmuştur. Bu sonuç, metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyon prosesinin belirleyici adımının kemisorpsiyon olduğu anlamına gelmektedir ve sınır tabakası direncinin boya adsorpsiyonunu sınırlamadığını ileri sürmektedir (Meili vd., 2019). Ayrıca yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modele uyum, metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyonunun boya konsantrasyonuna ve adsorbandaki serbest alanların sayısına bağlı olduğunu göstermiştir (Kavci vd., 2023). Metilen mavisi için farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan birçok çalışmada da en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu tespit edilmiştir (Eltaweil vd., 2021; Kavci vd., 2023; Meili vd., 2019). Pawar vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada kil ve sodyum aljinat ile sentezlenen kompozit hidrojel boncuklar metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanılmış yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerin adsorpsiyon kinetiği için en uygun modeller olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. Kinetik Model Parametreleri Ve Korelasyon Katsayıları (Kinetic Model Parameters And Correlation Coefficients)

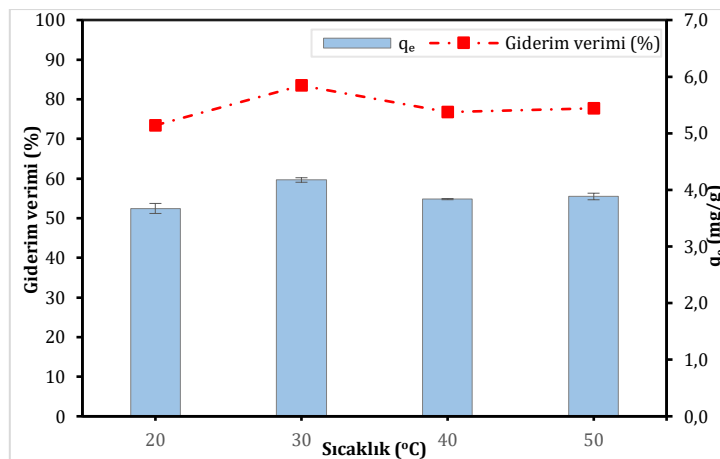
Kinetik Modelleri	Parametreler	Değerler
Yalancı Birinci Derece	$k_1 (min^{-1})$	0,018
	R^2	0,910
Yalancı İkinci Derece	$q_e, cal (mg g^{-1})$	4,741
	$k_2 (g mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0,090
	R^2	0,960
Elovich	$\alpha (mg g^{-1} min^{-1})$	5,136
	$\beta (g mg^{-1})$	1,971
	R^2	0,714
İntrapartikül Difüzyon	$k_{id} (mg g^{-1} min^{0.5})$	0,208
	$a (mg g^{-1})$	1,359
	R^2	0,879



Şekil 8. Cu-Alg İçin Lineer Kinetik Modeller (A) Yalancı Birinci Derece, (B) Yalancı İkinci Derece, (C) Elovich, (D)İntrapartikül Difüzyon (Linear Kinetic Models For Cu-Alg (A) Pseudo First Order, (B) Pseudo Second Order, (C) Elovich, (D) Intra-Particle Diffusion)

3.6. Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği (Effect of Temperature and Adsorption Thermodynamics)

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecini değiştirebilen, adsorbanların etkinliğini ve adsorpsiyon kapasitelerini etkileyebilen önemli bir faktördür (Ahmad and Danish, 2022). Endüstriyel üretim süreçlerinden deşarj edilen boya atık sularının sıcaklıkları, adsorbanın adsorpsiyon performansını etkileyen geniş bir aralıkta değişiklik göstermektedir. Bu nedenle de, adsorbanın farklı sıcaklıklardaki etkisini incelemek, pratik uygulamalar için önemlidir (Zhang vd., 2021b). Metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyonun araştırıldığı bu çalışmada; sıcaklığın etkisi Tablo 1’de belirtilen koşullar altında 20-30-40 ve 50 °C’deki sıcaklıklarda yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 9’da görüldüğü üzere sıcaklığın 20 °C’den 30 °C’ye artışına paralel olarak sırasıyla giderim verimi %73,43’den % 83,47’ye, adsorpsiyon kapasitesi ise 3,672 mg/g’dan 4,17 mg/g’a yükselmiştir. 30 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. Sıcaklığın etkisini tanımlamak için yapılan analizler sonucu elde edilen değerler doğrultusunda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entropi değişimi (ΔS°) ve entalpi değişimi (ΔH°) dahil olmak üzere termodinamik değişkenlerin değerleri hesaplanmıştır. Bu parametreler adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır (Ahmad and Danish, 2022).



Şekil 9. Adsorpsiyon Kapasitesi Ve Giderim Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Effect Of Temperature On Adsorption Capacity And Removal Efficiency)

Termodinamik hesaplamaları sonucu elde edilen değerler Tablo 5’de özetlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi ΔH° -2,33 kJ/mol ve ΔS° ise 18,12 j/mol K olarak belirlenmiştir. Negatif ΔH° değeri ekzotermik süreci ifade etmektedir.

Pozitif ΔS° değeri ise Cu-Alg' in metilen mavisine karşı adsorban olarak yüksek afinitesini göstermektedir. Adsorpsiyon süreci boyunca adsorban-adsorbat arayüzünde düzensizlik ve rastgeleliğin arttığını ifade etmektedir (Şentürk, 2023). ΔG° değerlerinin negatif olması, belirtilen sıcaklıklarda adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. ΔG° değerleri -20 ile 0 kJ/mol arasında olan adsorpsiyon süreçleri spontan fiziksel prosesler iken, -80 ile -400 kJ/mol arasında olan prosesler kemisorpsiyon süreçleridir (Fernandes vd., 2010). Buna göre, Tablo 5'teki negatif ΔG° değerleri dikkate alındığında metilen mavisinin Cu-Alg üzerine adsorpsiyonunun fizisorpsiyon ve spontan bir şekilde gerçekleştiği desteklenmektedir. Aynı zamanda 30 °C de en yüksek negatif ΔG° değeri elde edilmiştir. Bu durum 30 °C de metilen mavisinin Cu-Alg üzerine adsorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu doğrulamıştır.

Tablo 5. Termodinamik Parametreleri (Thermodynamic Parameters)

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
		Sıcaklık (°C)			
		20	30	40	50
-2,33	18,12	-2,48	-4,08	-3,11	-3,35

3.7. Muhtemel Adsorpsiyon Mekanizması (Possible Adsorption Mechanism)

Cu-Alg hidrojel boncukların yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu pH=12' de maksimum düzeye ulaşmıştır. Cu-Alg yapısında bulunan aljinatın karboksilik grupları pH=12' de deprotonasyona uğrayarak negatif yüklü karboksilat gruplarına dönüştüğünden metilen mavisinin katyonik yapıda olan N atomu ile elektrostatik etkileşim meydana gelmektedir. Aynı durum çalışma ekibimiz tarafından Cr-MOF-Alg hidrojel boncukları ile yapılan çalışmada da gözlenmiştir (Sonmez and Akyuz, 2024). Ayrıca metilen mavisinin aromatik halkası ile aljinatın -COO⁻ grupları arasında n- π etkileşimleri ve metilen mavisinin π -aromatik halka donörleri ile Cu-Alg'in π alıcı grupları arasındaki π - π etkileşimleri olması kuvvetle muhtemeldir. Buna ek olarak, aljinatın -OH grupları (H-donörleri) ile metilen mavisinin N atomları (H-alıcıları) arasında hidrojen bağlarının oluşumunu içermektedir. FT-IR spektrumunda O-H bandında meydana gelen genişleme de H bağları oluşumundaki artışı doğrulamaktadır.

4. Sonuç ve Öneriler (Conclusion and Recommendations)

Bu çalışmada, metilen mavisi boyar maddesinin Cu-Alg üzerine adsorpsiyon mekanizması kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla sodyum aljinat ile bakır (II) iyonları çapraz bağlanarak Cu-Alg adı verilen aljinat hidrojel boncuklar sentezlenmiş ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen adsorban üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, adsorban dozu, giriş boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi adsorpsiyon sürecinin işleyişi için önemli olan parametreler dikkate alınarak incelenmiştir. Analizler sonucunda optimum adsorpsiyon koşulları; 0,1 g/50 mL adsorban dozu, 12 pH seviyesi, 30 °C sıcaklık, 120 dakika temas süresi ve 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında maksimum giderim verimi %90,07, adsorpsiyon kapasitesi ise 4,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Çalışma koşulları arasında özellikle pH değerinin 10'dan 12'ye artmasıyla giderim veriminde büyük bir değişim gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Cu-Alg yapısındaki karboksilik asit gruplarının deprotonasyonunun artması sonucunda yüksek sayıda negatif karboksilat grubunun oluşumu ve dolayısıyla katyonik metilen mavisi ile etkileşiminin artması olarak açıklanabilir. Ayrıca çalışılan en düşük adsorban dozu olan 0,025 g/50 mL Cu-Alg dozunda bile %85,36 metilen mavisi gideriminin sağlanması, adsorbanın ekonomik olarak kullanılabilirliğine katkı sağlamaktadır. Metilen mavisinin Cu-Alg ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler için yapılan kinetik çalışmasında, en iyi uyumu yalnızca ikinci derece reaksiyon kinetik modeli göstermiştir. Bu durum, hız sınırlayıcı adımın difüzyondan ziyade kemisorpsiyon olabileceğini işaret etmektedir. İzoterm çalışmalarında ise en iyi korelasyon katsayıları sırayla Temkin modeli için 0,983 ve Freundlich izotermi için ise 0,956 olarak belirlenmiştir. Bu iki modelin yüksek korelasyon katsayıları göstermesi, adsorpsiyon mekanizmasının hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimleri içerebileceğini gösterebilir. Ayrıca adsorban yüzeyinin heterojen yapıda olduğunu ve yüzey enerjisinin değişen adsorpsiyon bölgelerinde farklılaştığını ifade eder. Termodinamik çalışmaları sonucunda ise ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerlerine göre adsorpsiyonun spontan ve ekzotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen Cu-Alg malzemesi metilen mavisinin adsorpsiyonunda yenilikçi, etkili ve güvenilir bir adsorban malzeme olarak değerlendirilebilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Laboratuvar imkanlarından yararlandığımız Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ve Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi' ne teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Ahmad, T., Danish, M., 2022. A review of Avocado Waste-Derived Adsorbents: Characterizations, Adsorption Characteristics, and Surface Mechanism. *Chemosphere*, 296, 134036.
- Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Alhussain, H., et al., 2024. Purification of RhB Dye from Aquatic Media via CaO-TiO₂@ g-C₃N₄ Nanocomposite. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111785.
- Ali, J., et al., 2022. A New Biosource for Synthesis of Activated Carbon and Its Potential Use for Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from Aqueous Solutions, *Industrial Crops and Products*. 179, 114676.
- Bahsis, L., et al., 2020. Cu (ii)-alginate-based Superporous Hydrogel Catalyst for Click Chemistry azide-alkyne Cycloaddition Type Reactions in Water. *RSC Advances*, 10, 32821-32832.
- Chan, L., et al., 2002. Cross-linking Mechanisms of Calcium and Zinc in Production of Alginate Microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, 242, 255-258.
- Cheng, J., et al., 2020. Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5, 5389-5400.
- Contreras, M., et al., 2019. Bio-removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by *Galactomyces Geotrichum* KL20A. *Water*, 11, 282.
- Eghbalifam, N., et al., 2015. Antibacterial Silver Nanoparticles in Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Blend Produced by Gamma Irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 170-176.
- Eltaweil, A. S., et al., 2021. Highly Efficient Removal for Methylene Blue and Cu²⁺ onto UiO-66 Metal-Organic Framework/Carboxylated Graphene Oxide-Incorporated Sodium Alginate Beads. *ACS Omega*, 6, 23528-23541.
- Fernandes, A. N., et al., 2010. Isotherm and Thermodynamic Data of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Peat. *Journal of Molecular Structure*, 982, 62-65.
- Gunay Gurer, A., et al., 2021. Adsorption Isotherms, Thermodynamics, and Kinetic Modeling of Methylene Blue onto Novel Carbonaceous Adsorbent Derived from Bitter Orange Peels. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-17.
- Jiang, D., et al., 2023. A Mechanism Study of Methylene Blue Adsorption on Seaweed Biomass Derived Carbon: From Macroscopic to Microscopic Scale. *Process Safety and Environmental Protection*, 172, 1132-1143.
- Karthiga Devi, G., vd., 2016. Green synthesis of novel silver nanocomposite hydrogel based on sodium alginate as an efficient biosorbent for the dye wastewater treatment: prediction of isotherm and kinetic parameters. *Desalination and Water Treatment*. 57, 27686-27699.
- Kaur, Y., et al., 2021. Adsorptive Removal of Eriochrome Black T (EBT) Dye by Using Surface Active Low Cost Zinc Oxide Nanoparticles: A Comparative Overview. *Chemosphere*, 278, 130366.
- Kavci, E., et al., 2023. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Citric Acid Modified Apricot Stone. *Chemical Engineering Communications*, 210, 165-180.
- Khan, I., et al., 2022. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14, 242.
- Lee, S. J., vd., 2020. Seawater Desalination Using MOF-Incorporated Cu-Based Alginate Beads Without Energy Consumption. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12, 16319-16326.
- Li, X., et al., 2019. Adsorption Behaviour of Eriochrome Black T from Water onto a Cross-Linked β -cyclodextrin Polymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123582.
- Meili, L., et al., 2019. Adsorption of Methylene Blue on Agroindustrial Wastes: Experimental Investigation and Phenomenological Modelling. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 141, 60-71.
- Miraboutalebi, S. M., et al., 2017. Methylene Blue Adsorption Via Maize Silk Powder: Kinetic, equilibrium, Thermodynamic Studies and Residual Error Analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191-202.
- Mouni, L., et al., 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*. 153, 38-45.
- Mousavi, S. A., et al., 2023. Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Stalk Corn Activated Carbon: Adsorption and Kinetic Study. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13, 7927-7936.
- Munagapati, V. S., et al., 2022. Adsorption of Reactive Red 195 from Aqueous Medium Using Lotus (*Nelumbo nucifera*) Leaf Powder Chemically Modified with Dimethylamine: Characterization, Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism Assessment. *International Journal of Phytoremediation*, 24, 131-144.
- Pamukoglu, M. Y., et al., 2024. Green synthesis of SiNH₂@FeNP Nanocomposite Using and Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Experimental Design Approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 104, 3694-3712.
- Pawar, R. R., et al., 2018. Porous Synthetic Hectorite Clay-Alginate Composite Beads for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1315-1324.
- Prasad, K., et al., 2023. Potential Efficacy of A Fruit Waste-Manila Tamarind Seed Powder for The Adsorption of Hazardous Dyes from Aqueous Solution: Batch Studies. *Materials Today: Proceedings*, 80, 1334-1340.
- Russo, R., et al., 2007. Effect of Cross-Linking with Calcium Ions on The Physical Properties of Alginate Films. *Biomacromolecules*, 8, 3193-3197.
- Saravanan, A., et al., 2020. Optimization and Modeling of Reactive Yellow Adsorption by Surface Modified Delonix Regia Seed: Study of Nonlinear Isotherm and Kinetic Parameters. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100520.

- Sonmez, G., Akyuz, L., 2024. In situ Preparation and Characterization of Cr-MOF-Alginates for Methylene Blue Through The Adsorption Process. *Journal of Water Process Engineering*, 62, 105318.
- Şentürk, A. I., 2023. Effective Adsorption of Congo Red by Eco-Friendly Granite-Modified Magnetic Chitosan Nanocomposite (G@ Fe₃O₄@ CS). *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- Temel, F. A. n., 2024. Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıda Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14, 194-210.
- Thakur, S., 2021. An Overview on Alginate Based Bio-Composite Materials for Wastewater Remedial. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3305-3309.
- Thakur, S., et al., 2018. Recent Progress in Sodium Alginate Based Sustainable Hydrogels for Environmental Applications. *Journal of Cleaner Production*, 198, 143-159.
- Umesh, A. S., et al., 2024. Enhanced Adsorption: Reviewing The Potential of Reinforcing Polymers and Hydrogels with Nanomaterials for Methylene Blue Dye Removal. *Surfaces and Interfaces*, 51, 104670.
- Vadivelan, V., Kumar, K. V., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90-100.
- Veerakumar, P., et al., 2019. Functionalized Mesoporous Carbon Nanostructures for Efficient Removal of Eriochrome Black-T from Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 1305-1321.
- Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Yang, S.-T., et al., 2011. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 24-29.
- Yoldaş, B., et al., 2022. Lavanta Bitkisi Özütü Kullanılarak SiNH₂@FeNP Nanokompozitinin Yeşil Sentezi İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Giderimi: Deneysel Tasarım Yaklaşımı. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10, 272-285.
- Zhang, M., et al., 2021a. Triple-Functional Lignocellulose/Chitosan/Ag@ TiO₂ Nanocomposite Membrane for Simultaneous Sterilization, Oil/Water Emulsion Separation, and Organic Pollutant Removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106728.
- Zhang, Z.-H., et al., 2021b. MXene/sodium Alginate Gel Beads for Adsorption of Methylene Blue. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124123.
- Zhao, W., et al., 2013. Degradable Natural Polymer Hydrogels for Articular Cartilage Tissue Engineering. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88, 327-339.