
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 04.07.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 26.12.2016	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.283875



Dispers mavi 56 boyasının Fe₃O₄ gömülü akrilamit temelli polimer ile giderimi

Can Serkan Keskin*

ÖZ

Bu çalışmada Dispers Mavi 56 isimli boyanın Fe₃O₄ tanecikleri gömülü akrilamit - triazin polimeri ile giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki edebilecek olan, pH, etkileşim zamanı, karıştırma hızı, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametreleri incelenmiştir. Optimum koşullar altında, 25 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 1.5 g polimer kullanılarak %96.6 giderim verimine ulaşılmıştır. Boya konsantrasyon ölçümleri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen polimerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla yalancı birinci derece modeli, yalancı ikinci derece modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline ve Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fe₃O₄, akrilamit, dispers mavi 56, polimer

Removal of disperse blue 56 dye by Fe₃O₄ embedded acrylamide based polymer

ABSTRACT

In this study, removal of Disperse Blue 56 dye by Fe₃O₄ particles embedded acrylamide – triazine polymer was investigated. The possible effects of pH, interaction time, agitation speed, temperature, initial dye concentration and adsorbent dosage parameters on the adsorption were investigated. In the presence of 25 mg/L concentration of dye, the removal efficiency was reached 96.6% by using 1.5 g of polymer under optimum conditions. Dye concentrations were measured by UV-Vis spectrophotometer. The FTIR spectra of synthesized polymer were taken before and after adsorption. In order to investigate adsorption mechanism, the constants of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Langmuir and Freundlich isotherms were calculated. According to the results, the adsorption well fitted with pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm.

Keywords: Fe₃O₄, acrylamide, disperse blue 56, polymer

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya - ckeskin@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Boyalar tekstil, gıda, kağıt, deri gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Bu geniş kullanım, çevre kirliliği oluşturmakla beraber canlı yaşamını da önemli ölçüde tehdit etmektedir. Dispers boyalar, poliester elyaf boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılan bu tür boyalar, boyama özellikleri nedeniyle dispers olarak nitelendirilirken içerdikleri fonksiyonel gruplara göre azo, antrakinon, kinofalon ve naftokinon şeklinde sınıflandırılabilirler [2]. Bu çalışmada giderimi araştırılan dispers mavi 56 (DM56) boyası antrakinon madde sınıfına girmektedir. Bu tür boyar maddelerin çevreye salınmadan önce arıtma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Boyaların suların arıtılması ile ilgili pek çok yöntem mevcuttur. Elektrokoagülasyon [3], sıvı/sıvı ekstraksiyon [4], fenton oksidasyonunu ve biyolojik oksidasyon [5], koagülasyon ve çöktürme [6] arıtmada kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Adsorpsiyon yöntemi diğer bir etkili ve sıklıkla kullanılan metotlardan biridir. Zhu vd. [7] asit mavi 80 boyasının adsorpsiyon/çöktürme yöntemi ile alkali beyaz çamur kullanarak giderimini araştırmışlardır. Optimum reaksiyon süresi 6 saat, adsorbent miktarı 6 g/L olarak belirtilmiş, pH ayarlamasına gerek duyulmadığı ifade edilmiştir. Optimum koşullar altında 300 mg/L boya konsantrasyonu kullanıldığında elde edilen giderim %95 olarak belirtilmiştir. Garg vd. [8] malehit yeşili adsorpsiyonu için formaldehit ve sülfürik asit ile muamele edilmiş talaş kullanmışlardır. 1 g formaldehit ile muamele edilmiş talaş kullanıldığında, pH 7'de ve 120 dk. reaksiyon süresi sonrasında, 250 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için belirtilen giderim %86.9'dur. Aynı koşullar altında sülfürik asit ile yapılan denemelerde ise %99.8 giderim verimi elde edilmiştir. Fe₃O₄ (hematit) kullanılan boya giderim denemeleri de mevcuttur. Hariani vd. [9] Fe₃O₄ kullanarak yaptıkları denemelerde pH 6'da 30 dk. reaksiyon süresi sonunda, 100 mg/L boya konsantrasyonu ve 0.8 g/L adsorbent kullanıldığında %24.40 giderim yüzdesine ulaşmışlardır. Farrokhi vd. [10] ZnO-Fe₃O₄ nanokompoziti kullanarak reaktif siyah 5 boyasının giderimini araştırmışlardır. Başlangıç pH'nın 7 olduğu ortamda 30 mg/L boya konsantrasyonu ve 2 g/L adsorbent kullanıldığında, 120 dk. reaksiyon süresi sonrasında %87.55 giderim verimi elde edilmiştir. Polimerler ve polimer ile birlikte başka malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler de boya giderimleri için kullanılmaktadır. Dhodapkar vd. [11] özel bir polimer olan Jalshakti polimeri kullanarak safranin T, metilen mavisi, kristal menekşe boyaalarının giderimini gerçekleştirmişlerdir. Optimum pH 6, reaksiyon süresi ise 60 dk. olarak bulunmuştur. 1 g adsorbent kullanıldığında, 10 mg/L boya konsantrasyonu için belirtilen giderim oranları ise safranin T için %93, metilen mavisi için %98, kristal

menekşe için %84'tür. El-Zahhar vd. [12] bromfenol mavisi boya giderimini polimer-kil kompozit materyali kullanarak araştırmışlardır. 50 mg/L boya konsantrasyonu ve 7.5 g/L adsorbent kullanıldığında, 60 dk. sonrasında elde edilen giderim verimi %90'ın üzerindedir. pH etkisi incelenmemiştir.

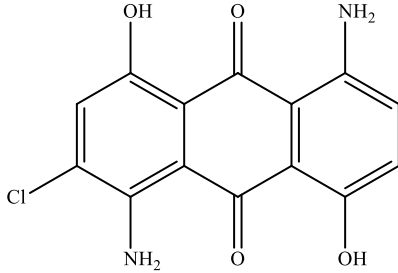
Yapılan çalışmada kullanılan Fe₃O₄ gömülü akrilamit – triazin polimeri ise literatür araştırmalarında karşılaşılmayan yeni bir adsorbenttir ve daha önce herhangi bir boya giderim denemesinde kullanılmamıştır. Direkt mavi 86, reaktif sarı 145, asit menekşe 90, bazık sarı 28 ve dispers mavi 56 gibi farklı sınıflandırmalara giren boyalar üzerinde yapılan denemelerde, en iyi giderim verimi dispers mavi 56 boyar maddesi üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni malzeme aynı zamanda hidrojel özelliği de taşımaktadır. Suyun polimer içerisine girmesine izin veren bu yapı sayesinde giderim işlemleri hem Fe₃O₄ hem de sentezlenen polimerin fonksiyonel grupları vasıtasıyla gerçekleşebilmektedir. Akrilamit ve kullanılan triazin molekülü sahip oldukları alifatik çift bağlar (-CH=CH₂) sayesinde radikalik polimerizasyona çok uygun monomerlerdir ve radikalik başlatıcılar vasıtasıyla hızlıca polimerleşebilirler. Ayrıca triazin yapıları sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde adsorpsiyon denemeleri için kullanışlı moleküllerdir. Sentezlenen yapının adsorpsiyon öncesi ve sonrası alınan FTIR spektrumları sayesinde yapı analizi yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı yeni bir adsorbent olan Fe₃O₄ gömülü akrilamit – triazin hidrolize polimerinin boya giderim özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla dispers mavi 56 boyası seçilerek hazırlanan materyal ile etkileşime sokulmuştur. Adsorpsiyonu etkileyebilecek olan pH, etkileşim zamanı, karıştırma hızı, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkisi de incelenmiştir. Ayrıca üretilen polimerin tekrar kullanım için desorpsiyon denemeleri de yapılmıştır. Adsorpsiyon ölçümleri UV-Vis spektrofotometre kullanılarak alınmış ve konsantrasyon hesaplamaları tek nokta kalibrasyonu ile yapılmıştır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Instruments)

Dispers mavi 56 boyası (Şekil 1) [13], akrilamit, 1,3,5-triakrilolheksahidro-1,3,5-triazin, 2,2-dietoksiasetofenon (DEAF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve %10 N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. pH ayarlamaları Merck firmasından temin edilen NaOH ve HCl kimyasalları kullanılarak yapılmıştır. Çalışılan tüm cam malzemeler metalik ve organik kirlilikleri

uzaklaştırmak için seyreltik HNO₃ (Merck) ve etanol (merck) ile yıkanmıştır. Çözelti hazırlamalarında ultra saf su kullanılmıştır. Absorpsiyon ölçümleri Shimadzu UV-Vis 160, FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum Two spektrofotometrelerinde yapılmıştır.



Şekil 1. DM56 boyasının molekül yapısı (Molecular structure of DM56)

2.2. Fe₃O₄ gömülü polimer sentezi (Synthesis of Fe₃O₄ embedded polymer)

Fe₃O₄ parçacıkları birkaç küçük değişiklikle literatürde belirtilen yöntem ile sentezlenmiştir [14]. Amonyum demir(III) sülfat dodekahidrat ve amonyum demir(II) sülfat heksahidrat kimyasalları kullanılarak 0.25 M'lık Fe(III) ve Fe(II) karışımı hazırlanmıştır. Bu karışımdan alınan 5 mL'lik çözelti, 80 °C sıcaklığa sahip, 50 mL 2M NaOH çözeltisi üzerine damla damla eklenmiştir. Mekanik karıştırıcı vasıtasıyla yapılan 35 dk. karıştırma sonrasında elde edilen parçacıklar ultra saf su, etanol ve tekrar ultra saf su ile yıkanmıştır. Kuvvetli mıknatıs yardımı ile çözelti ortamından toplanan parçacıklar DMSO içerisinde muhafaza edilmiştir. Polimer sentezi, 0.5 g akrilamit ve 0.5 g 1,3,5-triakrilolheksahidro-1,3,5-triazin'in yaklaşık 10 mL DMSO içerisinde çözülmesi ile bir beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu karışım, 1 g Fe₃O₄ ve 1 mL DEAF eklenerek 30 dk. UV ışınına maruz bırakılmıştır. Elde edilen yapı ultra saf su, etanol ve tekrar ultra saf su ile yıkandıktan sonra 0.1M NaOH içeren %10'luk TEMED içerisinde hidroliz edilmiştir. Yıkama işlemlerinden sonra ise vakumlu etüvde 25 °C'de kurutulmuştur. Kuru polimer, porselen havanda

dövülerek toz haline getirildikten sonra kapalı kap içerisinde desikatörde saklanmıştır.

2.3. Fe₃O₄ Adsorpsiyon (Adsorption)

pH denemeleri 2 – 10, etkileşim zamanı denemeleri 10 – 120 dk., karıştırma hızı denemeleri 30 – 200 rpm, sıcaklık denemeleri 20 – 50 °C, başlangıç konsantrasyon denemeleri 5 – 75 mg/L, polimer miktarı denemeleri ise 0.1 – 1.5 g değerleri arasında orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonrası elde edilen boya çözeltilerinin 400 – 800 nm dalga boyları arasında spektrumları alınmıştır. Tek nokta kalibrasyonu ile 555.5 nm dalga boyunda nicel tayinler gerçekleştirilmiştir. Giderim verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Formülde C₀ başlangıç, C ise adsorpsiyon sonrası mg/L biriminde boya konsantrasyonlarıdır.

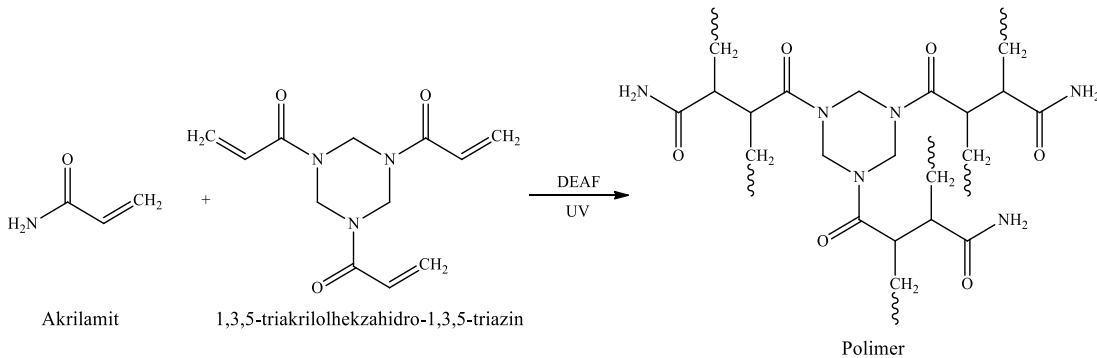
2.4. Desorpsiyon (Desorption)

Adsorpsiyon işlemleri sonrasında elde edilen polimer ultra saf su ile yıkandıktan sonra desorpsiyon işlemlerine maruz bırakılmıştır. Desorpsiyon denemeleri ultra saf su, %25 etil alkol – su, %50 etil alkol – su, %75 etil alkol – su ve %100 etil alkol çözeltileri ile 150 rpm hızda 60 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR (RESULTS)

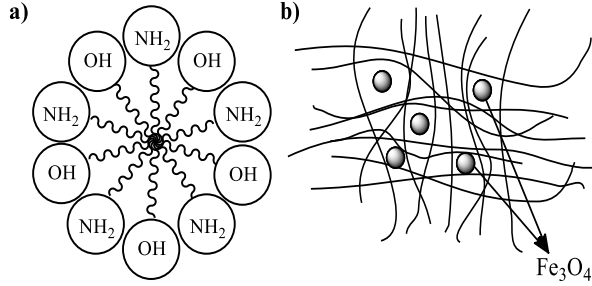
3.1. Polimer sentezi, adsorpsiyon ve desorpsiyon denemeleri (Synthesis of polymer, adsorption and desorption experiments)

Akrilamit – triazin kopolimeri, serbest radikalik polimerizasyon metodu ile sentezlenmiştir. Muhtemel polimerleşme reaksiyonu Şekil 2'de gösterilmektedir. UV ışığı altında gerçekleşen reaksiyonda, radikalik başlatıcı olarak DEAF kullanılmıştır.



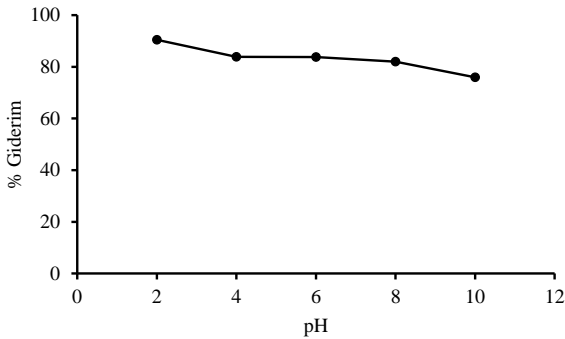
Şekil 2. Polimerleşme reaksiyonu (Polymerization reaction)

pH, adsorpsiyon denemelerine en çok etki eden parametredir. pH'ın boya giderimi üzerine olan etkisini, boya ve Fe₃O₄ gömülü polimerin fonksiyonel gruplarının asidik ve bazik koşullardaki iyonlaşma durumları belirlemektedir. Dispers boyalar suda ya hiç çözünmez ya da az çözünürler. DM56 boyar maddesi, sahip olduğu polar gruplar (-OH, -NH₂) sayesinde suda çözünerek miseller oluşturur [15], [16] (Şekil 3).



Şekil 3. Misel (a) ve Fe₃O₄ gömülü polimer (b) (Micelle (a) and Fe₃O₄ embedded polymer (b))

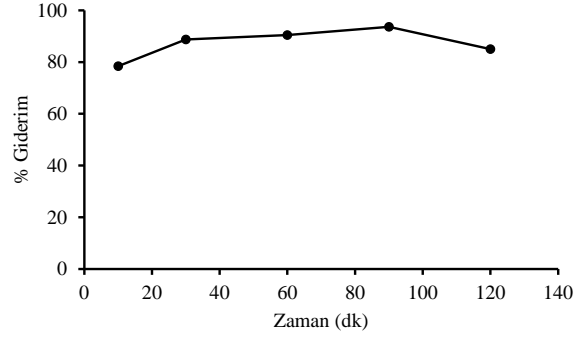
Dispers boyaların çözünürlüklerinin düşük olması, oluşan misellerin katı bir yüzey üzerine toplanma eğilimi göstermelerine neden olmaktadır. pH değişimleri sonucu meydana gelen elektrostatik etkileşimler ve oluşan hidrojen bağları sayesinde boyanın adsorpsiyonu gerçekleşmektedir [13]. Şekil 4'te görülebileceği gibi asidik koşullar altında boya giderim yüzdesi artmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise giderim veriminin azaldığı görülmektedir. pH 2'de %90.5 giderim yüzdesi elde edilirken pH 12'de verim %75.9'a düşmüştür.



Şekil 4. Boya giderimine pH'ın etkisi; 60 dk., 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polimer, 25 ppm boya konsantrasyonu (Effect of pH on the dye removal; 60 min, 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polymer, 25 ppm dye concentration)

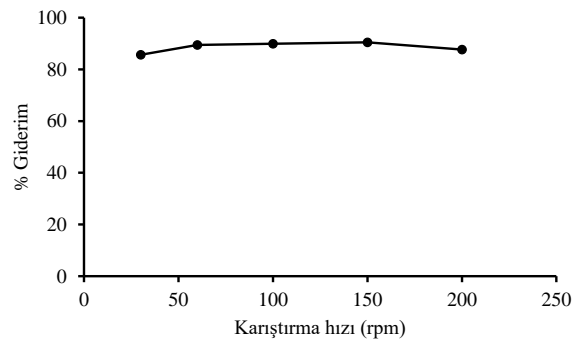
Etkileşim zamanının giderim verimine etkisini incelemek amacıyla 10, 30, 60, 90 ve 120 dk. sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te gösterilen sonuçlara göre artan etkileşim zamanlarında (120 dk. hariç) giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. 60 dk.'da %90.5 giderim yüzdesine ulaşılırken 90 dk.'da %93.7, 120 dk.'da ise %85.0 giderim verimi elde edilmiştir. 90 dk.'da dengeye ulaşıldığı, artan zamanlarda giderim

veriminin düşmesinden anlaşılabilmektedir. Denge durumunda, adsorban adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Dengeye ulaşılma zamanı geçildikten sonra ise adsorplanan boya moleküllerinin çözelti ortamına kaçma isteği giderim verimini düşürmektedir.



Şekil 5. Boya giderimine zamanın etkisi; pH 2, 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polimer, 25 ppm boya konsantrasyonu (Effect of time on the dye removal; pH 2, 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polymer, 25 ppm dye concentration)

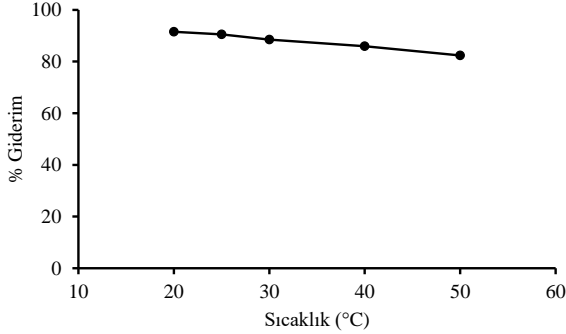
Karıştırma hızının etkisi ise Şekil 6'da gösterilmektedir. 50 rpm ve 200 rpm hız değerlerinde giderim veriminin diğer hızlara göre daha az olduğu bulunmuştur. 50 rpm karıştırma hızında adsorbent çevresinde oluşan film kalınlığı giderim oranını düşürmektedir. Düşük hızlarda film kalınlığı daha fazla iken yüksek hızlarda daha azdır [17]. 150 rpm karıştırma hızında dengeye ulaşılmıştır. Dengeye ulaşıldıktan sonra hem zaman denemelerinde hem de hız denemelerinde giderim yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Adsorbentin, adsorpsiyon kapasitesi dolduktan sonra yüzeyde tutunan boya moleküllerinin tekrar çözelti ortamına kaçma eğilimi giderim verimlerini düşürmektedir.



Şekil 6. Boya giderimine karıştırma hızının etkisi; pH 2, 60 dk., 25 °C, 0.5 g polimer, 25 ppm boya konsantrasyonu (Effect of agitation rate on the dye removal; pH 2, 60 min., 25 °C, 0.5 g polymer, 25 ppm dye concentration)

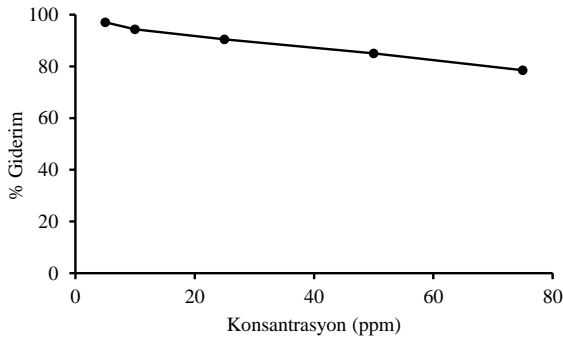
Sıcaklık denemelerinde, artan sıcaklıkla beraber giderim veriminin düştüğü görülmektedir (Şekil 7). 20 °C'de giderim verimi %91.5 iken 50 °C'de %82.4'e düşmüştür. Artan sıcaklık ile bağlayıcı yüzey çevresinde bulunan

sınır tabakası kalınlığı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda adsorbent ile boya arasındaki etkileşim gücünün düşmesi, adsorplanan boyanın çözelti ortamına kaçma eğilimine girmesine neden olmaktadır [18].



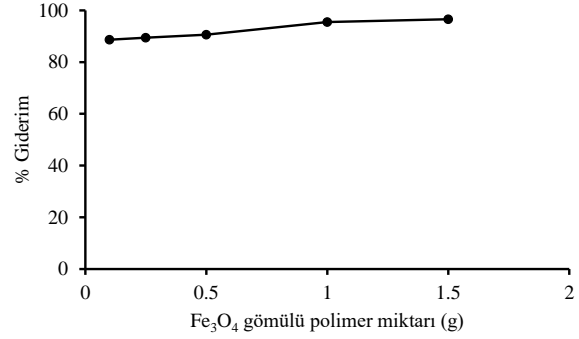
Şekil 7. Boya giderimine sıcaklığın etkisi; pH 2, 60 dk., 150 rpm, 0.5 g polimer, 25 ppm boya konsantrasyonu (Effect of temperature on the dye removal; pH 2, 60 min., 150 rpm, 0.5 g polymer, 25 ppm dye concentration)

Şekil 8'de değişen boya başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkisi görülebilmektedir. 5 ppm konsantrasyona sahip DM56 çözeltisi kullanıldığında %97.1 giderim yüzdesine ulaşılırken 75 ppm konsantrasyona sahip DM56 çözeltisinde giderim yüzdesi %78.6'ya düşmektedir. Artan konsantrasyonlarda, Fe₃O₄ gömülü hidrolize polimerin adsorpsiyon kapasitesinin dolması sonucu daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmemiştir. Adsorbent miktarı 0.5 g'dan 1.5 g'a arttırıldığında ise giderim yüzdesi %90.6'dan %96.6'ya yükselmektedir (Şekil 9).



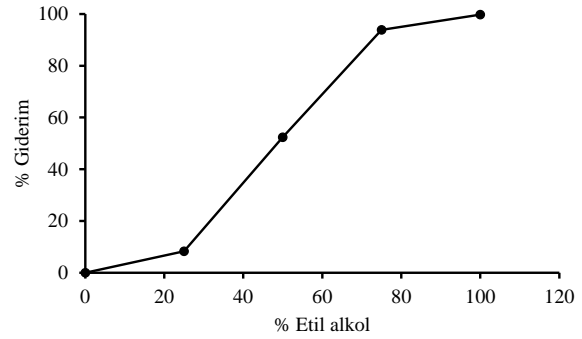
Şekil 8. Boya giderimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi; pH 2, 60 dk., 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polimer (Effect of initial concentration on the dye removal; pH 2, 60 min., 150 rpm, 25 °C, 0.5 g polymer)

Desorpsiyon denemeleri etil alkol – su karışım oranları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Alkol oranının artması ile desorpsiyon yüzdesinin arttığı görülmektedir (Şekil 10). Ultra saf su kullanılarak yapılan denemede desorpsiyon gerçekleşmezken %25 alkol – su karışımında %8.3; %50 alkol – su karışımında %52.3; %75 alkol – su karışımında %93.9; %100 etil alkol kullanımında ise % 99.7 oranlarına ulaşılmıştır.



Şekil 9. Boya giderimine adsorbent miktarının etkisi; pH 2, 60 dk., 150 rpm, 25 °C, 25 ppm boya konsantrasyonu (Effect of adsorbent amount on the dye removal; pH 2, 60 min., 150 rpm, 25 °C, 25 ppm dye concentration)

Adsorpsiyon denemelerinde de her seferinde yeni polimer kullanılmamış, adsorpsiyon – desorpsiyon döngüsü ile elde edilen polimer kullanılmıştır. Etil alkolün ortama ilave edilmesiyle dipol-dipol etkileşimleri, uyarılmış halin enerjisini temel hale göre daha fazla düşürmektedir [19]. Bu durum boyanın yapacağı adsorpsiyonun daha uzun dalga boylarında diğer bir deyişle daha düşük enerjide gerçekleşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle desorpsiyon denemeleri için kalibrasyon doğrusu, çözücü olarak %50 alkol-su karışımı kullanılan kalibrasyon çözeltileri ile 622.5 nm'de tekrar oluşturulmuştur.



Şekil 10. Desorpsiyon; 60 dk., 150 rpm, 25 °C (Desorption; 60 min., 150 rpm, 25 °C)

3.2. FTIR analizi (FTIR analysis)

Şekil 11'de FTIR spektrumları gösterilmektedir. Fe₃O₄ gömülü hidrolize polimerin adsorpsiyon sonrası alınan spektrumunda, DM56 boyasının titreşim piklerinin polimer gruplarının titreşim pikleri ile çakıştığı görülmektedir. Şiddeti daha düşük olan boyanın titreşim pikleri, Fe₃O₄ parçacıklarını yoğun bir şekilde saran polimer piklerinin altında kalmaktadır. DM56 spektrumunda 3429.12 – 3303.10 cm⁻¹'de görülen pikler –NH₂, ~1100 cm⁻¹ civarındaki pikler ise –C-N titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [20]. 1567.88 cm⁻¹'deki pik ise –NH₂ ve –C=O titreşimlerinin örtüşmesi

sonucu ortaya çıkmıştır. 3000 – 3500 cm⁻¹ bölgesinde görülen yayvanlık ise hidroksil gruplarının titreşimleri sonucu oluşmuştur [21]. Fe₃O₄ – polimer spektrumunda 3339.63 ve 3187.88 cm⁻¹'de görülen pikler Fe₃O₄ parçacıklarının saran polimer yapının sahip olduğu –NH₂ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2952.54 cm⁻¹'de görülen pik alifatik –C-H titreşimleri sonucu oluşmuştur [22]. 1647.71 cm⁻¹'deki pik ise karbonil ve amit gruplarının piklerinin örtüşmesi sonucu ortaya çıkmıştır [23]. 1089.58 ve 955.26 cm⁻¹'de görülen pikler Fe₃O₄ parçacıkları etrafında oluşan demir hidroksitlerden kaynaklanmaktadır [24]. Şiddeti düşük olan bu piklerin adsorpsiyon sonrası alınan spektrumda şiddetlerinin azalarak kaymaya uğradıkları (1113.55 ve 959.10 cm⁻¹) görülmektedir. 2922.33 cm⁻¹'de görülen pik polimerden kaynaklanan alifatik –C-H titreşimleri sonucu oluşmuştur. Adsorpsiyon sonrası alınan FTIR spektrumunda 1644.18 cm⁻¹'de görülen pik, polimer ve adsorplanan boyanın amit, amin ve karbonil gruplarının çakışması ile oluşmuştur [25]. Pikin şiddetinde, gerçekleşen etkileşim nedeniyle azalma meydana gelmiştir. 3330.02 cm⁻¹ ve 3200.34 cm⁻¹ var olan pikler de benzer şekilde, polimerin ve adsorplanan boyanın amit, amin ve hidroksil gruplarının titreşim piklerinin çakışması ile oluşmuştur. Piklerin şiddetinde etkileşim sonucu küçük de olsa azalma mevcuttur.

3.3. Kinetik modeller, Langmuir ve Freundlich izotermi (Kinetic models, Langmuir and Freundlich isotherms)

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla Lagergren yalancı birinci derece modeli, yalancı ikinci derece modeli, Langmuir ve Freundlich izotermilerinin sabitleri hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece (2) [26] ve yalancı ikinci derece (3) [27] model formülleri aşağıdaki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

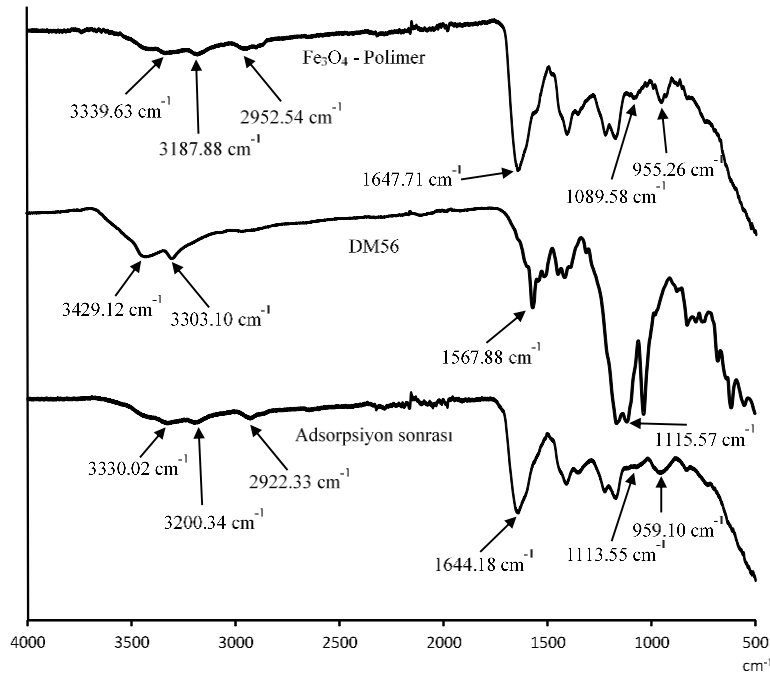
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Formüllerde, q_e(mg/g) denge durumunda adsorplanan madde miktarı, q_t(mg/g) herhangi bir t(dk.) zamanında adsorplanan madde miktarıdır. k₁(1/min) ve k₂ (g/mg dk⁻¹) model sabitleridir. Langmuir (4) ve Freundlich (5) izoterm formülleri ise aşağıdaki gibidir [28].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Formüllerde, C_e(mg/L) dengedeki metal konsantrasyonu, q_e(mg/g) sorbentin birim kütlesi başına adsorplanan boya konsantrasyonu, Q₀(mg/g) tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi, b(L/mg) ise enerjiye bağlı bir sabittir. K_f(mg/g) adsorpsiyon kapasitesine, n ise şiddetine bağlı sabitlerdir.



Şekil 11. Fe₃O₄ gömülü polimer, DM56 ve adsorpsiyon sonrası Fe₃O₄ gömülü polimerin FTIR spektrumları (FTIR spectra of Fe₃O₄ embedded polymer, DM56 and Fe₃O₄ embedded polymer after adsorption)

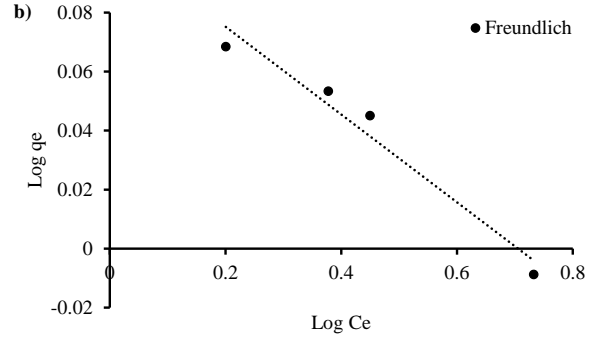
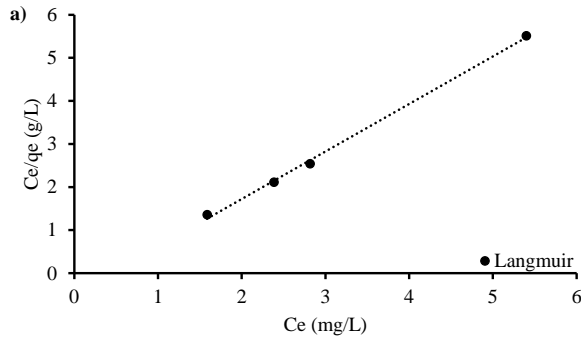
Tablo 1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece sabitleri (Constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order)

	q _e (mg/g)	k ₁ (1/dk.)	R ²
Yalancı birinci derece	0.2106	0.0299	0.8705
	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg dk ⁻¹)	R ²
Yalancı ikinci derece	1.1656	0.4888	0.9999

Tablo 2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (Constants of Langmuir and Freundlich isotherms)

	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Langmuir	0.9063	2.2821	0.9982
	K _f (mg/g)	n	R ²
Freundlich	1.2735	-6.7204	0.9597

Hesaplanan değerler ve korelasyon katsayıları (R²) Tablo 1 ve 2’de gösterilmiştir. Yalancı ikinci mertebeden elde edilen korelasyon katsayısı yalancı birinci dereceden hesaplanan göre daha büyüktür. Bu durum boya adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden modele uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modeli izlemesi giderimin kimyasal sorpsiyon ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. İzoterm grafikleri Şekil 12’de gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında ise adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmektedir. Bu durum giderimin tek tabaka adsorpsiyonu ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 12. Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm grafikleri (Isotherm graphs of Langmuir (a) and Freundlich (b))

Literatürde DM56 boyası ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmalarının adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3’de gösterilmektedir. Sunulan çalışmada elde edilen giderim yüzdesi tatmin edici olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi diğer çalışmalara göre daha düşüktür.

4. TARTIŞMA (CONCLUSION)

Sonuçlar, DM56 antrakinon boyar maddesinin Fe₃O₄ parçacıkları gömülü hidrolize akrilamit – triazin polimeri ile çözelti ortamından başarılı bir şekilde giderilebildiğini ortaya koymaktadır. Optimum koşullarda elde edilen giderim yüzdesi %96.6’dır. Etanol ile elde edilen başarılı desorpsiyon sayesinde, elde edilen polimer bazlı materyal tekrar kullanım için uygundur. Çözünürlüğü düşük olan boyanın katı bir yüzey üzerinde toplanma eğilimi, pH değişimlerine bağlı olarak gerçekleşen elektrostatik etkileşimler ve oluşan hidrojen bağları vasıtasıyla adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Yapılan FTIR analizlerinde, adsorpsiyon öncesi var olan piklerin adsorpsiyon sonrasında kaymaya uğraması ve/veya şiddetlerinin azalması bir etkileşimin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Yapılan hesaplamalarda adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline ve Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Tablo 3. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Comparison of adsorption capacities)

Adsorbent adı	Adsorbent miktarı	Başlangıç boya konsantrasyonu	Giderim yüzdesi	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Alunit [13]	1 g	100 mg/L	%90	498
Talaş [29]	1 g	150 mg/L	-	28
Aktif karbon [30]	2 g	50 mg/L	%37	27.1
Aluminyum sülfat [31]	-	130 mg/L	%93	-
Aktif karbon [32]	2 g	50 mg/L	%95	4.51x10 ⁻⁵
Bu çalışma	1.5 g	25 mg/L	%97	0.9063

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma

Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2014-02-04-002).

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] M. Teker ve H. Karaca, "Polyester elyafın etilen glikollü ortamda dispers boyarmaddelerle boyanması," *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 9, no. 1, pp. 30-34, 2005.
- [2] F. Akkurt, S. Benli ve A. Alıcılar, "Dispers kırmızı 1 tekstil boyasının karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması," *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, cilt 20, no. 4, pp. 429-432, 2005.
- [3] C. S. Keskin, A. Özdemir ve İ. A. Şengil, "Simultaneous decolorization of binary mixture of reactive yellow and acid violet from wastewaters by electrocoagulation," *Water Sci. Technol.*, cilt 63, no. 8, pp. 1644-1650, 2011.
- [4] P. Pandit ve S. Basu, "Removal of ionic dyes from water by solvent extraction using reverse micelles," *Environ. Sci. Technol.*, cilt 38, pp. 2435-2442, 2004.
- [5] H. Zou, W. Ma ve Y. Wang, "A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological oxidation," *Arch. Environ. Prot.*, cilt 41, no. 4, pp. 33-39, 2015.
- [6] Z. Rais, L. El Hassani, J. Manghnoje, M. Hadji, R. Ibelkhat, R. Nejjar, A. Kherbeche ve A. Chaqroune, "Dyes' removal from textile wastewater by phosphogypsum using coagulation and precipitation method," *Phys. Chem. News*, cilt 7, pp. 100-109, 2002.
- [7] M. X. Zhu, L. Lee, H. H. Wang ve Z. Wang, "Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud," *J. Hazard. Mater.*, cilt 149, pp. 735-741, 2007.
- [8] V. K. Garg, G. R. A. B. Yadav ve R. Kumar, "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust," *Bioresour. Technol.*, cilt 89, pp. 121-124, 2003.
- [9] P. L. Hariyani, M. Faizal, R. Marsi ve D. Setiabudidaya, "Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, cilt 4, no. 3, pp. 336-340, 2013.
- [10] M. Farrokhi, S. C. Hosseini, J. K. Yang ve M. Shirzad-Siboni, "Application of ZnO-Fe₃O₄ nanocomposite on the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies," *Water Air Soil Pollut.*, cilt 225, p. 2113, 2014.
- [11] R. Dhodapkar, N. N. Rao, S. P. Panda ve S. N. Kaul, "Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti," *Biosour. Technol.*, cilt 97, pp. 877-885, 2006.
- [12] A. A. El-Zahhar, N. S. Awwad ve E. E. El-Katori, "Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite," *J. Mol. Liq.*, cilt 199, pp. 454-461, 2014.
- [13] M. Özacar ve İ. A. Şengil, "Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto Alunite," *Environ. Geol.*, cilt 45, pp. 762-768, 2004.
- [14] B. Batra, S. Lata ve C. S. Pundir, "Construction of an improved amperometric acrylamide biosensor based on hemoglobin immobilized onto carboxylated multi-walled carbon nanotubes/iron oxide nanoparticles/chitosan composite film," *Bioprocess Technol.*, cilt 97, pp. 877-885, 2006.
- [15] M. S. Burkinshaw, "The role of water in aqueous dyeing," *Physico-Chemical Aspect Of Textile Coloration*, West Yorkshire, Wiley, 2015, p. 131.
- [16] J. Koh, "Dyeing with Disperse Dyes," *Textile Dyeing*, Rijeka, InTech, 2011, p. 209.
- [17] İ. Şahin, S. Yılmaz Keskin ve C. S. Keskin, "Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus tamarii*," *Des. Water*, cilt 51, pp. 4524-4529, 2013.
- [18] M. Horsfall Jr ve A. I. Spiff, "Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass," *Electron. J. Biotech.*, cilt 8, no. 2, pp. 162-169, 2005.
- [19] B. Faust, "Ultraviolet/visible spectroscopy," *Modern Chemical Techniques*, London, Royal Society of Chemistry, 1997, pp. 102-103.
- [20] R. Rahimi, H. Kerdari ve M. Rabbani, "Adsorptive removal of crystal violet (CV), a carcinogenic textile dye, from aqueous solution by conducting polyaniline/hollow manganese ferrite nanocomposites," *14th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, Basel, 2010.
- [21] Y. Tang, T. Hu, Y. Zeng, Q. Zhou ve Y. Peng, "Effective adsorption of cationic dyes by lignin sulfonate polymer based on simple emulsion polymerization: isotherm and kinetic studies," *RSC Adv.*, cilt 5, pp. 3757-3766, 2015.
- [22] F. Foroozmehr, S. Borhani ve S. A. Hosseini, "Removal of reactive dyes from wastewater using cyclodextrin functionalized polyacrylonitrile nanofibrous membranes," *J. Text. Poly.*, cilt 4, no. 1, pp. 45-52, 2016.

- [23] A. Masoumi ve M. Ghaemy, "Adsorption of heavy metal ions and azo dyes by crosslinked nanochelating resins based on poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride)," *eXPRESS Poly. Lett.*, cilt 8, no. 3, pp. 187-196, 2014.
- [24] J. A. Lopez, F. Gonzalez, F. A. Bonilla, G. Zambrano ve M. E. Gomez, "Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid," *Rev. Lat. Am. Metal. Mat.*, cilt 30, no. 1, pp. 60-66, 2010.
- [25] S. Dhananasekaran, R. Palanivel ve S. Pappu, "Adsorption of methylene blue, bromophenol blue, and Coomassie Brilliant Blue by a-chitin nanoparticles," *J. Adv. Res.*, cilt 7, pp. 113-124, 2016.
- [26] S. Lagergren, "Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe," *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, cilt 24, no. 4, pp. 1-39, 1898.
- [27] Y. S. Ho ve G. McKay, "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes," *Process Biochem.*, cilt 34, pp. 451-465, 1999.
- [28] S. Srivastava ve P. Goyal, "Novel Biomaterials," *Environmental Science and Engineering*, Berlin, C Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 87-88.
- [29] P. B. P. B. Rai, S. S. Banerjee ve R. V. Jayaram, "Removal of disperse dyes from aqueous solution using sawdust and BDTDA-sawdust," *J. Disper. Sci. Technol.*, cilt 28, pp. 1066-1071, 2007.
- [30] G. O. El-Sayed ve M. E. M. M. F. Moustafa, "Removal of disperse 2BLN dye from industrial water onto activated carbon prepared from sugar can stalks," *Int. J. ChemTech Res.*, cilt 3, no. 3, pp. 1604-1611, 2011.
- [31] R. Shokoohi, F. Samiee ve S. Azizi, "Comparison of performance evaluation of aluminium sulfate and ferric chloride for removal of disperse blue 56 from synthetic wastewater," *Pajouhan Sci. J.*, cilt 11, no. 3, pp. 22-28, 2014.
- [32] S. Hemsas, H. Lounici, Z. Belkebi ve K. Benrachedi, "Removal of dispersed dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones," *J. Agr. Sci. Technol. A*, cilt 4, pp. 414-421, 2014.