

Atf İçin: Erduran, N. Bıyıkoglu, M. ve Özçam, M. (2025). NaOH ile Modifiye Edilmiş Poli(2,5-dihidro,2,5-dimetoksifuran)'ın Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 122-133.

To Cite: Erduran, N. Bıyıkoglu, M. & Özçam, M. (2025). The Utilisation of NaOH-Modified Poly(2,5-dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran) for The Removal of Cationic Dye. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 122-133.

NaOH ile Modifiye Edilmiş Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı

Nuran ERDURAN^{1*}, Mutluhan BIYIKOĞLU², Metin ÖZÇAM¹

Öne Çıkanlar:

- Çok kısa sürede giderim
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- Atık su arıtımı

Anahtar Kelimeler:

- Çevre kirliliği
- Atık su
- Boya giderimi
- Metil viyole
- Adsorpsiyon

ÖZET:

Bu çalışmada bir tekstil boyası olan metil viyole (MV)'nin sulu çözeltilerden gideriminde, potansiyel bir adsorban olarak kullanılması için NaOH ile modifiye edilen poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) sentezlendi ve bu polimerin yapısı FT-IR spektroskopisi tekniği kullanılarak karakterize edildi. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon için optimum koşullar, temas süresi, çözeltinin başlangıç pH'sı ve konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler değerlendirildi. Denge adsorpsiyon derişimi boyanın stok çözelti pH'sında 200 mg/L MV derişiminde 60 dakika sonunda maksimum 637.04 mg/g olarak bulundu. Adsorpsiyon Langmuir izoterm modeli ile iyi bir şekilde uyumaktadır. MV adsorpsiyonu, ikinci dereceden hız kinetik modeli ile uyumludur. Bu sonuçlar, modifiye polimerin özellikle katyonik boya ların atık sulardan gideriminde yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

The Utilisation of NaOH-Modified Poly(2,5-dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran) for The Removal of Cationic Dye

Highlights:

- Very fast removal
- High adsorption capacity
- Waste water purification

Keywords:

- Environmental pollution
- Waste water
- Dye removal
- Methyl violet
- Adsorption

ABSTRACT:

In this study, NaOH modified poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran) was synthesized and its structure was characterized by FT-IR spectroscopy technique for its potential use as an adsorbent in the removal of methyl violet (MV), a textile dye, from aqueous solutions. The optimum conditions for adsorption by batch method were evaluated by varying various parameters such as contact time, initial pH and concentration of the solution. The equilibrium adsorption concentration was found to be maximum 637.04 mg/g at the end of 60 min at a concentration of 200 mg/L MV at stock solution pH of the dye. The adsorption was in good agreement with the Langmuir isotherm model. MV adsorption is in good agreement with the pseudo-second-order rate kinetic model. These results indicate that the modified polymer has a high potential, especially for removing cationic dyes from waste water.

¹Nuran ERDURAN (Orcid ID:0000-0002-3920-0830), Metin ÖZÇAM (Orcid ID: 0009-0008-3428-8010), Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

²Mutluhan BIYIKOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-0752-2242), Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nuran ERDURAN, e-mail: nerduran@kku.edu.tr

Bu çalışma Metin ÖZÇAM'ın "Poli(2,5-dihidro, 2,5-dimetoksifuran) Katkılanmış Poliakrilamid Hidrojellerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Çevre kirliliği (su, toprak ve hava kirliliği) insan sağlığını etkileyen ciddi problemlere sebep olduğundan ötürü, bilimsel çalışmalar hedeflerini bu etkilerinin azaltılması ve önlenmesi üzerine yönlendirmiştir. Bu nedenle, endüstri atıklarından kaynaklı farklı boya türlerinin giderimi de temel, uygulanabilir ve geliştirilebilir önemli araştırma alanı olarak çözümler arasında yer almıştır. Özellikle, son yıllarda küresel nüfus artışı, tatlı suyun kontrolsüz kullanımı, hızla büyüyen endüstrileşme ve plansız kentleşme ciddi su kirliliğine sebep olmaktadır (Felipe Melo Lima Gomes vd., 2023). Boyaların kontrol edilemeyen doğası, sudaki kararlılıkları ve çözünürlüklerine katkıda bulunan moleküler boyutları ve aromatik yapıları nedeniyle tartışmalıdır. Günümüzde boyalar tekstil, kâğıt, plastik, kauçuk, otomotiv, kamyon taşımacılığı, denizcilik endüstrisi, gıda endüstrisi, boya endüstrisi, kaplama vb. birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar gibi pek çok sektör, büyük miktarlarda su tükettikleri ve ardından büyük miktarda kirlenmiş atık su ürettikleri için boya kirliliğine en çok katkıda bulunanlar arasında yer almaktadırlar (Faizal vd., 2023).

MV, bazik viyole 3, kristal viyole veya heksametil pararosanilin klorür olarak da bilinen trifenilmetan grubuna ait katyonik bir boyadır (Şekil 1) (Faizal vd., 2024). MV, baskı mürekkebi, tekstil ve boya endüstrilerinde akrilik, ipek, naylon, hindistan cevizi lifi, yün, deri, plastik mum ve pamuk gibi çeşitli malzemeleri renklendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sabna vd., 2016; Verma vd., 2020). Doğal haliyle MV toksik, kanserojen ve mutajeniktir; solunum veya sindirim yoluyla insan vücuduna girerek kalp atışlarının hızlanmasına, kusmaya, şoka, cilt ve göz tahrişine ve sarılık siyanozuna neden olmaktadır (Liu vd., 2020). MV'ye maruz kalmak, kalıcı körlük, solunum ve böbrek yetmezliği ve kanser dahil olmak üzere ciddi sonuçlara yol açabilmektedir (Silva vd., 2021). Bu nedenle MV'nin giderimi, insan refahının korunması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve çeşitli endüstriyel sektörlerde sürdürülebilir uygulamaların sağlanması açısından hayati öneme sahiptir.

Son yıllarda, atık su kirliliği sorununun üstesinden gelmek ve çeşitli atık su iyileştirme yöntemleri üzerine araştırmalar yapmak son derece önem kazanmıştır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, atık su problemlerinin çözümünde en çok tercih edilen yöntem olmayı sürdürmekte olup aynı zamanda sentetik boyalar ve ağır metaller içeren atık suların gideriminde de oldukça etkilidir (Sadiku vd., 2022). Yürütülmesi ve tasarımı basittir ve hiçbir karmaşık beceri gerektirmeyen çalışma kolaylığına sahiptir. Diğer atık su arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, adsorban olarak kolayca bulunabilen düşük maliyetli ham maddelerin kullanılabilmesi nedeniyle adsorpsiyon nispeten ucuzdur (Lu vd., 2021). Bu nedenle, adsorpsiyon şu anda boya türlerinin çevreden uzaklaştırılması için uygun, basit ve ekonomik açıdan uygulanabilir bir yaklaşımdır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, manyetik nanopartikül (Tiwari vd., 2022), poliakrilamid (Thompson vd., 2022), tarımsal atık malzemeler (Alsulaili vd., 2023), poli(akrilik asit - ko - akrilamid)-kaolinit kompoziti (Saeed vd., 2021) kompozit hidrojel (Bhattacharyya&Ray, 2015), baklagil nişastası (Akinterinwa vd., 2024) gibi adsorbanların adsorpsiyon işleminde etkili olarak kullanıldıklarını desteklemektedir.

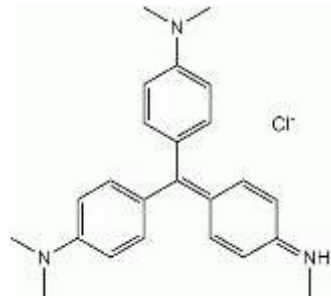
Günümüzde farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli polimerler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, özellikle rejenerasyon yetenekleri ve sürekli prosesler için yeniden kullanımları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Dewi vd., 2024, Mahmoud vd., 2019, Rj vd., 2018, Patra vd., 2018). Bu özellikleri taşıyan yeni adsorbanların da geliştirilerek atık suların arıtılmasında kullanılma potansiyelleri halen büyük talep görmektedir.

Furan; beş üyeli hetero halkalı bileşiklerden olup seçiciliği, spesifik fizikokimyasal özellikleri ve reçine formundaki potansiyel teknolojik faydaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Furanın katyonik polimerleşmesinin de katalizör olarak $FeCl_3$ ve $MoCl_5$ gibi Lewis asitleri, çözücü

olarak da kloroform ve dioksanın kullanıldığı pek çok çalışma yapılmıştır. Furan bu polimerleşme ile kompleks konjuge oligomerler oluşturarak siyah çözünmeyen polimerlere dönüşmüştür (González-Tejera vd., 2008, Armour vd., 1967, Iroegbu&Ray, 2024).

Önceden laboratuvarımızda yapılan elektrokimyasal polimerleşmesinden başka literatürde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın (DHMF) polimerleşmesine ait bir araştırma yoktur. DHMF, epoksi ve sahip olduğu çift bağ ile halka açılarak, çift bağ üzerinden polimerleşebilme özelliğine sahip bir yapıdadır. Polimer yapısındaki adsorbanların son yıllarda farklı fonksiyonel gruplar ile farklı yapıya dönüştürülebilmeleri, adsorpsiyon işlemindeki seçiciliğinin ve kapasitenin genişletilmesinde uygulama alanı bulmuştur (Ardelean vd., 2024, Pan vd., 2009). Bazı gruplar ($-C_6H_5O^-$, $-OH$, $-SO_3H$, $-COO^-$ ve $-NH_2$) polimerleşme yapılırken değişik modifikasyon prosedürlerine göre eklenebilirler. Böylece polimerik reçineler fonksiyonlandırılarak adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yükseltilmiş olmaktadır (Tsyurupa &Dayankov, 2006, William vd., 2008, Liu vd., 2008, Gandini&Lacerda, 2022).

Bu çalışmada, öncelikle DHMF'nin $SnCl_4$ ile katyonik polimerizasyon yöntemiyle poli(cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, sentezlendi ve ardından pDHMF'nin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar artırılarak katyonik boya gideriminde kullanılmak üzere NaOH ile modifiye edildi. Böylece NaOH/pDHMF polimeri elde edildi. Karakterizasyon çalışmalarının ardından, ortamın pH'sının, temas süresinin ve boya derişimin adsorpsiyon üzerinde etkileri sulu çözelti ortamında incelenmiş ve adsorpsiyon kinetiği ile adsorpsiyon modelleri araştırılmıştır.



Şekil 1. MV'nin kimyasal yapısı

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Kimyasal Maddeler

MV, DHMF, $SnCl_4$, dioksan, aseton ve NaOH Merck A.G. firmasından temin edilmişlerdir. Bütün kimyasallar alındığı şekliyle kullanılmıştır.

pDHMF'nin Sentezi ve NaOH ile Modifikasyonu

Polimerik reçine ve modifikasyonu, Erduran (2010) ve Bıyıkoglu (2011)'nin kullanmış oldukları prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Polimerik reçine, dioksan içerisine konulan DHMF monomerinin, başlatıcı olarak $SnCl_4$ kullanılmasıyla katyonik polimerizasyonla sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında kapaklı bir erlende gerçekleşen polimerleşme, sırasıyla dioksan, DHMF ve $SnCl_4$ ilavesi ile mekanik çalkalayıcıda 1 saat devam etmiş ve bu süre sonunda $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'daki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Polimerleşme sonunda elde edilen pDHMF, renklenme sonlanıncaya dek saf su ile yıkandıktan sonra aseton ile de defalarca yıkanarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'da vakum etüvünde kurutulup vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir. İkinci olarak, NaOH modifikasyonu için oda sıcaklığındaki bir balona pDHMF ve 5 M NaOH eklenerek 5 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra NaOH ile modifiye edilen polimer, NaOH/pDHMF, dekante edilmiş ve NaOH fazlasını gidermek için yine saf su ile yıkanmıştır. Saf suyla yıkama işlemini takiben birkaç kez de asetonla yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur ve vakum desikatöründe tutularak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon Çalışmaları

MV'nin giderilmesi için kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyona çözelti pH'sı (3-10) başlangıç boya konsantrasyonu (25-200 mg/L) ve temas süresi (1-120 dakika) gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bütün adsorpsiyon deneyleri 160 rpm karıştırma hızında, mekanik çalkalayıcıda yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar sırasında 50 mL boya çözeltisi ve 0.0065 g adsorban (NaOH/pDHMF) kullanılmıştır. NaOH/pDHMF tarafından tutulmuş olan madde miktarı UV spektrofotometresiyle (Shimadzu UV-1800, Japonya.), Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak 584 nm'de hesaplanmıştır (Mustafanejad vd., 2021).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_o ve C_e , MV'nin başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L), V, L olarak çözelti hacmini, m adsorban miktarını (g) göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon

DHMF monomerinin (A), elde edilmiş olan polimerik reçinenin (pDHMF) (B) ve modifiye polimerin (NaOH/pDHMF) (C) yapı fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektrofotometresiyle 4000-400 cm^{-1} dalga sayısında yapılmış (Shimadzu IRTracerTM-100 Fourier Transform KızılÖtesi Spektrometresi) ve Şekil 2'de sunularak Çizelge 1'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1. DHMF, pDHMF ve NaOH/pDHMF'in FT-IR spektrumu verilerin karşılaştırılması

Band türü	DHMF, cm^{-1}	pDHMF, cm^{-1}	NaOH/pDHMF, cm^{-1}
Karboksil grubunun C–O gerilme titreşimi	TE	1196	TE
C=C gerilme titreşimi	1630	1633	1651
C=O eğilme titreşimi	TE	1719	1704
–OH gerilme titreşimi	TE	3400	3364
Asimetrik karboksil grubunun, O=C–O ⁻ , gerilme titreşimi	TE	TE	1582
Simetrik karboksil grubunun, O=C–O ⁻ , gerilme titreşimi	TE	1366	1380
=C–H gerilimi	3092	TE	TE
Alifatik C–H'lar	2992-2830	2938-2831	2935-2834
Simetrik C–H ve –CH ₃ bükülmesi	1449-1373	1442-1366	1443-1380
Furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı	1280	TE	TE
O–CH ₃ eterik bağı	1100	1099	1096

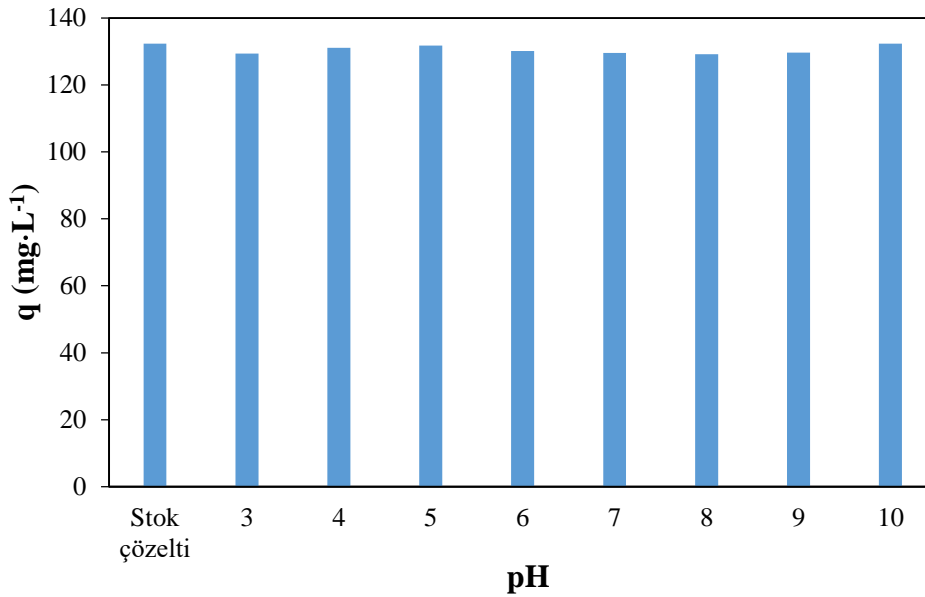
*TE= Tespit edilemedi.

FT-IR spektrumları incelendiğinde DHMF'ye ait spektrumda 3092 cm^{-1} 'de bulunan =C–H bandının ve 1280 cm^{-1} 'de bulunan DHMF halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandının polimerde bulunmaması, polimerleşmenin halka açılması şeklinde gerçekleştiğinin kanıtı olarak gösterilebilir. DHMF spektrumunda görülmeyen, polimerlerin spektrumlarında 3400 ve 3364 cm^{-1} 'de görülen –OH gerilme titreşim bandlarının varlığı polimerleşmenin başarılı şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca NaOH/pDHMF'in spektrumunda daha geniş olan –OH gerilme titreşim yüzey modifikasyonun başarılı şekilde gerçekleştirildiğinin diğer bir kanıtı olarak da göstermek mümkündür (Erduran, 2010, Bıykoğlu, 2011, Ciftci vd., 2012).

Adsorpsiyon Çalışmaları

pH etkisi

Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı, adsorbanın ve boya moleküllerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların kimyasal yapısını değiştiren, dolayısıyla adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Velarde vd., 2023, Alsawat, 2024). MV gibi bazik boyalar, üzerindeki pozitif yüklü gruplar dolayısıyla adsorpsiyon çözeltisinin bazik pH değerlerinde adsorban yüzeyinin kısmen negatif yüklü olmasından dolayı daha iyi adsorbe olurlar (Li vd., 2010). Bu yüzden pH'nın MV giderimine olan etkisini araştırmak amacıyla adsorpsiyon çözeltisinin pH değerleri 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 olarak ayarlanmıştır (HANNA, ABD). Ayrıca hazırlanmış olan stok boya çözeltisinin orijinal pH değerinde de adsorpsiyon incelenerek pH ile değişim incelenmiş ($C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $r=160$ rpm) ve Şekil 3'te sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 3'ten de görüldüğü üzere boya gideriminin stok boya çözeltisinin orijinal pH'sı (6) da dahil olmak üzere bütün pH değerlerinde hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu da pH'nın 3'ten 10'a yükselmesinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermiş olup, elde edilen deneysel sonuçların da farklı çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir (Sadiku vd., 2022, Kooh vd., 2016, Lu vd., 2021). Bu sonuçlardan dolayı da daha sonraki çalışmalarda ortam pH'sı ayarlanmadan stok boya çözeltisinin orijinal pH değerinde çalışmalar yürütülmüştür. Q değerleri pH 3-10'da 129.36 mg/g ile 132.34 mg/g aralığında değişirken stok çözelti pH'sında 132.35 mg/g olarak bulunmuştur ve bu sonuçlardan dolayı da stok çözelti pH'sı olarak boya çözeltisinin kendisi kullanılmıştır.



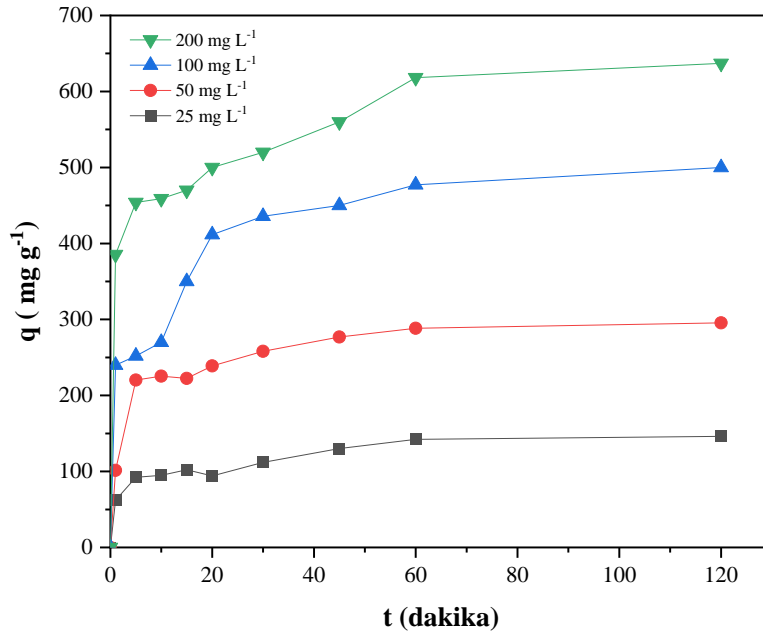
Şekil 3. NaOH/pDHMF üzerine MV adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (pH 3–10 ve stok çözelti pH'sı, 50 mg/L boya konsantrasyonu, 25 °C, 160 rpm, 180 dakika)

Temas süresi etkisi ve başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

Temas süresinin belirlenmesi, bir adsorpsiyon işleminin maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin, dolayısıyla kinetik parametrelerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla oda sıcaklığında ve MV'nin başlangıç derişimleri 25-200 mg/L olacak şekilde çözeltinin orijinal pH değerinde, 6.5 mg NaOH/pDHMF ile toplam 50 mL hacimde 1-120 dakika arasında temas süresi ile çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyona temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenerek sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi adsorplanan boya miktarının özellikle düşük derişimlerde (25 ve 50 mg/L) dengeye ulaşması 45 dakika gibi kısa sürede gerçekleşmiştir. Derişim arttırıldıkça (100 ve 200 mg/L) adsorpsiyonun 60 dakikada dengeye ulaştığı

belirlenmiştir. Başlangıçta adsorban yüzeyinde aktif bölgeler boş olduğundan adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve zaman ilerledikçe adsorbandaki aktif bölgeler yavaş yavaş boya molekülleri tarafından doldurulmuş ve çözeltideki boya molekülleri ile adsorban yüzeyindeki boya molekülleri arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon yavaşlamıştır. Ama sonuçlar incelendiği zaman 5 dakikada çözeltide bulunan boya moleküllerinin çoğunun adsorban yüzeyine adsorbe olduğu belirlenmiştir. 5 dakika içerisinde boya moleküllerinin 25 mg/L için yaklaşık %48'inin 200 mg/L içinse %31'inin adsorplandığı görülmektedir. Fakat adsorban yüzeyinin boya molekülleri tarafından dolması sonucu adsorpsiyonun daha sonra yavaşladığı, 25 mg/L boya derişiminde 45. dakikada ancak dengeye ulaşarak giderim %76 olmuştur, 200 mg/L içinse 60. dakikada %41 olmuştur. Bizim çalışmamıza benzer bir sonuç başka bir adsorpsiyon çalışmasında da rapor edilmiştir (Mustafanejad vd., 2021). Bu çalışmada adsorpsiyonun tam olarak dengeye ulaşılmasını sağlamak için en uygun temas süresi olarak 30 dakika belirlenmiştir (Musa vd., 2023).

Başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kütle transferi ve boya moleküllerinin çözeltiden polimer yüzeyine transferi hızlanmıştır. Sonuç olarak, polimerler artan etkileşim veya çarpışma nedeniyle çok daha fazla boya molekülünü adsorbe ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi NaOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ortamındaki başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla büyük oranda artarak 25 mg/L'de 146.15 mg/g'a, 200 mg/L'de 637.04 mg/g'a ulaşmıştır. Başlangıç boya derişimindeki artışla birlikte artan adsorpsiyon kapasitesi NaOH/pDHMF'in, adsorpsiyon için yüzeyinde oldukça geniş bir aktif adsorpsiyon bölgesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. NaOH/pDHMF üzerine MV adsorpsiyonuna sürenin ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi (stok çözelti pH'sı, 25 °C, 160 rpm)

Adsorpsiyon kinetiği

Bir adsorpsiyon sürecinin mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin pH, zaman, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametreler açısından yorumlanması, adsorpsiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler sağlar. Bu çalışmada, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için birinci dereceden ve ikinci dereceden tepkime kinetiği modellerine

adsorpsiyon verileri uygulandı. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli (Pathak vd., 2024) aşağıdaki denklemle verilmektedir (Eşitlik 3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Bu denklemde, q_e ve q_t , t zamanında (mg/g cinsinden) dengede polimer üzerinde adsorbe edilen boya miktarıdır; k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak) ve t dakika cinsinden süredir. Boya adsorpsiyonu denklemine göre zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizildi ve doğrunun kesim noktasından teorik q_e değeri, doğrunun eğiminden ise k_1 adsorpsiyon hız sabiti belirlendi.

İkinci dereceden adsorpsiyon denklemi aşağıdaki şekilde verildi (Wang&Guo, 2023) (Eşitlik 4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Buradaki k_2 (g/mg·dak) ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. t 'nin t/q_t 'ye karşı grafiği çizilerek teorik q_e değeri hem eğimden, hem de kesim noktasından, adsorpsiyon hız sabiti k_2 doğrunun kesim noktasından belirlendi.

Birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanarak elde edilen kinetik veriler Çizelge 2'de verilmektedir. Elde edilen doğrusal çizgilerin korelasyon katsayıları incelendiğinde boya adsorpsiyonunun ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine ($R^2 = 0.9949$) uyduğu görülmüştür. Benzer şekilde, ikinci dereceden hız denklemi grafiğinden hesaplanan q_e değeri (263.16 mg/g), deneysel olarak bulunan değere (258.00 mg/g) oldukça yakın bulunmuştur. Sharma vd., (2020) karboksimetil selüloz yapılı nano adsorban sentezleyerek MV adsorpsiyonunun ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 2. Başlangıç MV derişiminde NaOH/pDHMF için birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hızı sabitlerinin ve hesaplanmış ve deneysel q_e değerlerinin karşılaştırılması

Boya konsantrasyonu (mg/L)	Birinci dereceden model		İkinci dereceden model				
	q_e (mg/g)	k_1 (1/dak)	q_e (hesaplanan) (mg/g)	R^2	q_e (hesaplanan) (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg·dak)
50	258.00	0.1436	153.90	0.4303	263.16	0.9949	0.00328

Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon sürecini ve dolayısıyla adsorban ve adsorbe edilen maddeler arasındaki etkileşimi açıklamak için adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan adsorpsiyon denklemleri, adsorpsiyon sırasında adsorplanan maddenin sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılımını açıklamaya yardımcı olur. MV boya moleküllerinin NaOH/pDHMF üzerindeki adsorpsiyon sonucu belirlenen değerler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi ve uygun adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır. Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen bir adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde meydana geldiğini ifade ederken doğrusallaştırılmış denklemi aşağıdaki Eşitlik 5 ile ifade edilebilir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Burada C_e adsorpsiyon çözeltisindeki denge boya konsantrasyonu (mg/L), q_m monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L Langmuir sabitidir (L/mg). Adsorpsiyon verilerinden çizilen $C_e/q_e - C_e$ doğrusunun eğiminden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi belirlenerek kayma noktasından Langmuir izoterm sabiti elde edilir.

Ayrıca, Langmuir izoterminin temel özelliklerini tanımlamak için R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 6) kullanılabilir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (6)$$

Burada C_0 adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç konsantrasyonudur (mg/L). R_L değerine bağlı olarak adsorpsiyonun uygunluğu belirlenir. Adsorpsiyon süreci $R_L > 1.0$ ise uygun değil, $R_L = 1.0$ doğrusal, $1 > R_L > 0$ ise uygun iken $R_L = 0$ olduğunda tersinmezdir (Ahmed vd., 2020).

Freundlich izoterm modeli (Eşitlik 7), moleküllerin heterojen adsorban yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyonu olarak tanımlanan ve aşağıdaki denklem ile hesaplanan bir modeldir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Burada K_F Freundlich sabitidir ve n heterojenlik faktörüdür (Serafin&Dziejarski, 2023). $\ln C_e - \ln q_e$ grafiği çizilerek grafiğin eğimi ve kaymasından K_F ve n değerleri hesaplanmış olup Çizelge 3'te verilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar, boya adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle karşılaştırıldığında Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir. MV için adsorpsiyon izoterm sonuçları, yüksek korelasyon katsayısı Langmuir izoterm modeline çok iyi bir uyum sağladığı belirlenmiştir ($R^2 = 0.9987$). Deneysel olarak bulunan q_e değerinin (637.04 mg/g) hesaplanan değer ile (769.23 mg/g) çok yakın olmadığı halde R_L değerinin de 1 ile 0 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumunu destekler niteliktedir (Alavinia vd., 2023).

Çizelge 3. MV'nin NaOH/pDHMF üzerine adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Model	Parametreler	Değerler
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0498
	q_m (mg/g)	769.23
	R^2	0.9946
	R_L	0.286
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} ·L ^{1/n} /g)	80.552
	$N=n$	2.15
	R^2	0.8784

SONUÇ

Yapılmış olan çalışmada atık sulardan bazik bir boya olan MV'nin giderilmesi için NaOH ile modifiye edilmiş olan NaOH/pDHMF polimeri sentezlenmiş ve FT-IR spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının ardından sulu çözeltiden MV'nin giderilmesi için ortamın pH'sı, boya konsantrasyonu ve temas süresi parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda maksimum adsorbe edilen MV değeri 637.04 mg·g (%40.1) olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun 1. dakikasında, modifiye polimer tarafından tutulmuş olan MV miktarı 397,25 mg·g (%26) olarak belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyonun 1. dakikasında çözeltide bulunan boya moleküllerinin yarısından daha fazlasının adsorplandığı anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, pH ortamı olarak stok boya çözeltisinin hazırlanmış olduğu ortam tercih edilmiştir ve çözelti pH'sının adsorpsiyon sürecini etkilemeyip çalışmanın stok çözelti pH'sında yürütülmesi son derece önemli bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır. MV adsorpsiyonunun üzerindeki matematiksel modeller incelendiğinde deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu bulunmuş ve MV adsorpsiyonunun homojen bir tabakada ve özdeş bölgelerde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca tercih edilen boyanın da adsorpsiyon kinetiği olarak 2. derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiş ve kimyasal olarak meydana geldiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzemenin endüstriyel atıklardan MV boyasının uzaklaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, NaOH/pDHMF'in kolay bir şekilde elde edilebilmesi ve farklı pH'lardaki çözeltilerde bütünlüklerinin korunmasından dolayı büyük ölçekli uygulamalarda kullanılması açısından avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M., Mashkooor, F., & Nasar, A. (2020). Development, characterization, and utilization of magnetized orange peel waste as a novel adsorbent for the confiscation of crystal violet dye from aqueous solution. *Groundwater for sustainable development*, 10, 100322.
- Akinterinwa, A., Oladele, E., Adebayo, A., & Adamu, M. (2024). Characterization of aqueous Pb²⁺ adsorption onto cross-linked-carboxymethyl legume starch phosphate using FTIR and SEM-EDX. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(14), 16059-16073.
- Alavinia, S., Ghorbani-Vaghei, R., Asadabadi, S., & Atrian, A. (2023). Sodium alginate/diethyleneamine-triazine-sulfonamide nanocomposite for adsorptive removal of Pb (II) and methyl violet from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 293, 126915.
- Alsawat, M. (2024). Congo Red Dye Adsorption using CuSnO₂TiO₂ Nanocomposites: Adsorption Data Interpretation by Statistical Modeling. *International Journal of Electrochemical Science*, 100611.
- Alsulaili, A., Elsayed, K., & Refaie, A. (2023). Utilization of agriculture waste materials as sustainable adsorbents for heavy metal removal: a comprehensive review. *Journal of Engineering Research*. Article in press.
- Ardelean, R., Popa, A., Visa, A., Dragan, E. S., & Davidescu, C. M. (2024). Synthesis, characterization and applications of poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized with aminophosphinic acid pendant groups as high-performance adsorbents for acetylsalicylic acid. *Polymer Bulletin*, 81(10), 8783-8809.
- Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J., & Wassermann, A. (1967). Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5(7), 1527-1538.
- Bhattacharyya, R., & Ray, S. K. (2015). Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. *Chemical engineering journal*, 260, 269-283.
- Bıyıkoğlu, M. (2011). Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın fonksiyonlandırılması ve fonksiyonlandırmaların mrtal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkilerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.
- Ciftci, H., Öktem, Z., & Testerci, H. N. (2012). Polymers from renewable resources: synthesis and characterization of poly (2, 5-dihydro-2, 5-dimethoxy furan). *Turkish Journal of Chemistry*, 36(2), 315-322.
- Dewi, R. S., Zaharani, L., Johan, M. R., & Khaligh, N. G. (2024). Synthesis and characterization of a new multifunctional aliphatic poly (amic acid): An efficient polymeric adsorbent for removing the heavy metal ions. *Journal of Molecular Structure*, 1318, 139210.
- Erduran, N. (2010). Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.
- Faizal, A. N. M., Putra, N. R., & Zaini, M. A. A. (2023). Insight into the adsorptive mechanisms of methyl violet and reactive orange from water—A short review. *Particulate Science and Technology*, 41(5), 730-739.

- Faizal, A. N. M., Putra, N. R., Aziz, A. H. A., Agi, A., & Zaini, M. A. A. (2024). Giant mud crab shell biochar: A promising adsorbent for methyl violet removal in wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 141637.
- Felipe Melo Lima Gomes, B., Araujo, C. M. B. D., do Nascimento, B. F., Silva Santos, R. K. D., Freire, E. M. P. D. L., Da Motta Sobrinho, M. A., & Carvalho, M. N. (2023). Adsorption of Cd (II) ions and methyl violet dye by using an agar-graphene oxide nano-biocomposite. *Environmental Technology*, 1-12.
- Gandini, A., & M. Lacerda, T. (2022). Furan polymers: state of the art and perspectives. *Macromolecular Materials and Engineering*, 307(6), 2100902.
- González-Tejera, M. J., de la Blanca, E. S., & Carrillo, I. J. S. M. (2008). Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. *Synthetic Metals*, 158(5), 165-189.
- Iroegbu, A. O. C., & Ray, S. S. (2024). On the chemistry of furfuryl alcohol polymerization: A review. *Journal of Polymer Science*, 62(6), 1044-1060.
- Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., Lim, L. B., Lim, L. H., & Malik, O. A. (2016). Batch adsorption studies of the removal of methyl violet 2B by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1-14.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, P., Su, Y. J., Wang, Y., Liu, B., & Sun, L. M. (2010). Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 43-48.
- Liu, C., Bai, R., & San Ly, Q. (2008). Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water research*, 42(6-7), 1511-1522.
- Liu, Q., Liu, Y., Zhang, Z., Wang, X., & Shen, J. (2020). Adsorption of cationic dyes from aqueous solution using hydrophilic silica aerogel via ambient pressure drying. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(9), 2467-2473.
- Lu, Y. C., Kooh, M. R. R., Lim, L. B. L., & Priyantha, N. (2021). Effective and simple NaOH-modification method to remove methyl violet dye via Ipomoea aquatica roots. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 5932222.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., Khalifa, M. A., El-Mallah, N. M., & Hassouba, H. M. (2019). Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103009.
- Musa, S. A., Abdulhameed, A. S., Baharin, S. N. A., AlOthman, Z. A., Wilson, L. D., & Jawad, A. H. (2023). Coal-based activated carbon via microwave-assisted ZnCl₂ activation for methyl violet 2B dye removal: optimization, desirability function, and adsorption mechanism. *Minerals*, 13(3), 438.
- Mustafanejad, F., Sajjadi, N., Marandi, R., & Zaeimdar, M. (2021). Efficient removal of crystal violet by sulphonic-modified multi-walled carbon nano-tube and graphene oxide. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(2), 30.
- Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., & Zheng, S. (2009). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 19-29.
- Pathak, H. K., Seth, C. S., Chauhan, P. K., Dubey, G., Singh, G., Jain, D., ... & Khoo, K. S. (2024). Recent advancement of nano-biochar for the remediation of heavy metals and emerging contaminants: mechanism, adsorption kinetic model, plant growth and development. *Environmental Research*, 119136.
- Patra, G., Barnwal, R., Behera, S. K., & Meikap, B. C. (2018). Removal of dyes from aqueous solution by sorption with fly ash using a hydrocyclone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5204-5211.
- Raj, A., Bethi, B., & Sonawane, S. H. (2018). Investigation of removal of crystal violet dye using novel hybrid technique involving hydrodynamic cavitation and hydrogel. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5311-5319.

- Sabna, V., Thampi, S. G., & Chandrakaran, S. (2016). Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 390-397.
- Sadiku, M., Selimi, T., Berisha, A., Maloku, A., Mehmeti, V., Thaçi, V., & Hasani, N. (2022). Removal of methyl violet from aqueous solution by adsorption onto halloysite nanoclay: experiment and theory. *Toxics*, 10(8), 445.
- Saeed, M., Iqbal, M., Iqbal, M., Salman, S. M., & Afridi, S. (2021). Study of the Synthesis and Characterization of Poly (acrylic acid-co-acrylamide)-kaolinite Composite Reference to Adsorption of Cd and Pb from Aqueous Solutions. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 43(2).
- Serafin, J., & Dziejarski, B. (2023). Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112513.
- Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Ghfar, A. A., Al-Muhtaseb, A. A. H., ... & Stadler, F. J. (2020). Carboxymethyl cellulose structured nano-adsorbent for removal of methyl violet from aqueous solution: isotherm and kinetic analyses. *Cellulose*, 27, 3677-3691.
- Silva, V. C., Araújo, M. E. B., Rodrigues, A. M., Vitorino, M. D. B. C., Cartaxo, J. M., Menezes, R. R., & Neves, G. A. (2021). Adsorption behavior of crystal violet and congo red dyes on heat-treated brazilian palygorskite: *Kinetic, isothermal and thermodynamic studies*. *Materials*, 14(19), 5688.
- Thompson, J. D., Deshpande, P., & Yadav, O. (2022). Polyacrylamide polymers for the removal of heavy metals: A review. *International Journal of Advances in Engineering and Management*, 4 (9), 181-186.
- Tiwari, A. N., Tapadia, K., & Thakur, C. (2022). An enhanced method for the removal of methyl violet dye using magnetite nanoparticles as an adsorbent: Isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Water Science & Technology*, 86(4), 625-642.
- Tsyurupa, M. P., & Davankov, V. A. (2006). Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review. *Reactive and Functional Polymers*, 66(7), 768-779.
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508.
- Verma, S. P., Mallela, N. R., & Sarkar, B. (2020). An efficient removal of crystal violet from aqueous solution using rhamnolipid micellar solubilization followed by ultrafiltration and modeling of flux decline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104443.
- Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(21), 1837-1865.