



## Asidik boyaların poli(akrilamid-vinilimidazol) hidrojel kullanılarak atık sulardan giderimi

### Removal of acid dyes from wastewater using poly(acrylamide-vinylimidazole) hydrogel

Emir TOSUN<sup>1\*</sup>, Cihangir BOZTEPE<sup>2</sup>, Ahmet BAYSAR<sup>3</sup>, Asım KÜNKÜL<sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye.

emir.tosun@inonu.edu.tr; ahmet.baysar@inonu.edu.tr; asim.kunkul@inonu.edu.tr

<sup>2</sup>Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye.

cihangir.boztepe@inonu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 22.04.2019, Kabul Tarihi/Accepted: 24.09.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.13914

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

#### Öz

Bu çalışmada, asidik bir boyarmadde olan Asit Mavi 193 (Isolan Dark Blue 2S-GL-03)'ün sulu çözeltiden yeni sentezlenen poli(Akrlamid-Vinilimidazol) (poli(AAm-VI)) hidrojelini kullanılarak kesikli sistemde adsorpsiyon ile giderimi incelenmiştir. Sentezlenen hidrojel SEM, FTIR ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesi üzerine boyarmaddenin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, hidrojel miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Hidrojel miktarı arttıkça zaman adsorplanan boya miktarının arttığı belirlenmiştir. En fazla adsorpsiyon pH 1.5 değerinde meydana geldiği gözlenmiştir. Başlangıç Asit Mavi 193 boya madde derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve hidrojel miktarı sırasıyla 250 mg/L, 1.5, 600 rpm ve 2 g/L iken 90 dakika işlem süresi sonunda elde edilen giderim yüzdesi %99.8'dir. Boyarmaddenin poli(AAm-VI) hidrojelini ile arasındaki ilişkiyi ifade etmek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermeleri kullanılmış ve kinetik analizleri yapılmıştır. Korelasyon katsayısının (R<sup>2</sup>) değeri, farklı modellerin en iyi model uyumu göstergesi olarak kullanılmış ve denge verilerinin R<sup>2</sup>'leri büyük olan Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, poli (AAM-VI) hidrojelini, asidik boyalarının kirli sudan uzaklaştırılması için uygun bir sorbent olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, Asidik boyarmadde, Hidrojel, Asit mavi 193, Atıksu arıtımı

#### Abstract

In this study, the removal of acidic dyestuff, Acid Blue 193 (Isolan Dark Blue 2S-GL-03) from the aqueous solution by using the newly synthesized poly (Acrylamide-Vinylimidazole) (poly (AAM-VI)) hydrogel in the batch system was investigated by adsorption. The synthesized hydrogel was characterized by SEM, FTIR and TGA methods. The effects of the initial concentration of dyestuff, initial pH value of solution, hydrogel dosage, contact time and stirring speed on the adsorption process were studied. It was determined that the amount of the adsorbed dyestuff increased when hydrogel dosage increased. The maximum adsorption was observed to occur at pH 1.5. While the initial solution concentration, initial pH value, contact time, stirring speed, and hydrogel dosage were 250 mg/L, 1.5, 90 minute, 600 rpm, and 2 g/L, respectively, the efficiency of dye adsorption on hydrogel was 99.8%. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms were used to express the relationship of dyestuff with poly (AAM-VI) hydrogel and kinetic analyzes were performed. The correlation coefficient (R<sup>2</sup>) was used as an indicator of the best model fit of the different models and it was determined that the equilibrium data fit the Freundlich isotherm model and the pseudo second order kinetic model which have large R<sup>2</sup> values. The results showed that poly (AAM-VI) hydrogel could be used as a suitable sorbent to remove acidic dyes from contaminated water.

**Keywords:** Adsorption, Acidic dyestuff, Hydrogel, Acid blue 193, Wastewater treatment

## 1 Giriş

Sanayileşme ve endüstriyel gelişmenin sonucu olarak meydana gelen en önemli çevresel sorunlardan biri su kirliliğidir. Başta tekstil olmak üzere kağıt, plastik, kozmetik ve gıda gibi çeşitli endüstriyel alanlarda boya ve boyar maddeler etkin olarak kullanılmakta, bu sanayilerin atık suları iyi bir şekilde arıtılmaması insan sağlığını ve çevreyi önemli derecede tehdit etmektedir [1],[2]. Boyar maddeler, sudaki çözünürlükleri çok yüksek olduğu için önemli bir su kirliliği kaynağıdır ve mikro yapılı canlılar için zehirli, tüm hayvanlar için kanserojen etkiler göstermektedir. Boyar madde içeren göl, nehir, akarsu gibi çeşitli sularda güneş ışınlarının derinliklere ulaşmamasından dolayı fotosentezin yeterli derecede olmaması ve boya maddelerin biyolojik olarak parçalanması nedeniyle toksik aromatik yapıların oluşması ekolojik dengenin bozulmasına, kanser gibi hastalıkların artmasına neden olmaktadır [3]-[5].

Atık sulardan boya madde giderimi için; kimyasal oksidasyon, membran filtrasyon, koagülasyon, adsorpsiyon, fotokimyasal ve biyolojik parçalanma gibi pek çok yöntem mevcuttur. Fakat ekonomik ve çevresel maliyetler göz önüne alındığında adsorpsiyon işlemi, kolay uygulanabilir olması, maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir [6],[7]. Adsorpsiyon işleminde yüksek miktarda boya giderimi sağlanır ve en belirgin avantajı; boyayı bölmeden, parçalamadan atık sudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boya maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırmaktadır [8]-[10]. Adsorpsiyonla boya giderilmesi işleminde adsorpsiyon miktarı, başlangıç boya derişimine büyük ölçüde bağlıdır. Başlangıçtaki boya derişiminin etkisi, boya derişimi ile adsorbanın yüzey alanı arasındaki yakın ilişkiye bağlıdır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileşime gireceği ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir vereceği konusunda açıklama için önemlidir. Adsorpsiyon mekanizmasının ve denge durumunun açıklığa kavuşturulmasında önemli bir rol

oyunlar. Bu amaçla çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir ve Freundlich modelleri, adsorpsiyon izotermi tanımlamak için en çok kullanılan modellerdir [11],[12]. Birçok çalışmada, adsorpsiyon tekniği ile tekstil boyar maddelerinin atık suların giderilmesinin uygun bir yol olduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon uygulamalarında en çok kömür, aktif karbon, polimerler, silika ve bu malzemelerin birbirleri ile kompozit ürünleri adsorban olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin, mekanik dayanım, yüzey yük çeşitliliği, gözenekli yapısı ve tekrar kullanımı avantajlarından dolayı atık suların arıtımında adsorban olarak kullanımı yaygın hale gelmiştir [13], [14].

Hidrojel, birbirleriyle üç boyutta çapraz bağlanmış, ağ yapılı, hidrofilik ve kendi kuru ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilen gözenekli polimerlerdir [15],[16]. Hidrojellerle adsorpsiyon, genellikle iyonlaşabilen fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel grupların varlığı sayesinde hidrojel, boyar maddeleri adsorplayabildikleri bilinmektedir [17],[18].

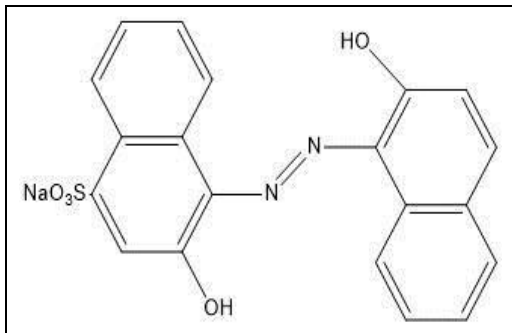
Son yıllarda, vinil imidazol (VI) bazlı hidrojel, imidazol halkası üzerindeki elektron sağlayıcı azot atomu tarafından farklı moleküler parçalara güçlü bir bağlanma eğilimi göstermesi ve zayıf baz karakterine sahip imidazol grupları kolayca protonlanarak pH'a bağlı hacim değişim davranışı sergilemesi nedeniyle büyük ilgi haline gelmiştir [19],[20]. VI içeren hidrojel, buldukları ortamın asitlik derecesinin artmasıyla polimer zincirleri arasında meydana gelen elektrostatik itmenin artışına bağlı olarak su moleküllerinin ağ yapısına difüzyonu kolaylaşır ve hidrojel şişme kapasitesinde artış meydana gelir. VI bazlı hidrojel sahip olduğu benzersiz ve çok yönlü özellikleri sayesinde, ağır metal ve boyar maddelerin adsorpsiyonunda, biyolojik olarak aktif maddelerin taşınmasında, ilaç salım sistemlerinde ve biyomalzemelerde kullanılmaktadır [21],[22].

Bu çalışmada, poli(Akrilamid-Vinilimidazol) (poli(AAM-VI)) hidrojel sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojel yapısal karakterizasyonlarını belirlemek için SEM görüntüleri ve FT-IR spektrumları alınmış ve TGA analizi yapılmıştır. Elde edilen hidrojel, sentetik olarak sulu çözeltisi hazırlanan Isolan Dark Blue 2S-GL-03 (Acid Blue 193 = AB 193) asidik tekstil boyasını adsorplama etkinliği Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri ile incelenmiştir.

## 2 Materyal ve yöntem

### 2.1 Kullanılan kimyasallar

Çalışmada, boyar madde olarak Şekil 1'de molekül yapısı verilen Acid Blue 193 (Isolan Dark Blue 2S-GL-03 = AB193) boyası kullanılmıştır.



Şekil 1: AB193 boyasının molekül yapısı.

Akrilamid (AAM) ve Vinil imidazol (VI) monomerleri, hızlandırıcı olarak tetrametilenetildiamin (TEMED) Merck (Almanya) firmasından; çaprazbağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid ve başlatıcı olarak amonyum peroksidisülfat (APS) Sigma-Aldrich (Amerika) firmasından temin edilmiş ve ileri saflaştırma tekniklerine ihtiyaç duyulmadan alındıkları şekilde kullanılmışlardır.

### 2.2 Hidrojel sentezi

Polimerik örnekler çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon işlemleri cam tüplerde gerçekleştirilmiştir. Kopolimerlerin hazırlanmasında AAM monomerinin sudaki çözeltisine toplam monomerin molce % 50' si kadar VI komonomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına stok çözeltilerden sırasıyla gerekli miktarlarda çapraz bağlayıcı MBA (molce %1), hızlandırıcı TEMED (molce %2) ve başlatıcı KPS (molce %2) eklenmiştir. Başlatıcı ile polimerizasyon işlemi başlamadan önce sistem azot gazından geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Polimerizasyon işlemi buz banyosunda, 0°C de gerçekleştirilmiştir. Polimerler 24 saat buz banyosuyla birlikte buzdolabında bekletilmişlerdir. Adsorpsiyon için kullanılan örnekler, 60°C de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan polimerler havanda dövülerek, granül haline getirilmiştir [16].

### 2.3 Hidrojellerin pH'a bağlı şişme çalışması

Cam tüplerde polimerizasyon sonucu elde edilen jeller, cam tüpler kırılarak çıkarılıp, yaklaşık 20 mm uzunluğunda kesilmiştir. Hidrojeller yıkanıp, etüvde kurutulduktan sonra farklı pH değerlerindeki tampon çözeltilerde denge şişme değerine ulaşana kadar şişmeye bırakılmıştır. Hidrojellerin dengede şişme değerlerinin hesaplamak için Eşitlik 1 kullanılmıştır. Burada; DŞ; dengede şişme değerini m<sub>d</sub>; dengedeki hidrojel kütlesini, m<sub>0</sub>; kuru polimerin kütlesini göstermektedir [15].

$$DŞ = \frac{m_d - m_0}{m_0} \quad (1)$$

### 2.4 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri, 100 mL'lik ağzı kapalı balonlar kullanılarak manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde bilinen derişimlerde 50 mL AB 193 boya çözeltisi balonlara konulduktan sonra belirlenen miktardaki poli(AAM-VI) hidrojel bu çözeltilerin içerisine eklenmiş ve belirli sürelerde karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi sonunda çözeltilerden örnekler alınarak sulu ortamda adsorplanmadan kalan boya miktarları 576 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometresinde (Shimadzu marka, UV-VIS 1900 model) ölçülerek belirlenmiştir. Deneylerde hidrojel miktarının (1-4 g/L), AB 193 boyasının başlangıç derişimlerinin (250-1000 mg/L), çözeltilerin başlangıç pH değeri (pH 1.5-8), karıştırma hızı (200-600 rpm) ve temas süresinin (0-90 dk) boya adsorpsiyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bütün deneyler laboratuvar ortam sıcaklığında yapılmıştır. Adsorplanan boya derişimi (% olarak) aşağıdaki Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır [15].

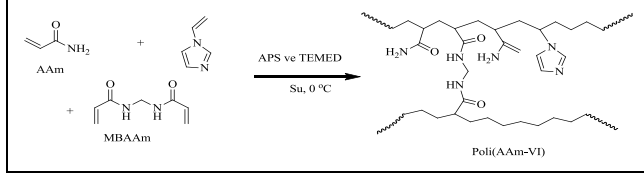
$$\% \text{ Adsorplanan boya} = \left( \frac{C_i - C_t}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte, C<sub>i</sub> ve C<sub>t</sub> (mg/L) sırasıyla başlangıçta ve t süresi sonunda çözeltideki boya derişimleridir.

### 3 Deneysel sonuçlar

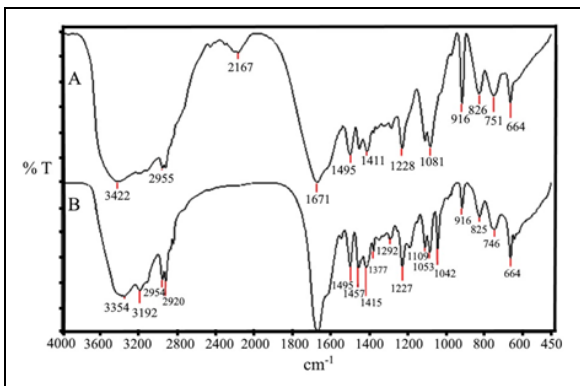
#### 3.1 Hidrojellerin karakterizasyonu

Poli(Akrilamid-Vinil imidazol) (Poli(AAm-VI) hidrojelleri, çözeltide serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2: Poli(AAm-VI) hidrojelinin hazırlanması.

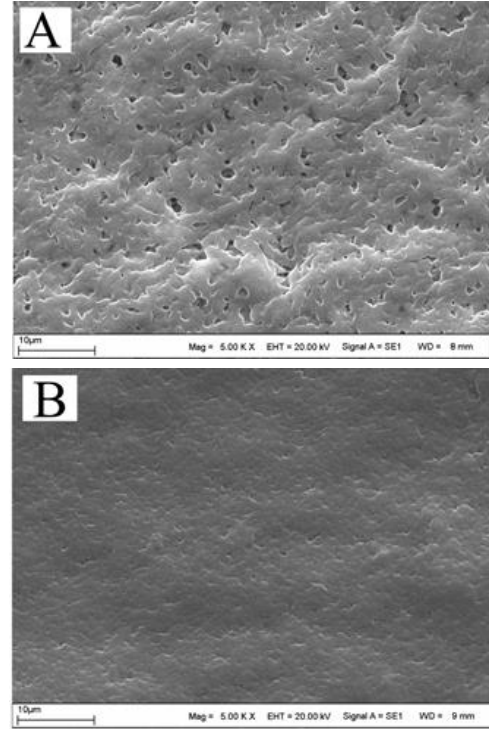
Hazırlanan Poli(AAm-VI) hidrojelinin AB 193 boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR (Perkin Elmer marka, BX model, 450-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te hidrojelin adsorpsiyon öncesi spektrumu incelendiğinde (A spektrumu); 3422  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik N-H titreşimlerini, 2955  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik metil gruplarına ait C-H titreşimlerini, 1671 ve 1618  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla amid (I) ve amid (II) gruplarına ait N-H titreşimlerini temsil etmektedir. Vinil imidazole ait karakteristik pikler, 1495  $\text{cm}^{-1}$ 'de imidazole ait halka içi C=N titreşimini, 1228 ve 1081  $\text{cm}^{-1}$ 'de halka içi C-N titreşimlerini göstermektedir. 916  $\text{cm}^{-1}$ 'de heterosiklik halkaya ait dış bükülme titreşimi görülmektedir. 1411, 826 ve 751  $\text{cm}^{-1}$ 'deki titreşimler metil gruplarına ait C-H titreşimlerini göstermektedir [16],[23]. AB 193 boyasının adsorpsiyon işlemi, 2 g/L hidrojelin kullanılarak pH 5, 400 rpm karıştırma hızı, 500 mg/L boya derişimi şartlarında 24 sa. süreyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası kurutulmuş hidrojelin FT-IR spektrumu çekilmiştir (Şekil 3 (B)). Adsorpsiyon sonrası Şekil 3 (B)'de FT-IR spektrumu adsorpsiyon öncesi spektrumla karşılaştırıldığında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu görülmemektedir. Bu durumda, AB 193'ün poli(AAm-VI) hidrojeli kullanılarak gideriminin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3: Poli(AAm-VI) hidrojeline ait adsorpsiyon öncesi (A), sonrası (B) FT-IR spektrumu.

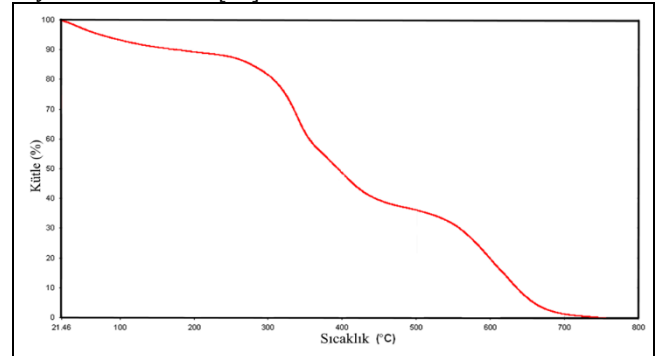
Poli(AAm-VI) hidrojelinin Şekil 4'te verilen adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM (Leo-Evo Marka, 40xVP model, 3-30 keV) görüntüleri incelendiğinde, hidrojelin oldukça gözenekli, gözenek boyutunun mikro yapı ve gözenek dağılımının düzenli olduğu görülmektedir (Şekil 4 (A)). Bu özellikler hidrojelin oldukça geniş yüzey alanına sahip olduğunun göstergesidir. Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (Şekil 4 (B)) incelendiğinde gözeneklerin kapandığı yani AB 193 boyasının

hidrojelerine oldukça etkin bir şekilde adsorbe olduğu görülmektedir.



Şekil 4: Poli(AAm-VI) hidrojellerine ait adsorpsiyon öncesi (A), sonrası (B) SEM fotoğrafları.

Şekil 5'te Poli(AAm-VI) hidrojeline ait termal gravimetrik analiz (TGA) (Shimadzu marka, TGA 60 model) termogramı verilmiştir. Bu analiz incelendiğinde; poli(AAm-VI) polimerinin yapısında inorganik bir yapı bulunmadığından dolayı oluşan termogram eğrisinde meydana gelen kütle kaybı net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Tam kütle kaybı yaklaşık 680°C'de meydana gelmiştir. 40-130 °C arasındaki yaklaşık %8'lik basit kütle kaybı nemden kaynaklanmaktadır. Termal bozunmaya karşı dayanım yaklaşık 220°C sıcaklığa kadar sürmektedir. Bu sıcaklık civarından sonra yapıda iki kademeli olarak kütle kaybı görülmektedir. İlk termal bozunmanın görüldüğü sıcaklık 220-310 °C arasındadır. Bu sıcaklık aralığında polimeri oluşturan düz, dallanmış ve çapraz bağlı alifatik yapı zincirler bozunmaktadır. İkinci termal bozunmanın yaşandığı 420-580°C arasındaki sıcaklıkta, yapı içerisinde bulunan ve hetero aromatik yapıda olan imidazol gruplarından kaynaklanmaktadır [23].

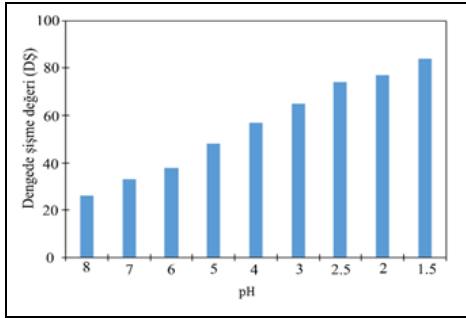


Şekil 5: Poli(AAm-VI) hidrojeline ait TGA termogramı.



### 3.2 Hidrojellerin şişme karakterizasyonu

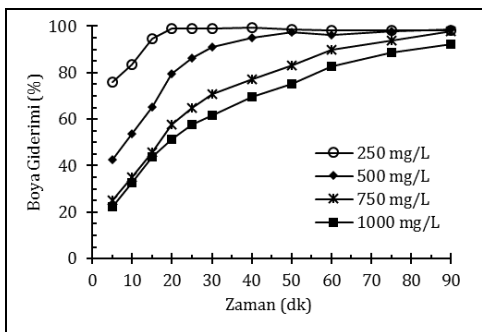
Hidrojellerin, içinde buldukları ortama bağlı olarak gösterdikleri iyonlaşma derecesi, polimer zincirlerinin üzerindeki asidik ve bazik grupların sayısına bağlıdır. Genel olarak asidik gruplar taşıyan hidrojeller bazik pH bölgesinde; bazik gruplar taşıyan hidrojeller ise asidik pH bölgesinde daha çok şişme eğilimi gösterirler [24]. Hidrojellerin pH değişimine bağlı olarak gösterdikleri bu şişme davranışının miktarı; iyonik monomerlerin derişimine ve yük şiddetlerine, çapraz bağ yoğunluğuna, ortamın pH değerine ve iyonik derişimine bağlıdır [20],[25],[26]. Şekil 6'da Poli(AAm-VI) hidrojeline ait farklı pH değerlerindeki dengede şişme kapasiteleri gösterilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, ortamın pH derecesinin artmasıyla denge şişme kapasitesinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durumun nedeni imidazol gruplarında yer alan azotun protonlanma derecesinin artmasıyla polimer zincirleri üzerinde benzer yüklü iyon derişiminin artmasıdır. Böylece, zincirler arasında artan elektrostatik itme kuvvetiyle su hidrojel içine daha kolay difüzyon olur ve denge şişme kapasitesi artar.



Şekil 6: Poli(AAm-VI) hidrojelinin farklı pH değerlerindeki çözeltilerde dengede şişme değerleri.

### 3.3 Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

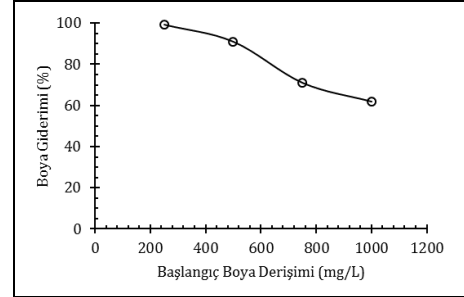
Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli parametrelere biri de temas süredir. Süre deneyleri 2 g/L hidrojel kullanılarak 250-1000 mg/L boya derişimlerinde 400 rpm karıştırma hızında, laboratuvar ortam sıcaklığında ve doğal çözelti pH'ında (pH 7) yürütülmüştür ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, ilk 30 dakikalık sürede özellikle düşük derişimlerinde (250, 500 mg/L) adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu süreden sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamış, düşük derişimler (250, 500 mg/L) için 50 dakikadan sonra, yüksek derişimler (750, 1000 mg/L) için ise yaklaşık 85 dakikadan sonra hemen hemen denge haline ulaşmıştır.



Şekil 7: Boya gideriminde başlangıç boya derişimi etkisinin zamanla değişimi.

### 3.4 Adsorpsiyon üzerine başlangıç derişiminin etkisi

Başlangıç boya derişimi ile boya giderim değışimi, yine 250-1000 mg/L derişim aralığında, 400 rpm karıştırma hızında, laboratuvar ortam sıcaklığında ve doğal çözelti pH'ında (pH 7) 30 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda incelenmiş ve sonuçlar Şekil 8'de gösterilmiştir.

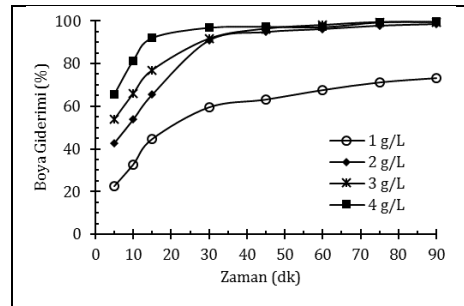


Şekil 8: Boya gideriminde başlangıç boya derişiminin etkisi.

Başlangıç boya derişimi arttıkça % boya giderimi azalmakta fakat adsorpsiyon belirgin bir şekilde artmaktadır. 2 g/L hidrojel miktarında 250 mg/L boya derişiminde %99.12 boya giderimi elde edilirken, 1000 mg/L başlangıç boya derişiminde %61.8 boya giderimi gözlenmiştir. Ayrıca; 250, 500, 750 ve 1000 mg/L başlangıç derişimi ile yapılan çalışmalarda dengede adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 123, 246, 367 ve 484 mg/g bulunmuştur.

### 3.5 Adsorpsiyon üzerine hidrojel miktarının etkisi

Boya adsorpsiyonu üzerine hidrojel miktarının etkisini görmek için 1, 2, 3 ve 4 g/L hidrojel derişimlerinde belirli temas sürelerinde (5-90 dk) 500 mg/L başlangıç derişimine sahip boya çözeltisi kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında, laboratuvar ortam sıcaklığında ve doğal çözelti pH'ında (pH 7) deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir.



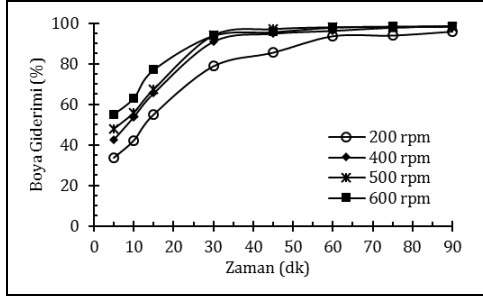
Şekil 9: AB 193 boyasının adsorpsiyonu üzerine hidrojel miktarının etkisi.

Şekil 9'dan görüldüğü gibi hidrojel miktarının artmasıyla zamanla giderilen boya miktarı artmaktadır. Bu durum, hidrojel miktarının artmasıyla yüzey alanının veya boya çözeltisindeki renk veren iyonların tutunabileceği adsorpsiyon bölgelerinin artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, kullanılan tüm hidrojel miktarları için 30 dk. adsorpsiyon süresinde dengeye ulaşıldığı söylenebilir.

### 3.6 Adsorpsiyon üzerine karıştırma hızının etkisi

Hidrojel kullanılarak boya adsorpsiyonu üzerine çözeltinin karıştırma hızının etkisini incelemek için 200, 400, 500 ve 600 rpm karıştırma hızlarında, 500 mg/L başlangıç boya derişimi, 50 mL toplam çözelti hacmi, 2 g/L reçine kullanılarak

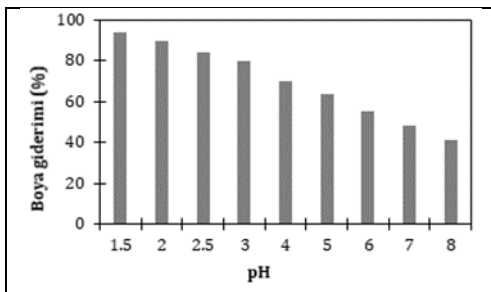
laboratuvar ortam sıcaklığında ve doğal çözelti pH'ında (pH 7) 5-90 dk. temas süresi aralığında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10: Boya adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi. Karıştırma hızının artmasıyla giderilen boya miktarının arttığı görülmektedir. Yine 30 dk. temas süresinde her bir karıştırma hızında hemen hemen denge değerlerine ulaşılmıştır. 200 rpm karıştırma hızında 30 dk. süre sonunda çözeltide bulunan boyanın %79'u giderilmişken 600 rpm karıştırma hızında aynı sürede %94 boya giderimi gerçekleşmiştir. Daha yüksek karıştırma hızlarında hemen hemen benzer sonuçlar elde edildiği için şekilde gösterilmemiştir. Karıştırma hızının artmasıyla difüzyon hızının artmasına bağlı olarak boya gideriminin artması açıklanabilir. 400 rpm karıştırma hızından daha hızlı karıştırma hızlarında yaklaşık aynı oranda giderim elde edildiğinden optimum karıştırma hızı 400 rpm'dir.

### 3.7 Adsorpsiyon üzerine başlangıç pH değerinin etkisi

Ortamın pH değerine bağlı olarak, adsorban ve adsorplanan maddelerin yük şiddetleri ve dolayısıyla elektrostatik etkileşimleri değişeceğinden, ortam pH'nın adsorpsiyon üzerinde etkisi çok büyüktür. Bu nedenle poli(AAm-VI) hidrojenlerinin farklı pH'lardaki asidik boya giderimini incelemek için pH 1.5 ile 8 arasında değişen pH ortamlarında deneyler yürütülmüştür ve % adsorpsiyon değerleri Şekli 11'de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde poli(AAm-VI) adsorbanının en yüksek şişme kapasitesi olan pH 1.5'te olduğu görülmektedir. Bu pH değerinde elde edilen giderim doğal çözelti pH değerinde (pH 7) elde edilen giderimin yaklaşık iki katıdır. Adsorpsiyonda gerçek ortam koşulları gözetildiğinden çalışmada parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenirken pH değeri sabit tutulmuş ve doğal çözelti pH'ında işlemler gerçekleştirilmiştir. Şişme kapasitesinin değişimine benzer olarak, ortamın pH değerinin artması ile adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir (Şekil 11).



Şekil 11: Boya giderimine başlangıç pH etkisi.

Adsorpsiyon kapasitesinin, hidrojel şişme kapasitesi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. Ortamın asitlik şiddetinin artmasıyla polimerin imidazol grubu üzerinde bulunan azot atomları protanlanarak adsorbanın pozitif yük yoğunluğu

artmaktadır. Pozitif yüklü adsorban ile boya madde üzerinde yer alan kısmi negatif yüklü hidroksil ve sülfonat grupları arasında elektrostatik etkileşim sayesinde azalan pH ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülmektedir.

### 3.8 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon prosesinde adsorban ile adsorplanan madde arasındaki denge durumu izotermelerle ifade edilir. Bu çalışmada, izoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermeleri kullanılmış olup, formülleri sırasıyla Eşitlik 3, Eşitlik 4, Eşitlik 5 ve Eşitlik 6'da belirtildiği gibi aşağıda verilmiştir [27].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Burada,  $q_e$  ve  $q_m$  sırasıyla denge zamanında ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g),  $C_e$  denge zamanında çözeltide kalan boyanın derişimini (mg/L),  $K_L$  enerjiyle ilişkili bir sabit (L/mg),  $K_F$  ((mg/g)(L/g)<sup>1/n</sup>) ve  $n$  Freundlich sabitleridir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (5)$$

Burada,  $B=RT/b$  olup soğurma ısı (J/mol),  $R$  ideal gaz sabiti (J/molK),  $T$  sıcaklık (K),  $K_T$  Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g),  $b$  Temkin izoterm sabitidir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \quad (7)$$

Burada,  $\beta$  Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti,  $\varepsilon$  Polanyi potansiyelidir.  $\beta$  değerinden Eşitlik 8 yardımıyla adsorpsiyon enerjisi hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

$E$  enerji değerinin 8 kJ/mol değerinden küçük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon, 8-16 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyonun iyon değişimi adsorpsiyonu ve 16 kJ/mol'den büyük olması durumunda ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu anlamına gelmektedir [28,29]. AB 193 boyasının poli(AAm-VI) hidrojeni ile adsorpsiyonu çalışmalarında izoterm çalışmaları, doğal pH, 400 rpm çalkalama hızı ve 3 saat adsorpsiyon süresi seçilerek yapılmış ve 100 - 1250 mg/L aralığında 12 farklı başlangıç boya derişimi kullanılmıştır. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri Şekil 12'de verilmiştir. Bu izotermelere ait parametreler için elde edilen değerler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1: Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.

Adsorpsiyon İzotermi					
Langmuir			Freundlich		
$q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
1000	0.031	0.9567	40.266	1.368	0.9937
Temkin			Dubinin-Radushkevich		
$B$	$K_T$	$R^2$	$q_m$	$E$	$R^2$
159.08	0.569	0.9295	287.44	0.62	0.6459

İzoterm grafikleri karşılaştırıldığında, Freundlich izoterm modeli grafiğinde regresyon katsayısı ( $R^2=0,9937$ ) değeri daha yüksek olduğundan dolayı AB 193 boyasının poli(AAm-VI) hidrojeni ile adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Bu durum hidrojel yüzeyinde

adsorpsiyon tabakasının heterojen olduğunu ve farklı adsorpsiyon tabakalarının olduğunu göstermektedir.  $n > 1$  olduğundan AB 193 boyasının poli(AAm-VI) hidrojel ile adsorpsiyonu uygundur. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinde E değerinin 0.62 kJ/mol olarak 8 kJ/mol değerinden küçük olması AB 193 boyasının poli(AAm-VI) hidrojel ile adsorpsiyonunun fiziksel yolla gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon sonrası FT-IR sonuçları ile de desteklenmektedir.

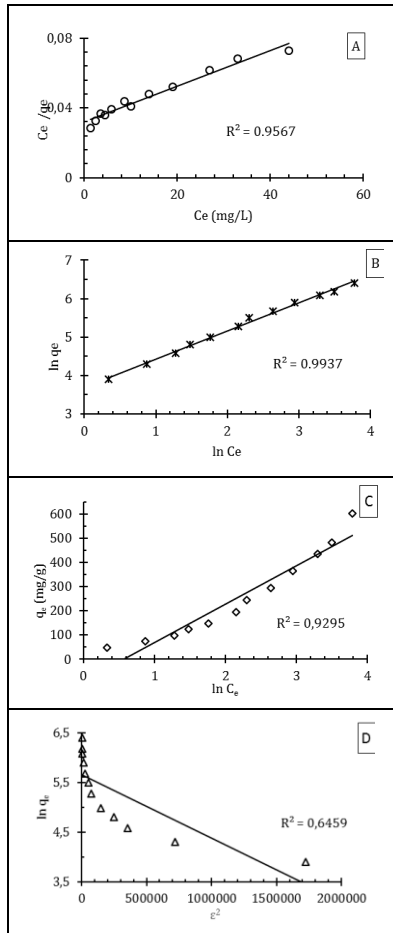
### 3.9 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin kinetik analizi genellikle sırasıyla Eşitlik 9 ve 10'da verilen yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller kullanılarak yapılır [27].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

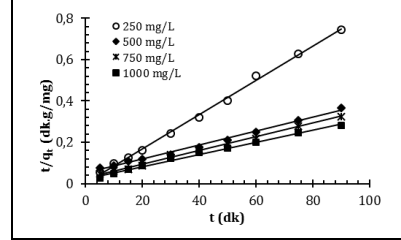
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Bu eşitliklerde,  $q_e$  denge durumunda adsorplanan boya miktarı (mg/g),  $q_t$  t zamanında adsorplanan boya miktarı (mg/g),  $k_1$  birinci mertebe adsorpsiyon için hız sabiti (1/dk.),  $k_2$  ikinci mertebe adsorpsiyon için hız sabiti (g/mg.dk.) ve t adsorpsiyon süresini (dk.) göstermektedir. Adsorpsiyon kinetiğini tayin etmek için Eşitlik 9 ve 10'a göre grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen grafiklerdeki doğruların



Şekil 12: AB 193 boya gideriminde. (A): Langmuir. (B) Freundlich. (C): Temkin ve (D): Dubinin-Radushkevich İzoterm modelleri.

eğim ve kaymalarından faydalanarak yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik için elde edilen  $q_e$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi yalancı ikinci mertebe için daha yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir. Böylece hidrojel kullanılarak asidik boyar maddenin adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetiğe uyduğu söylenebilir. Şekil 13'te ikinci mertebe kinetik model için elde edilen grafik gösterilmiştir.



Şekil 13: Boya adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik grafiği.

## 4 Sonuçlar ve tartışma

Literatürde hidrojel kullanılarak boya giderimi çalışmalarının çoğunluğunda hidrojellein katyonik maddeler üzerinde etkili bir adsorban olduğunu belirtilmektedir [30]. Anyonik yani asidik boyaların hidrojel ile giderimine yönelik çalışmalar kısıtlı bulunmaktadır. Varolan çalışmalar da çoğunlukla hidrojellerin farklı anyonik boyalarda, katyonik boyalarda olduğundan daha düşük adsorpsiyon kapasitelerini ortaya çıkarmaktadır [31],[32],[33]. Sonuçta, bu çalışmada poli(AAm-VI) hidrojelini sentezlemiştir. Bu hidrojellerin AB 193 gibi asidik boyar maddeleri çözelti ortamından başarılı bir şekilde giderilebileceği deneysel sonuçlarla ortaya konulmuştur. poli(AAm-VI) hidrojel alternatif ve aynı zamanda asidik (anyodik) boyalara seçici yeni bir adsorban madde olarak kullanılabilir. Başlangıç AB 193 boya madde derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve hidrojel miktarı sırasıyla 250 mg/L, 1.5, 600 rpm ve 2 g/L iden 90 dakika işlem süresi sonunda elde edilen giderim yüzdesi % 99.8'dir. Denge verilerinin Freundlich izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile tanımlanabileceği bulunmuştur.

## 5 Kaynaklar

- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255, 2001.
- [2] Vijayaraghavan K, Yun YS. "Biosorption of CI Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.". *Dyes and Pigments*, 76(3), 726-732, 2008.
- [3] Çelekli A, Yavuzatmaca M, Bozkurt H. "Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*". *The Chemical Engineering Journal*, 152(1), 139-145, 2009.
- [4] Dulman V, Cucu-Man SM. "Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust". *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457-1464, 2009.
- [5] Jesus AMD, Romão LPC, Araújo BR, Costa AS, Marques JJ. "Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes". *Desalination*, 274(1), 13-21, 2011.

Tablo 2: Boya adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model			Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/dk.)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.dk)	R <sup>2</sup>
250	16.77	0.0428	0.8500	120.48	0.00604	0.9972
500	396.27	0.0827	0.9531	294.12	0.000228	0.9930
750	292.19	0.0345	0.9853	303.03	0.000383	0.9956
1000	290.91	0.0069	0.9628	333.33	0.000391	0.9941

- [6] Dizge N, Aydiner C, Demirbaş E, Kobya M, Kara S. "Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies". *Journal of Hazardous Materials*, 150, 737-746, 2008.
- [7] O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenco N, Pinheiro HM, Delee W. "Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: A review". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(11), 1009-1018, 1999.
- [8] Çelekli A, İlgün G, Bozkurt H. "Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*". *Chemical Engineering Journal*, 191, 228-235, 2012.
- [9] İnal M, Çağdaş TB, Yiğitoğlu M. "Akrilamid-krotonik asit iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojellerinin metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanımı". *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 9(2), 120-130, 2017.
- [10] Hsu TC. "Adsorption of an acid dye onto coal fly ash". *Fuel*, 87, 3040-3045, 2008.
- [11] Özcan AS, Erdem B, Özcan A. "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266, 73-81, 2005.
- [12] Erdem M, Yüksel E, Tay T, Çimen Y, Türk H. "Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their properties towards p-nitrophenol from aqueous solution". *Journal of Colloid Interface Science*, 333(1), 40-48, 2009.
- [13] Karadağ E, Saraydin D, Güven Ö. "Cationic dye adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions". *Polymers for Advanced Technologies*, 8(9), 574-578, 1997.
- [14] Tang Q, Wu J, Sun H, Fan S, Hu D, Lin J. "Synthesis of polyacrylate/poly(ethylene glycol) hydrogel and its adsorption properties for heavy metal ions and dye". *Polymer Composites*, 30(8), 1183-1189, 2009.
- [15] Boztepe C, Şölener M, Yüceer M, Künkül A, Kabasakal OS. "Modeling of swelling behaviors of acrylamide-based polymeric hydrogels by intelligent system". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 1647-1656, 2015.
- [16] Boztepe C, Tosun E, Bilenler T, Şişlioğlu K. "The synthesis, characterization and investigation of antimicrobial inhibition kinetics of acrylamide based hydrogel-silver nanocomposite system". *Third International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference*, Istanbul, Turkey, 30 November - 1 December 2015.
- [17] Saraydın D, Karadağ E, Güven O. "Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption". *Journal of Applied Polymer Science*, 79(10), 1809-1815, 2001.
- [18] Duran S, Şolpan, D, Güven O. "Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1-4), 196-199, 1999.
- [19] Genc F, Uzun C, Guven O. "Quaternized poly(1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption". *Polymer Bulletin*, 73(1), 179-190, 2016.
- [20] Erdem B. "Synthesis and characterization studies of a series of N-vinylimidazole-based hydrogel". *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik Dergisi*, 17(5), 974-983, 2016.
- [21] Tu J, Zhou J, Wang CF, Zhang Q, Chen S. "Facile synthesis of N-vinylimidazole-based hydrogels via frontal polymerization and investigation of their performance on adsorption of copper ions". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(18), 4005-4012, 2010.
- [22] Molina MJ, Gomez-Anton MR, Rivas BL, Maturana HA, Pierola IF. "Removal of Hg(II) from acid aqueous solutions by poly(N-vinylimidazole) hydrogel". *Journal of Applied Polymer Science*, 79(8), 1467-1475, 2001.
- [23] Boztepe C, Künkül A, Yaşar S, Gürbüz N, "Heterogenization of homogeneous NHC-Pd-pyridine catalysts and investigation of their catalytic activities in Suzuki-Miyaura coupling reactions". *Journal of Organometallic Chemistry*, 872, 123-134, 2018.
- [24] Deligkaris K, Tadele, ST, Olthuis W, van den Berg, A. "Hydrogel-based devices for biomedical applications". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 765-774, 2010.
- [25] Herber S, Olthuis W, Bergveld P, van den Berg A. "Exploitation of a pH sensitive hydrogel disk for CO<sub>2</sub> detection". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103, 284-289, 2004.
- [26] Zhang Y, Ji HF, Snow D, Sterling R, Brown GM. "A pH sensor based on a microcantilever coated with intelligent hydrogel". *Instrumentation Science and Technology*, 32(4), 361-369, 2004.
- [27] Didehban K, Hayasi M, Kermajani F. "Removal of anionic dyes from aqueous solutions using polyacrylamide and polyacrylic acid hydrogels". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(4), 1177-1186, 2017.

- [28] Oladipo AA, Gazi M, Samaneh-Samandari S. "Adsorption of anthraquinone dye onto eco-friendly semi-IPN biocomposite hydrogel: Equilibrium isotherms, kinetic studies and optimization", *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 653-664, 2014.
- [29] Amin MT, Alazba AA, Shafiq M. "Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics". *Sustainability*, 7, 15302-15318, 2015.
- [30] Bai H, Zhang Q, He T, Zheng G, Zhang G, Zheng L, Ma S. "Adsorption Dynamics, diffusion and isotherm models of poly(NIPAm/LMSH) nanocomposite hydrogels for the removal of anionic dye Amaranth from aqueous solution", *Applied Clay Science*, 124-125, 157-166, 2016.
- [31] Zhu HY, Jiang R, Xiao L. "Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites". *Applied Clay Sciences*, 48(3), 522-526, 2010.
- [32] Patel YN, Patel MP. "A new fast swelling poly[DAPB-co-DMAAm-co-AASS] superadsorbent hydrogel for removal of anionic dyes from water". *Chinese Chemistry Letters*, 24(11), 1005-1007, 2013.
- [33] Pakdel PM, Peighambaroust SJ. "Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application". *Carbohydrate Polymers*, 201, 264-279, 2018.