



Doğal yumurta kabuğu kullanılarak reaktif siyah 5 adsorpsiyonunun yapay sinir ağları ile modellenmesi

Modelling of reactive black 5 adsorption with artificial neural networks using natural eggshell

Özgül Çimen Mesutoğlu^{1,*} 

¹Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

Öz

Bu çalışmada doğal bir materyal olan doğal yumurta kabuğu (DYK) kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile Reaktif Siyah 5 (RS5) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi ve modellenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması için pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı ve sıcaklık parametreleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle gerçekleştirilmiş olup, optimum şartlar altında (pH 6, 60 dk temas süresi, 1 g DYK, 25 °C, 150 rpm karıştırma hızı, 400 mg/L başlangıç RS5 konsantrasyonu) yapılan adsorpsiyon çalışmasında %99 giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada izoterm ve kinetik modeller incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu bir adsorpsiyon mekanizması olduğu görülmüştür. DYK'nın RB5'i maksimum adsorplama kapasitesi ise 56.2 mg/g olarak bulunmuştur. RS5 boyarmaddesinin gideriminde deneysel parametrelerin adsorpsiyona etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modeli geliştirilmiştir. YSA model analizinden %99'luk bir korelasyon ile çıktı parametresinin tahmin edilebildiği görülmüştür. Böylece DYK'nın sulardan RS5 uzaklaştırılmasında YSA'nın kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Modelleme, Reaktif siyah 5, YSA, Doğal yumurta kabuğu

1 Giriş

Tekstil, boya, kozmetik, otomotiv ve kâğıt gibi endüstrilerde farklı türlerdeki azo boyalar (metilen mavisi, kongo kırmızısı, reaktif siyah, metil oranj, metil kırmızısı vb.) çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyalar, kromofor grubu olarak bir veya daha fazla N=N bağlı gruba sahiptir. Azo boya üretimi kolaydır, fakat bu boya parçalanması oldukça zordur. Sağlık üzerinde toksik etkileri mevcuttur [1]. Birçoğu kanserojen ve mutajenik olarak kabul edilir. Reaktif Siyah 5 (RB5), yapısında iki adet Ar-N=N-Ar bağı bulundurduğu için diazo boya kategorisine giren ve tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyalardan birisidir.

Kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik olarak ayrışması zor olan, sudaki çözünürlüğü yüksek, kanserojenik ve toksik olan azo boyalar, endüstriyel atıksuların arıtımında

Abstract

In this study, it was aimed to remove and model Reactive Black 5 (RB5) dyestuff from aqueous solutions by adsorption process using a natural material, natural eggshell (NES). For the adsorption study, pH, initial dyestuff concentration, contact time, adsorbent amount and temperature parameters were investigated. Adsorption experiments were carried out with batch system, and RB5 removal efficiency was obtained as 99 % in the adsorption study performed under optimum adsorption conditions (pH 6, 60 min contact time, 0.5 g DYK, 25 °C, 150 rpm stirring speed, 400 mg/g initial RB5 concentration). In addition, isotherm and kinetic investigations were also carried out in the study. It was found to have a mechanism compatible with the Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity of RB5 of NES was found to be 56.2 mg/g. Artificial Neural Network (ANN) model was developed considering the effects of experimental parameters on adsorption in the removal of RB5 dyestuff. It has been seen that the output parameter can be estimated with a 99% correlation from the ANN model analysis. Thus, it was concluded that ANN can be used to remove RB5 from NES from waters.

Keywords: Adsorption, ANN, Eggshell, Modelling, Reactive black 5

ciddi bir problem oluşturmaktadır [2]. Renkli sular alıcı ortama verildiğinde, canlı ortamı için renk veren maddelerin toksik olması sebebiyle tehlike oluşturmaktadır. Ayrıca renkli atıksular, alıcı ortamdaki suya ışığın girişini engelleyerek oksijen seviyesinin azalmasına ve ekolojik dengeyi bozulmasına sebep olmaktadır.

Renkli atıksular genellikle, klasik arıtım sistemlerinden olan kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon ve biyolojik oksidasyon ile arıtılmaktadır. Kimyasal koagülasyon, atıksularda renk giderimi sağlarken ek bir kimyasal yükü ve arıtım maliyeti oluşturmaktadır [3]. Biyolojik oksidasyon ise ucuz ve uygulaması kolay olmasına rağmen renk gideriminde yeterli verimi sağlayamamaktadır [4]. Adsorpsiyon yöntemi renk giderimi için kullanılan prosesler içerisinde işletme maliyeti en düşük ve işletilmesi en kolay olan proses olup, adsorpsiyon prosesi ile renk giderimi

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ozgulcimen@gmail.com (Ö. Çimen Mesutoğlu)
Geliş / Received: 21.05.2023 Kabul / Accepted: 07.11.2023 Yayınlanma / Published: 15.01.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1300143

çalışmaları uzun yıllardır yoğun bir şekilde araştırılıp, geliştirilmektedir [5, 6]. Ancak, adsorpsiyon prosesinde adsorban maddenin maliyeti ve toksik olmaması önem teşkil etmektedir [7]. Son yıllarda adsorban maliyetini düşürmek için maliyeti düşük ve temini kolay olan doğal malzemeler ile yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Yıllardır bu çalışmaların çoğu tarımsal, evsel ve endüstriyel kaynaklardan elde edilen malzemeler veya atıklar ile yapılmaktadır. Ucuz ve bulunabilir olması sebebiyle seçilen adsorbanlar arasında portakal kabuğu [8], pirina [9], pirinç kabuğu [10], uçucu kül [11], ceviz kabuğu [12], elma kabuğu [13] ve kestane kabuğu [14] kullanılabilirlerdir.

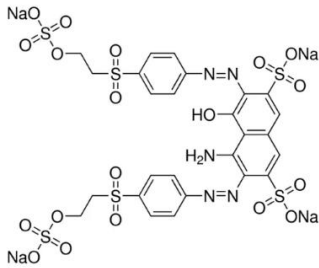
YSA, insan beynine özgü öğrenme ve keşfetme gibi becerilerle yeni bilgi üretme amacını otomatik olarak yerine getirmek için geliştirilmiş bilgisayar sistemleridir [15]. Geleneksel bilgisayar yöntemleriyle bu becerilere ulaşmak son derece zor veya imkansızdır. Bu nedenle YSA'nın, programlamanın imkânsız olduğu veya karmaşık olduğu durumlarda uyarlamalı veri işleme odaklanan bir bilgisayar bilimi dalı olduğu söylenebilir. YSA'nın kullanımı mühendislik, tıp, inşaat, ekonomi, sağlık, tekstil vb. gibi pek çok alanda başarı ile uygulanmaktadır [16]. YSA, hangi alanda olursa olsun tahmin ve teşhis etme, yorumlama, sınıflama ve tanıma konularında özellikle tercih edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, RS5 gideriminde adsorpsiyon kapasitesi yüksek, kolay ulaşılabilir ve maliyeti düşük olan DYK, kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. DYK, yüksek yüzey alanına, suda çözünmeyen liflere ve mekanik kararlılığa sahip olması nedeniyle birçok alanda adsorban olarak kullanılabilir [17]. Çalışmada, temas süresi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, modelleme çalışması kapsamında tahmin modeli olarak bir YSA modeli geliştirilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Kimyasallar ve cihazlar

RS5, Aksaray'da bulunan bir tekstil firmasından temin edilmiştir. RS5 molekülünün kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. RS5'in kimyasal yapısı [4]

RS5 stok çözeltisi (1000 mg/L), ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Boyar maddenin konsantrasyonu, 1 cm cam hücre ile 615 nm dalga boyundaki UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1280) kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltinin

pH'i, WTW pH330i marka bir pH metre kullanılarak ölçülmüştür. pH ayarı için kullanılan yüksek saflıktaki hidroklorik asit, sodyum hidroksit ve asetik asit, Sigma Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir.

2.2 DYK'nun hazırlanması

DYK, doğal tavuk yumurtası kabuklarından elde edilmiştir. İlk olarak yumurta kabukları distile su ile birkaç kez yıkanmış ve ardından %5'lik asetik asit solüsyonunda bekletilmiştir. Distile su ile yıkandıktan sonra, etüvde 103-105°C'de 24 saat kurutulmuştur. Ardından öğütücü kullanılarak 38-125 µm arasında parçalara ayrılmıştır.

2.3 Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon çalışması, 250 mL hacmindeki erlen içerisinde, 100 mL çözelti hacminde ve 150 devir/dk çalkalama hızındaki bir ısıtıcı çalkalayıcı (Nüve SL350) ile gerçekleştirilmiştir. RS5 giderimine temas süresinin etkisi çalışmada, 1-240 dk aralığında farklı temas sürelerinde adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Adsorban miktarının RB5 giderimindeki etkisi incelendiğinde ise, 0.2-10 g/100 mL arasındaki DYK miktarında çalışılmıştır. pH'in RB5 adsorpsiyonuna etkisi çalışmada, 2-10 arasında pH değerleri ile deneyler yapılmıştır. RS5 boyar maddesinin konsantrasyonunun giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla, 50-500 mg/L arasında 10 farklı başlangıç boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmada RS5 giderim verimine sıcaklığın etkisini araştırmak için de 20, 25, 30, 35 ve 40 °C 'lerde analizler yapılmıştır. Adsorban miktarının, pH'in, temas süresinin, sıcaklığın ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi çalışmalarında, çözeltilerden örnekler alındıktan sonra 4 dk boyunca 3000 devir/dk hızda santrifüj edildikten (Nüve CN180) sonra UV-Vis cihazında ölçümü yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen verilerden C_e (mg/L), q_e (mg/g) ve % giderim oranları Denklem (1) ve Denklem (2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

% Giderim ve q_e formüllerinde; C_0 başlangıç RS5 konsantrasyonunu (mg/L), C_e denge anındaki RS5 konsantrasyonunu (mg/L), q_e adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), m adsorban miktarını (g), V çözelti hacmini (L) göstermektedir.

2.4 Yapay sinir ağları ile modelleme çalışmaları

YSA modeli, MATLAB (R2022b) programı kullanılarak oluşturulmuştur. Sulu çözeltiden RS5 adsorpsiyonunda başlangıç RS5 konsantrasyonu, sıcaklık, pH, temas süresi ve adsorban miktarı gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenerek YSA modeli geliştirilmiştir. Bu model ağının girdi ve çıktı parametreleri çalışmanın mevcut geometrisine uygun olarak oluşturulmuştur. RS5 adsorpsiyonu için geliştirilen YSA yapısının girdi katmanında 5 adet değişken

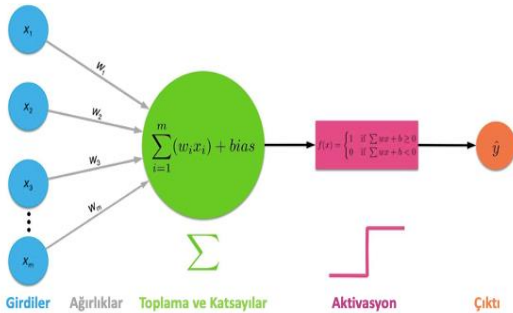
bulunmaktadır. Bunlar; adsorban miktarı, pH, sıcaklık, başlangıç RS5 konsantrasyonu ve temas süresidir. Çıktı katmanında ise tek bir hedef olan giderim verimi (%) bulunmektedir.

Bu çalışmada, YSA modelinde 1 adet gizli katman kullanılmıştır. Bu gizli katmandaki nöron sayısı ise, 5-20 aralığında model çalıştırılarak hata performansları (MSE, Mean Square Error) karşılaştırılmıştır. Bu konu ile ilgili net bir kural olmadığından her model için kullanılacak olan nöron sayısı ağız mimarisine ve girdi-çıkı parametrelerinin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle gizli katmandaki nöron sayısı deneme yanılma yöntemiyle seçilmiştir. Toplama fonksiyonu, ağdaki ilk adım olan tüm girdilerin ağırlıklı toplamını hesaplamak için kullanılmaktadır. YSA yapısındaki gizli katmanda aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid transfer fonksiyonu (tansig), tüm çıkış katmanı için ise lineer transfer fonksiyonu (purelin) kullanılmıştır. YSA yapısı, gerçek değer ve YSA çıktı değerinin arasındaki farkın minimize edilmesi ve R katsayısının maksimize edilmesi ile optimize edilir. Ağız eğitilmesinde yapılan ön çalışmalar ve literatür araştırması neticesinde Levenberg-Marquardt geri yayılım algoritması seçilmiştir. Mühendislik çalışmalarındaki ileri beslemeli ağlarda sıklıkla kullanılmakta olup, hızlı ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Adsorpsiyondan elde edilen girdi ve çıktı verileri YSA yapısına normalizasyon uygulanarak tanıtılmıştır. Bunun sebebi, YSA ağ yapısında normalize değerler kullanılmasının YSA modelinin tahmin yeteneğini artırmasıdır. Normalizasyonda [18] kullanılan **Denklem (3)** şudur:

$$x_{norm} = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (3)$$

Denklem (3)'teki x_{norm} normalleştirilmiş değer, x_i orijinal değer, x_{max} ve x_{min} sırasıyla maksimum ve minimum değerlerdir, normalleştirilmiş veriler 0 ile 1 aralığındadır.

YSA ağ yapısı **Şekil 2**'de gösterildiği gibidir. YSA hücrelerinde girdi, ara ve çıktı olmak üzere 3 ana katman bulunmaktadır. Girdi katmanı, bir YSA hücrelerine dışarıdan verilen bilgiyi, ağırlıklar; hücreye gelen bilginin hücre üzerine etkisini ve önemini, toplama fonksiyonu ve katsayılar; hücreye gelen girdi değerlerinin kendi ağırlıklarıyla çarpılarak toplandığı net girdi değerini vermektedir. Aktivasyon fonksiyonu; toplama fonksiyonundan gelen net bilgiyi kullanarak çıktı değerini hesaplayan fonksiyonu, çıktı ise; aktivasyon fonksiyonu ile belirlenen çıktı değerini ifade etmektedir.



Şekil 2. YSA ağ yapısı

2.5 İzoterm ve kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon çalışmasında, adsorban ve kirleticinin etkileşimi hakkında bilgi elde etmek önemlidir, bu nedenle bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, belirli sayıda özdeş bölge içeren bir yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyon olarak bir çözünenin çözeltiden adsorpsiyonu için geçerlidir. Model, birkaç temel varsayıma dayanmaktadır: (i) adsorpsiyon, adsorban içindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleşir; (ii) bir boyu molekülü tek bir yere bağlanır; (iii) adsorbanın kirleticisi için sınırlı bir kapasitesi vardır (dengede); (iv) tüm bölgeler aynı ve enerjisel olarak eşdeğerdedir. Langmuir izoterm modelinin doğrusal eşitliği **Denklem (4)**'teki gibi ifade edilebilir [19]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (4)$$

Burada C_e ve q_e sırasıyla RS5 boyasının dengede RS5 konsantrasyonu (mg/L) ve DYK üzerine adsorbe edilen RS5 miktarıdır (mg/g). Q_m tek bir tabakadaki (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir; K_L görünür soğurma enerjisi ile ilgili olan adsorpsiyon denge sabitidir (L/mg). Freundlich izoterm modeli [20] adsorpsiyonun çok tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Ayrıca, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul eder. **Denklem (5)** ile ifade edilir:

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

Bu eşitlikte q_e adsorbanın gram başına adsorpladığı boyar madde miktarını (mg/g) ve K_F ise Freundlich adsorpsiyon katsayısını temsil eder. Temkin izoterm modeli [21] ortamdaki moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalmaya, doğrusal bir düzende meydana gelir. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu göstermektedir. Temkin izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (**Denklem 6**):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Burada A_T maksimum bağlanma enerjisine karşılık denge bağlanma sabiti (L/mol) ve b Temkin sabitidir (kJ/mol). D-R izotermi [22] heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (**Denklem 7**):

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{ad} \varepsilon^2 \quad (7)$$

Burada, q_m (mg/g) ve k_{ad} (mol²/kJ²) D-R sabitleridir. ε ise Polanyi sabitidir.

RS5'in DYK üzerine adsorpsiyonunun mekanizmasının incelenmesi, adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması amacıyla adsorpsiyon kinetikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon

kinetiğini incelemek için yaygın olarak kullanılan yalancı birinci dereceden (Denklem 8) [23] ve ikinci dereceden kinetik model (Denklem 9) [24] denklemleri çalışma verilerine uygulanmıştır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

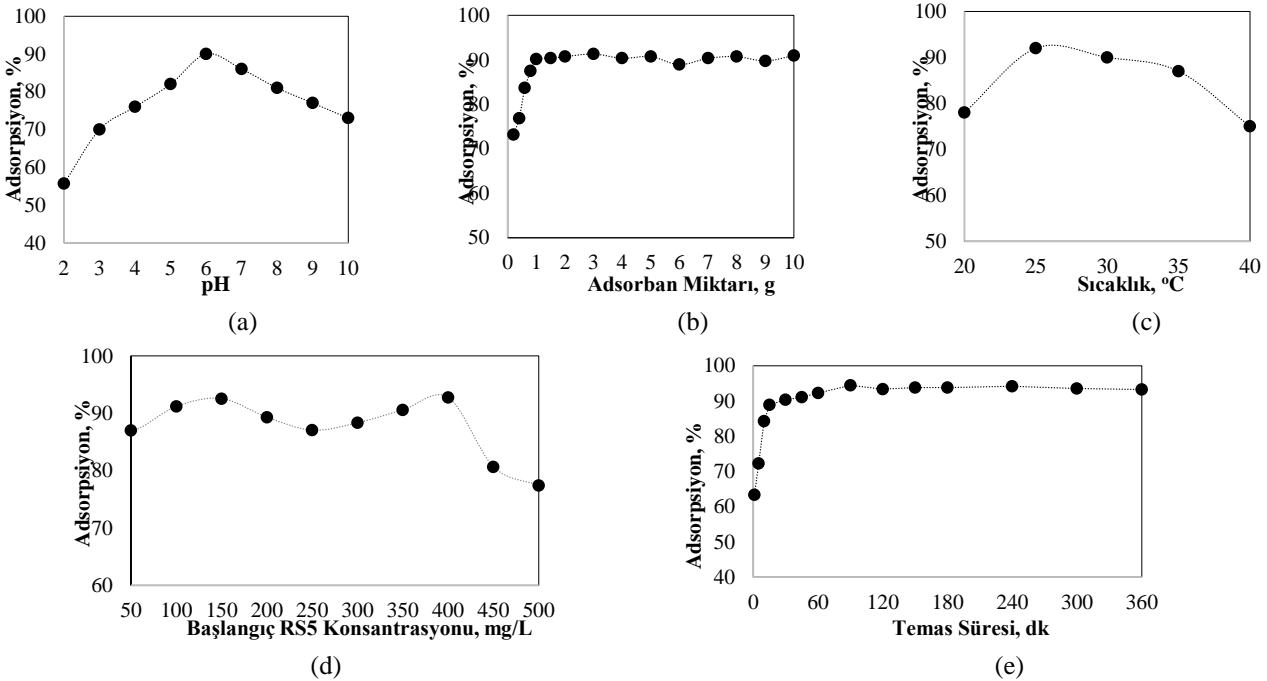
Denklemlerde t adsorpsiyon temas süresi (dk), q_t ise t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 birinci derece hız sabiti (g/mg.dk) ve k_2 ikinci derece hız sabitidir (g/mg.dk).

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Adsorpsiyon analizleri

Adsorpsiyon giderim mekanizması üzerinde pH kritik bir etkiye sahiptir. RS5 çözeltilerinin pH'ı 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl kullanılarak 2-10 arasında ayarlanmıştır. RS5 adsorpsiyonunun ortam pH'ına büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. DYK'nın adsorpsiyon kapasitesi, pH değerleri 2.0'den 10.0'a yükseldiğinde önce artmış, bazik koşullar içinde ise azalma göstermiştir (Şekil 3a). Asidik ve nötr koşullar altında, elektrostatik etkileşimler nedeniyle RS5'in DYK üzerine adsorpsiyonu uygun olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde, DYK üzerindeki negatif yüklü grupların sayısı artmış olup, bu nedenle adsorban ve boya molekülleri arasında elektrostatik itme meydana gelmektedir. Ayrıca alkali bölgede RS5 iyonlarının adsorpsiyonu OH⁻ iyonları tarafından engellenebileceğinden, adsorpsiyonda azalma gözlenmiştir. RS5 adsorpsiyonuna DYK miktarının etkisi

incelendiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 3b'de verilmiştir. DYK miktarı 0.2-10 g arasında kullanıldığında, artan adsorban miktarı ile RS5 adsorpsiyonunun dengede kaldığı görülmektedir. DYK'nın artmasıyla adsorpsiyon veriminin sabit kalması, adsorban üzerinde bulunan RS5'i bağlamak için aktif olan gözenek yapısının azalması ile açıklanabilmektedir. Bu çalışmada, ortam sıcaklığı 20-40°C arasında ayarlanarak sıcaklığın RS5 adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. 60 dakika temas süresinde ve 150 rpm çalkalama hızında ortam sıcaklığının 25°C'de en iyi adsorpsiyon sonucunu verdiği görülmüştür. Sıcaklık arttıkça çözeltideki boya moleküllerinin Brownian hareketi arttığından, RS5 adsorpsiyonu azalmıştır. Deney sonuçları Şekil 3c'de verilmiştir. RS5 boyar maddesinin adsorpsiyon yüzdesi, sıcaklığın 25°C'den 40°C'ye çıkarılmasıyla azaldığından, bundan sonraki deneylerde sıcaklık 25°C olarak seçilmiştir. RS5'in başlangıç konsantrasyonu artırıldığında adsorbe edilen boya miktarının arttığı görülmüştür. RS5 konsantrasyonu 400 mg/L'den sonra artırıldıkça sabit adsorban miktarındaki adsorpsiyonda düşüş görülmüştür (Şekil 3d). DYK'nın belli bir konsantrasyondan sonra dengeye ulaşması, gözenek yapısının kapasitesinin dolmasıyla ilişkilidir. Başlangıç RS5 konsantrasyonundaki artış, konsantrasyon gradyanının itici gücünde bir artışa neden olabileceği söylenebilir. RS5 ve adsorban olarak kullanılan DYK arasındaki temas süresi, adsorpsiyon yoluyla atık su arıtımında önemli bir role sahiptir. Şekil 3e'de görüldüğü gibi, deneyin ilk 15 dakikasında, adsorbanın çok sayıda erişilebilir gözenekli yapısından kaynaklanan adsorpsiyonda çok hızlı bir artış gözlenmiştir. Adsorpsiyonda 60. dakikadan sonra RS5 giderim veriminde önemli bir artış olmamış olup, adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür.



Şekil 3. RS5 adsorpsiyonuna; (a) pH'm, (b) adsorban miktarının, (c) sıcaklığın, (d) başlangıç RS5 konsantrasyonunun ve (e) temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yapılan izoterm çalışması sonucunda elde edilmiş olan izoterm sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve korelasyon katsayıları **Tablo 1**'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 1. RS5 adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi	D-R İzotermi
$Q_m = 54.95$ mg/g	$K_f = 7.323$ mg/g	$K_t = 17.05$ L/g	$q_m = 25.458$ mg/g
$K_L = 7.547$ L/mg	$n = 2.256$	$b = 3.751$ J/mol	$E = 0.201$ kJ/mol
$R^2 = 0.993$	$R^2 = 0.974$	$R^2 = 0.885$	$R^2 = 0.609$

İzoterm çalışmasından elde edilen sonuçlara bakarsak, RS5 adsorpsiyonu 0.993'lük bir korelasyon katsayısı ile Langmuir izotermine daha çok uymaktadır. Langmuir izotermine daha iyi uyan bu adsorpsiyon mekanizmasının, DYK yüzeyinde RS5'in tek katmanlı yerleşimini oluşturan DYK adsorbantı içindeki homojen bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir. Yapılan literatür çalışmasında, Gemici ve Özden [14] kestane kabuğu ile kristal viyole boyar maddesinin adsorpsiyonunda, Şentürk ve Yılmaz [25] çam talaşı ile bazık sarı 28 gideriminde, Gürkan ve Çoruh [26] ise pirina, deniz kabuğu ve fıstık kabuğu ile boyar madde giderim çalışmasında adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyum gösterdiğini belirtmişlerdir.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik sabitler, adsorplama kapasiteleri ve korelasyon katsayıları **Tablo 2**'de verilmiştir.

Tablo 2. RS5 adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

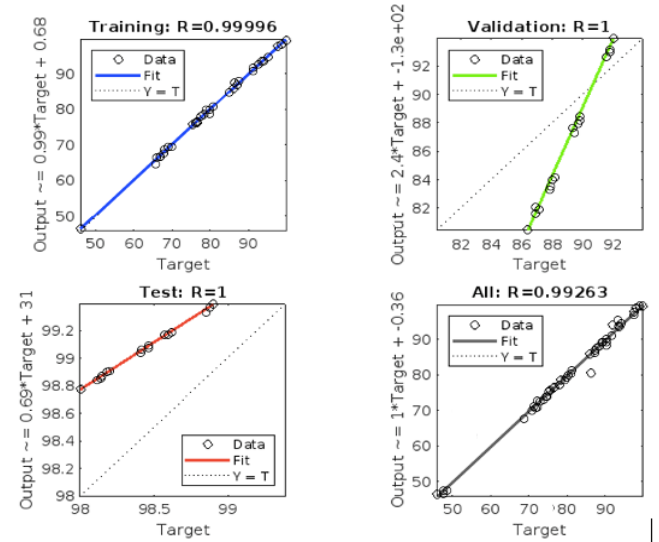
Yalancı Kinetik	Birinci Dereceden	Yalancı Kinetik	İkinci Dereceden
$q_e = 15.3$ mg/g		$q_e = 57.6$ mg/g	
$k_1 = -0.03953$ 1/dk		$k_2 = 0.00664$ L/mg.dk	
$R^2 = 0.93$		$R^2 = 0.999$	

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon modeli için korelasyon katsayısı (R^2) yüksek değere sahiptir (>0.99). DYK'nın hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesinin, 56.2 mg/g ile tutarlı olan 57.6 mg/g olduğu bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden kinetik model tarafından sağlanan sistem için en iyi korelasyona sahip olması, RS5'in DYK üzerine adsorpsiyonunun, dış yüzeyde soğurma ve adsorbantın içine difüzyonu içeren çok adımlı bir süreç olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin mükemmel uyumu, DYK adsorbantı ile RS5 boya molekülleri arasında elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla valans kuvvetlerini içeren kimyasal sorpsiyonun hız kontrol adımı olduğunu ve önemli olabileceğini belirtmektedir [27-29]. Dinçer vd. [30] yumurta kabuğu ile azo boya giderimi yaptıkları çalışmalarında da adsorpsiyon

prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Fil [31] Montmorillonit kili ile basic orange 2 gideriminde adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile gerçekleştiğini rapor etmiştir.

3.2 DYK üzerinde RS5 adsorpsiyonunun ysa ile modellenmesi

DYK ile RS5 adsorpsiyonunda tek gizli katman kullanılmıştır. Gizli katmandaki nöron sayısı 5-20 aralığında uygulanmış olup, en iyi YSA ağının 15 nöronlu olduğu belirlenmiştir. Laboratuvar verilerinin %15'i test, %15'i validasyon ve %70'i eğitim için kullanılmıştır. Ağ öğrenmesi yapıldıktan sonra YSA modelinde ortalama karesel hata (OKH) 0.000035 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R değeri 0.999, validasyon verisi için 1 ve test verisi için 1 olduğu görülmektedir (**Şekil 4**). Oluşturulan YSA yapısında elde edilmiş olan bu yüksek korelasyon değerleri, adsorpsiyon mekanizmasının verilerinden oluşan girdi ve çıktı parametreleri arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tanımladığını göstermektedir.

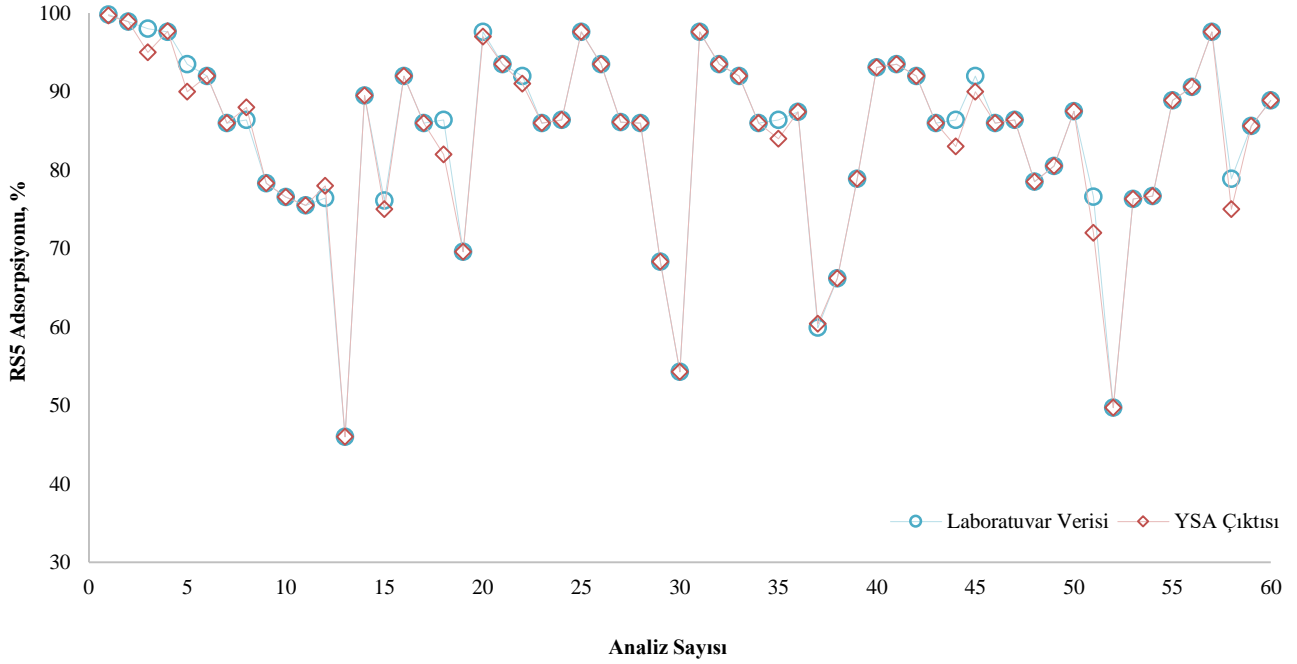


Şekil 4. DYK ile RS5 adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi

YSA ağının RS5 adsorpsiyonunun deneysel verilerine uygulanmasıyla elde edilen çıktı değerleri ile laboratuvar sonuçlarının arasındaki uyum **Şekil 5**'te verilmiştir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Aksaray'da bulunan bir tekstil firmasından temin edilmiş olan RS5 boyar maddesinin DYK kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile artırılması ve deneysel çalışmanın YSA ile modellenerek giderim veriminin tahmin edilmesi araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde pH (2-10), sıcaklık (20-40°C), RS5 başlangıç konsantrasyonu (50-500 mg/L), DYK miktarı (0.2-10 g) ve temas süresi (1-240 dk) üzerinde çalışılmıştır.



Şekil 5. DYK ile RS5 adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması

Adsorpsiyonun giderim verimi için optimum koşullar pH 6, sıcaklık 25°C, DYK miktarı 1 g, RS5 başlangıç konsantrasyonu 400 mg/L ve temas süresi 60 dk'da gerçekleşmiştir. DYK'nın maksimum adsorplama kapasitesi q_e : 56.2 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm çalışmasında elde edilen sonuçlara göre uygulanan izoterm eşitlikleri arasında, adsorpsiyon mekanizmasının en iyi Langmuir izotermine uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabakada ve homojen yapıda adsorpsiyon kapasitesi 54.95 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile temsil edildiği görülmüştür. DYK'nın RS5 adsorpsiyonunda kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında modelleme çalışması yapılmıştır. YSA ile model oluşturularak deneysel çalışma sayısını azaltmak, RS5 için renk giderme verimliliğini etkileyen işlem koşulları gibi girdi parametrelerini optimize etmek ve çeşitli çalışma koşulları altında giderim verimliliğini tahmin etmek için kullanılmıştır. DYK ile RS5 adsorpsiyonunda oluşturulan YSA mimarisinde tek gizli katmandaki nöron sayısı 15 olarak bulunmuştur. Levenberg-Marquardt geri yayılım algoritması kullanılan ağ mimarisinde adsorpsiyon verilerinin % 15'i test, % 15'i validasyon ve %70'i eğitim için kullanılarak YSA oluşturulmuştur. Ortalama karesel hata 0.000035 ile çalışan ağda R değeri 0.999 ve 1 olarak bulunmuştur. YSA'ya verilen girdi ve çıktı parametreleri arasındaki karmaşık ilişkiyi açıklayan bir ağ yapısı oluşturulduğu, ağın çıktı verisi olan adsorpsiyonun giderim verimi için tutarlı tahminlerde bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında adsorpsiyon mekanizmasında bulunabilirliği yüksek ve ucuz olan DYK'nın RS5 gideriminde oldukça etkili olduğu, YSA

tahmin modelinin de bu çalışmayı daha kısa sürede ve daha az maddi kaynak ile yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

Literatür incelendiğinde, adsorpsiyon prosesine uygulanan YSA tahmin modellerinde yüksek korelasyon katsayıları mevcuttur. Öztürk vd. [18] metilen mavisi adsorpsiyonunda deneysel parametrelerin etkileri için YSA modeli geliştirmiş olup, modelin atıksuda kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Erdem [32] S. cerevisiae ile remazol sarı giderim çalışmasında YSA ile sistemin %98'lik korelasyon katsayısı ile modellendiği ve modelin iyi bir tahmin yeteneğine sahip olduğunu görmüştür. Bingöl vd. [33] çörek otu ile Bakır biyosorpsiyonunda YSA tahmin modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Nasrullah vd. [34] ise mangosten kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonunda tahmin modeli için YSA ağı oluşturmuşlardır. Ağ yapısında düşük karesel hata ve yüksek korelasyon katsayısı (0.997) kaydetmişlerdir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 14

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

- [1] O. Sözüdoğru, Ti/IrO₂/RuO₂ anot ve paslanmaz çelik katot kullanılarak elektrooksidasyon prosesi ile metilen mavisi boyası giderimi: işletme parametrelerin rolü. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12 (4), 2054-2063, 2022. <https://doi.org/10.21597/jist.1167022>.
- [2] Y. Önal and T. Tantekin, Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of alizarin red s removal by mustard husk. DÜMF Mühendislik Dergisi, 9 (2), 837-847, 2018.

- [3] E. Güneş Gürdal, Atık madeni yağlar ve yağlı atıksu arıtma yöntemlerine dair bir araştırma. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10 (2), 73-84, 2021. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.1005367>.
- [4] S. Eren, C. I. Reactive black 5 boyarmaddesinin fotokalitik renk giderimi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 23 (1), 139-152, 2018. <https://doi.org/10.17482/uumfd.366155>.
- [5] R. K. Gautam, A. Mudhoo and M. C. Chattopadhyaya, Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of alizarin red s removal by mustard husk. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 1283–1291, 2013. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.384840>.
- [6] T. Kopaç and E. Sulu, Comparison of the adsorption behavior of basic red 46 textile dye on various activated carbons obtained from zonguldak coal. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34 (3), 1227-1240, 2019. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.460518>.
- [7] D. İ. Çifçi, Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile giderimi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7 (1), 58-66, 2018. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.384840>.
- [8] A. Khaled, A. El Nemr, A. El Sikaily and O. Abdelwahab, Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon. Desalination, 238, 210–232, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.014>.
- [9] O. Gök ve Ö. Çimen Mesutoğlu, Ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak pirina kullanımı. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32 (2), 507-516, 2017. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.322176>.
- [10] A. K. Priya, V. Yogeshwaran, Saravanan Rajendran, T. K. A. Hoang, M. Soto-Moscoso, A. A. Ghfar and C. Bathula, Investigation of mechanism of heavy metals (Cr6+, Pb2+, Zn2+) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. Chemosphere, 286, 131796, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>.
- [11] Z. Eren ve F.N. Acar, Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10 (2), 253-258, 2004.
- [12] X. Pang, L. Sellaoui, D. Franco, G.L. Dotto, J. Georgin, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Ben Lamine, A. Bonilla-Petriciolet and Z. Li, Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. Chemical Engineering Journal, 378, 122101, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122101>.
- [13] C. Demir, H. Yıldız, A. R. Kul ve S. Keskin, Basic blue 41 boyar maddesinin elma kabuğundan elde edilen aktif karbon ile adsorplanabilirliğinin matematiksel olarak modellenmesi. Journal of Scientific Reports-C, 1, 55-69, 2020.
- [14] B. T. Gemici ve A. Özden, Kestane kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden boyar madde gideriminin izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. GUFBD/GUJS, 12 (4), 1158-1167, 2022. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.983162>.
- [15] E. Baştürk and A. Alver, Modeling azo dye removal by sono-fenton processes using response surface methodology and artificial neural network approaches. Journal of Environmental Management, 248, 109300, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109300>.
- [16] M. Çörekçioğlu, E. Ercan ve S. Aras Elibüyük, Yapay sinir ağı yöntemlerinin tekstil sektöründe kullanım uygulamaları. Teknik Bilimleri Dergisi, 11 (2), 14-20, 2021. <https://doi.org/10.35354/tbed.884531>.
- [17] A. Dinçer, M. Sevilidik and T. Aydemir, Optimization, isotherm and kinetics studies of the adsorption of azo dyes on eggshell membrane. International Journal of Chemistry and Technology, 3 (1), 52-60, 2019. <https://doi.org/10.32571/ijct.538736>.
- [18] N. Öztürk, H. B. Şentürk, A. Gündoğdu ve C. Duran, İçme suyu arıtma tesisi atık çamuru üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu ve yapay sinir ağları ile modellenmesi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 25 (2), 1083-1113, 2020. <https://doi.org/10.17482/uumfd.674224>.
- [19] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40 (9), 1361–403, 1918. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [20] H. Freundlich, Over the adsorption in solution. The Journal of Physical Chemistry A, 57, 385–470, 1906. <https://doi.org/10.12691/env-9-1-2>.
- [21] H. Silah ve Ü. D. Gül, Amberlyst a21 ile everzol black boyasının adsorpsiyonu: izoterm ve kinetik çalışmalar. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (3), 1063-1070, 2018. <https://doi.org/10.16984/sau fenbilder.357430>.
- [22] M. D. G. De Luna, E. D. Flores, D. A. D. Genuino, C. M. Futralan and M. W. Wan, Adsorption of eriochrome black t (ebt) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-optimization, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44 (4), 646-653, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.010>.
- [23] B. Nandi, A. Goswami and M. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. Applied Clay Science, 42 (3–4), 583–90, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
- [24] Y. S. Ho and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34 (5), 451–65, 1999.
- [25] İ. Şentürk ve M. R. Yıldız, Doğal ve aktive edilen çam talaşı ile sucul çözeltilerden adsorpsiyonla bazik sarı 28 giderimi. NÖHÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9 (2), 746-759, 2020. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.662944>.
- [26] E. H. Gürkan ve S. Çoruh, Yeni Potansiyel Biosorbentlerle Kongo Kırmızısının Biosorpsiyon

- Çalışmaları. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10 (2), 203-212, 2017. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.265984>.
- [27] M. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, M. N. M. Ahmad and S. Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. Journal of Colloid Interface and Science, 287, 6–13, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>.
- [28] B. Hameed, A. Ahmed and K. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes and Pigments, 75, 143–149, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>.
- [29] X. Han, W. Wang and X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal, 171, 1–8, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>.
- [30] A. Dinçer, M. Sevildik and T. Aydemir, Optimization, isotherm and kinetics studies of the adsorption of azo dyes on eggshell membrane. International Journal of Chemistry and Technology, 3 (1), 52-60, 2019. <http://dx.doi.org/10.32571/ijct.538736>.
- [31] B. A. Fil, Montmorillonit kili ile basic orange 2 boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiği. BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24 (2), 555-566, 2022. <https://10.25092/baunfbed.1064819>.
- [32] F. Erdem, S. *cerevisiae* ile remazol sarı (rr) gideriminde yapay sinir ağı (ysa) yaklaşımı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 24 (2), 289-298, 2019. <https://doi.org/10.17482/uumfd.461122>.
- [33] D. Bingöl, E. Kılıç ve M. Hecan, Artificial neural network (ann) approach to copper biosorption process. SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 20 (3), 433-440, 2016. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.25723>.
- [34] A. Nasrullah, A. H. Bhat, M. H. Isab, M. Danish, A. Naeem, N. Muhammad and T. Khan, Efficient removal of methylene blue dye using mangosteen peel waste: kinetics, isotherms and artificial neural network (ann) modeling, Desalination and Water Treatment, 86, 191-202, 2017. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21295>.

