

***Typha latifolia* ile Sulu Çözeltilerden Kristal Viyole Boyasının Adsorpsiyonu; Doğrusal ve Doğrusal Olmayan İzoterm, Kinetik ve Dizayn**

Dilek GÜMÜŞ^{1*} , Fatih GÜMÜŞ² 

Öz

Boyalarda dünya çapında pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya ile kirlenmiş atıksular hem su kaynakları hem de canlı yaşamı için tehdit oluşturan önemli bir kirlilik unsurudur. Bu nedenle boyalı atıksuların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon teknolojisi, boyaların gideriminde etkin olarak kullanılan sistemlerden biridir. Sistemin verimliliği ve maliyeti kullanılan adsorbentle yakından ilişkilidir. Çalışma kapsamında sulak alanlarda bol miktarda bulunan bir su bitkisinin (*Typha latifolia*) modifiye edilerek sulu çözeltilerden Kristal Viyole giderimi için verimli bir adsorbent olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Modifikasyon ajanı olarak SDS (sodyum dodesil sülfonat) kullanılmıştır. Adsorbentin pH_{pzc} (sıfır yük noktası) değeri belirlenmiştir. Çalışmalarda 0,5-2 g/L aralığında değişen miktarlarda adsorbent dozajı, 5-20 mg/L aralığında boya konsantrasyonu, 5-8 aralığında pH değeri ve 0-360 dk aralığında temas süresi gibi temel işletme parametreleri araştırılmıştır. Optimum parametreler; pH 8, adsorbent dozajı:0,5 g/L, adsorpsiyon süresi: 240 dakika olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında 3 farklı İzoterm (Langmuir, Freundlich ve Temkin) modelin doğrusal ve doğrusal olmayan model verileri karşılaştırılmıştır. Temkin izoterm modeli adsorpsiyon sürecini hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model denklemleriyle en küçük hata fonksiyonlarını üreterek en iyi şekilde açıklamıştır. Ayrıca, boyalı atıksu için en uyumlu izoterm modele dayalı tek aşamalı bir reaktör sistemi de sunulmuştur. Kinetik model verileri sözde ikinci derece kinetik model çalışma sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Yüzey aktif maddeyle modifiye edilerek hazırlanan adsorbentin boyalı atıksuların arıtımında başarılı bir performans sergileyeceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kristal Viyole, modifikasyon, *Typha latifolia*.

Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by a Modified Adsorbent; Optimum Isotherm with Linear and Nonlinear Model Equations, Kinetic and Design

Abstract

Dyes are widely used in many industries worldwide. Wastewater contaminated with dyes is an important source of pollution that poses a threat to both water resources and living life. Therefore, dyed wastewater must be treated before being discharged into the environment. Adsorption technology is one of the systems used effectively in the removal of dyes. The efficiency and cost of the system are closely related to the adsorbent used. In this study, an aquatic plant (*Typha latifolia*), abundantly found in ditches, swamps and wetlands, was modified and its evaluation as an efficient adsorbent for the removal of Crystal Violet from aqueous solution was investigated. SDS (sodium dodecyl sulfonate) was used as modification agent. The pH_{pzc} (zero charge point) value of the adsorbent was determined. Basic operating parameters such as adsorbent dosage in the range of 0.5-2 g/L, dye concentration in the range of 5-20 mg/L, pH value in the range of 5-8 and contact time in the range of 0-360 min were investigated. The optimum parameters were determined as pH 8, adsorbent dosage: 0.5 g/L, adsorption time: 240 minutes. Linear and nonlinear model data of 3 different Isotherm (Langmuir, Freundlich and Temkin) models were compared. Temkin isotherm model explained the adsorption process in the best way by producing the smallest error functions with both linear and nonlinear model equations. A one-stage reactor system based on the best-fit isotherm model for dyed wastewater is also presented. The kinetic model data were in good agreement with the results of the pseudo-second-order model. It is concluded that the adsorbent prepared by modifying with surfactant will perform successfully in the treatment of dyed wastewater.

Keywords: Adsorption, Crystal Violet, modification, *Typha latifolia*.

¹Sinop Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sinop, Türkiye, dilek.gumus@gmail.com

²Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Sinop, Türkiye, fgumus@sinop.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Tekstil endüstrilerinin ülkelerin ekonomik büyümesine önemli katkısı vardır. Ancak bu endüstriler, tekstil üretiminin farklı aşamalarında boyalar ve diğer toksik kimyasalları içeren çok büyük miktarlarda atık su üretmektedir. Dünya çapında her yıl en az 200 milyar litre boyalı atıksuyun olduğu tahmin edilmektedir (Tkaczyk ve ark., 2020). Dolayısıyla su kütlelerinde boyar maddelerden kaynaklanan kirlilik yükü gün geçtikçe artıyor ve bu durum özellikle gelişmekte olan ülkelerde ciddi çevre sorunlarından biri haline geliyor (Sultana ve ark., 2022). Kristal Viyole (CV) boyası suda çözünebilen, ciddi sağlık ve çevre sorunlarına neden olabilecek son derece toksik, dirençli ve organik bir boyadır (Cheruiyot ve ark., 2019). Her ne kadar kanserojen, mutajenik olduğu bilirse de bu sentetik boya, tekstil sektöründe, biyolojik boyamalarda ve dermatolojik ajan olarak hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Sarma ve ark., 2016). Bu boyaların su kütlelerinde düşük konsantrasyonlarda bile bulunması ışığın nüfuzunu engelleyerek fotosentetik olayları azaltır ve suyun kalitesini ve estetik değerini bozar (Asad ve ark., 2007).

Bu nedenle ekosistemi ve insan sağlığını korumak için deşarj etmeden önce sulu sistemlerden boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Şimdiye kadar boyalı atıksuların arıtımında çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar arasında; biyolojik bozunma (Chen ve ark., 2007), çökeltme, adsorpsiyon (Dutta vd., 2021), membran filtrasyonu (Moradihamedani, 2022), elektrokimyasal ve fotokatalitik yöntemler ozonlama ve katalitik ozonlama (Bhad ve ark., 2022) ve çeşitli ileri oksidasyon prosesleri (Ismail ve Sakai, 2022), gibi çeşitli arıtma teknikleri yer almaktadır. Bu teknikler boya gideriminde değişen derecelerde başarı sağlamış ve çeşitli avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi basitliği, ekonomik oluşu ve verimliliği nedeniyle en yaygın kullanılan ve çalışılan arıtma tekniklerinden biri olmaya devam etmektedir (Temel, 2024). Jeolojik konuma ya da sektörel duruma göre kolay temin edilebilen, bol bulunan her türlü ucuz veya atık durumundaki malzemelerin etkili bir adsorbente dönüştürülmesi için umut verici yaklaşımlar sergilenmekte ve araştırmalar devam etmektedir. *Typha latifolia* bitkisi, genellikle tatlı su bataklıklarında yetişen ve atık su arıtımı için yapay sulak alanlarda yaygın olarak kullanılan bir bitkidir. Bu nedenle büyük miktarlarda biyokütle elde edilebilmektedir (Dordio ve ark., 2011). Yeşil doğası, maliyet etkinliği ve kolay bulunabilirliği nedeniyle *Typha latifolia* son dönemde adsorbent olarak kullanımı açısından araştırmacıların dikkatini çekmeye başlamış ve literatürde boya ve ağır metal gideriminde kullanıldıkları birkaç çalışmaya rastlanmıştır. El-Amri ve ark. (2023) yaptıkları bir boya giderim çalışmasında Metil turuncusu boyasının adsorpsiyonunda *Typha Latifolia'nın* ham ve sülfürik asitle aktive edilmiş halini kullanmışlardır. Adsorbentin ham ve modifiye edilmiş haline Metil turuncusu boyasının adsorpsiyonunun sırasıyla pH 5'te %72,61 ve %93,23'e (oda sıcaklığında) ulaştığını belirtmişler ve bu bitkiyi verimli bir adsorbent olarak önermişlerdir. El-Amri ve ark. (2022)

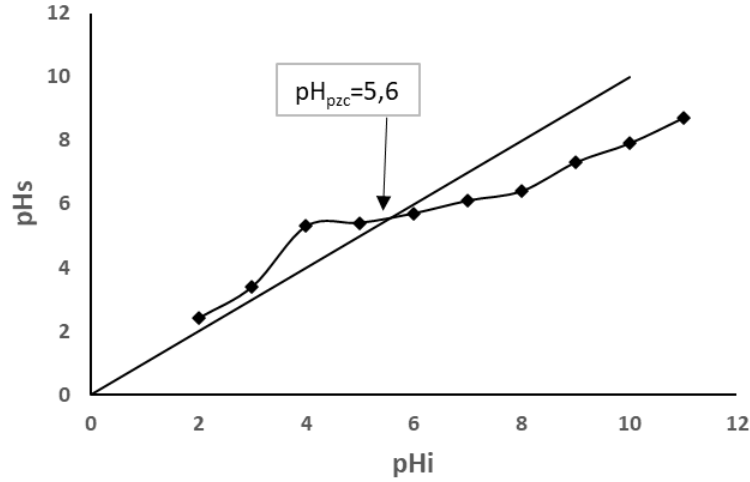
yaptıkları başka bir çalışmada bu kez katyonik bir boya olan metilen mavisinin *Typha Latifolia* tarafından adsorpsiyonunu incelemiş ve bu kapsamda adsorbentin ham halini ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiş halini karşılaştırmışlardır. Metilen mavisi giderme oranlarının pH 5'te sırasıyla, %69,62 ve %91,09 oranında olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, Ayuba ve Sani (2022) yaptıkları bir çalışmada *Typha* bitkisinden üretilen aktif karbonun atıksulardan Eriokrom Siyahı T gibi tehlikeli boya türlerinin uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişler ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini (qe) 47.619 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Boya gideriminin yanı sıra literatürde kadmiyum, bakır, çinko ve krom ağır metallerinin adsorpsiyonunda verimli bir adsorbent olarak kullanıldıklarını bildiren çalışmalar da mevcuttur (Amri ve ark., 2022; Singh ve ark., 2021; Song ve ark., 2015).

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltiden Kristal Viyole boyasını gidermek için sulak alanlarda bol miktarda bulunan su bitkisinin (*Typha latifolia*) deterjanla modifiye edilerek verimli bir adsorbent olarak değerlendirilebilirliğini araştırmaktır. Adsorbentin yüzey alanını iyileştirmek için, modifikasyon ajanı olarak kullanılan deterjan Sodyum Dodesil Sülfonat'tır. Kirletici konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozajı ve pH gibi farklı deneysel parametreler araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sürecini anlamak için Freundlich, Langmuir ve Temkin modelleri gibi farklı izoterm modelleri hem doğrusal hem de doğrusal olmayan modellerle analiz edilmiş ve karşılaştırma çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerin verilerinin analiz edilmesiyle incelenmiştir. Ayrıca en iyi uyumu sağlayan izoterm modele dayalı tek aşamalı bir reaktör sistemi sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Boya ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada Merck marka kimyasallar kullanılmıştır. Şekil 1'de gösterilen Kristal Viyole boyası pozitif yüklü, katyonik bir boyadır. 407.99 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. 590 nm'de dalga boyunda maksimum absorpsiyon vermektedir. Boya çözeltileri de dahil tüm çözeltiler hazırlanırken distile su (DS) ile hazırlanmıştır. Stok boya çözeltisi 500 mg/L olarak hazırlandı ve ışık almayan ortamda saklanmıştır. Stok çözeltiden seyreltme ile deneylerde kullanılacak çözeltiler hazırlanmıştır. pH ayarlamaları 0,1 M konsantrasyonunda hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile yapılmıştır.



Şekil 2. Hazırlanan adsorbentin pH_{pzc} değeri

2.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde parametrelerin optimum değerlerini belirlemek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda kirletici boya konsantrasyonu, başlangıç pH, adsorbent miktarı (m) ve temas süresi (t) gibi temel parametreler kullanılmış ve adsorpsiyon davranışı, parametreler değiştirilerek incelenmiştir. Seçilen parametrelerdeki değerler yapılan ön deneyler neticesinde belirlenmiştir. Deney parametreleri Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Deney parametreleri

Adsorbent miktarı (g/L)	0,2-2
Temas süresi (dakika)	0-360
pH	5-8
Boya konsantrasyonu (mg/L)	5-20

Belirlenen miktarlarda kirletici boya ve adsorbent içeren çözeltiler farklı deneysel parametrelerde orbital bir çalkalayıcı ile 140 rpm’de 24±1 °C’de bir dizi Erlenmeyer şişesinde çalkalandı. Çeşitli aralıklarla çözeltiden bir miktar numune alınmış ve adsorbentsiz kısımdaki numunelerin bir spektrofotometre (Thermo Genesys 10) ile 590 nm dalga boyunda absorbansları ölçülerek önceden hazırlanan kalibrasyon grafiği ile konsantrasyonları hesaplanmıştır. Aşağıda ifade edilen denklemler kullanılarak adsorpsiyonun kapasitesi q_e (mg/g) ve giderim verimi (%) hesaplanmıştır.

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

$$\text{Giderim verimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Formüldeki C_0 ve C_e Kristal Viyole'nin başlangıçtaki ve deney sonunda kalan konsantrasyonlarını belirtir (mg/L), çözelti hacmi V (L) ve adsorbent dozajı m olarak belirtilmiştir.

İzoterm ve kinetik deneyleri için veriler, optimize edilmiş koşullarda farklı konsantrasyonlardaki kirlenmeler için zamana karşı boya giderimleri izlenerek elde edilmiştir. Model çözümlenmeleri Excel® Solver programında yapılmıştır. Deneysel verilerle uyumlu olan modelin belirlenmesinde en düşük hata değeri (RMSE; ortalama hata kareleri toplamı karekökü) ve en yüksek R^2 değeri esas alınmıştır. Model denklemleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Model denklemleri (Gümüş, 2022)

Model	Denklem	Referans	
İzoterm	Langmuir	$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, $RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	(Langmuir, 1918)
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	
	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{(1/n)}$ $\log(qe) = \log K_F + \frac{1}{n} \log(C_e)$	(Freundlich, 1906)
	Temkin	$qe = B_T \ln(K_T C_e)$, $B_T = \left(\frac{RT}{b_T}\right)$ $q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	(Temkin, 1941)
Kinetik	Sözde birinci derece	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	(Lagergren, 1898)
	Sözde ikinci derece	$q_t = \frac{k_2 (q_e)^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(Ho ve McKay, 1999)
The root-mean-squared error (RMSE)	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{hesaplanan de\u011fer} - \text{deneysel de\u011fer})_i^2}$		

İzoterm model denklemlerinde; q_e , adsorbentin dengedeki boya adsorpsiyon kapasitesidir, C_e dengedeki boya iyon konsantrasyonudur, K_F ve n adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitleridir, q_m (mg/g) adsorbentin maksimum boya adsorpsiyon kapasitesidir, K_L Langmuir sabitidir. R ve T , Kelvin ölçeğinde evrensel gaz sabiti (8.341 J/mol/K) ve sıcaklığı, K_T ve b_T maksimum bağlanma enerjisi ve emilim ısısıyla ilgili Temkin sabitini belirtir.

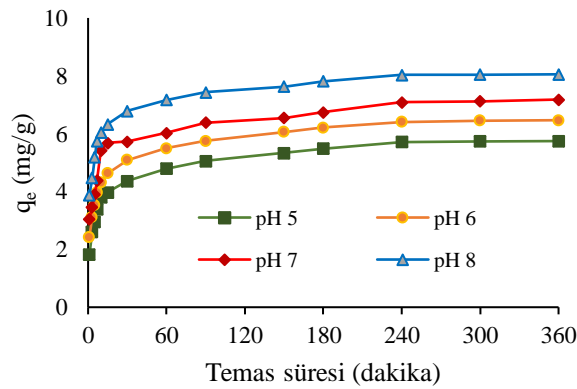
Kinetik denklem modellerinde; q_t (mg/g) adsorbentin t zamanındaki boya adsorpsiyon kapasitesini, k_1 ve k_2 sabitleri sırasıyla, sözde birinci derecede ve sözde ikinci derece hız sabitlerini ifade eder.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Temas Süresinin ve Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon prosesinde temel bir etkiye sahiptir ve makul bir temas süresi, su arıtımında adsorbentın etkin ve uygulanabilir olmasını sağlar. Büyük ölçekli uygulamalarda maliyeti etkiler. Bununla birlikte adsorpsiyon mekanizması, adsorbentın yüzey özellikleriyle yakından ilgilidir ve çözeltinin pH'ı adsorbentın yüzey özelliklerini etkileyerek kirletici ile etkileşiminde önemli rol oynar (Sultana ve ark., 2022). Şekil 3, farklı pH değerlerindeki sulu çözeltiden Kristal Viyole boyasının uzaklaştırılmasının zamana karşı değişimini göstermektedir. 4 farklı pH değerinde (5-6-7 ve 8) 360 dakikalık bir temas süresinin ardından en yüksek Kristal Viyole boya giderimi, pH 8'te yaklaşık %80'e ulaşmıştır. Boya adsorpsiyonu zamanla artış göstermiştir. Sürecin başında adsorbentın daha fazla boş bağlanma bölgesi olması nedeniyle boya giderme hızı, yaklaşık ilk 30 dakikada daha hızlı bir artış göstermiş ve 4 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır. pH 8'de dengede yaklaşık 8,02 mg/g boya giderimi elde edilmiştir.

Deneyler 6 saat boyunca devam ettirildi ancak giderimde kayda değer bir artış gözlemlenmedi. Zamanla adsorbentın yüzeyi boya molekülleriyle kaplanarak doymun hale gelmiş ve 4. saatten sonra herhangi bir giderim olmamıştır. Literatürde de benzer bir şekilde, Cheruiyot ve ark. (2019) tarafından kahve kabukları kullanarak Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada temas süresinin artmasıyla boya gideriminin artış gösterdiği ve bu artışın ilk birkaç dakikada daha hızlı ilerlediği belirtilmiştir.



Şekil 3. Temas süresinin ve başlangıç pH değerinin etkisi (Adsorbent dozajı: 1g/L, Başlangıç kirletici konsantrasyonu: 10 mg/L, Çalkalama hızı: 140 rpm)

Öte yandan, adsorbentın boya giderme kapasitesi, artan çözelti pH'sı ile de artış göstermiştir. Bu çalışma için, hafif bazik bir boya çözeltisinin sulu bir çözeltiden Kristal Viyole giderimi için

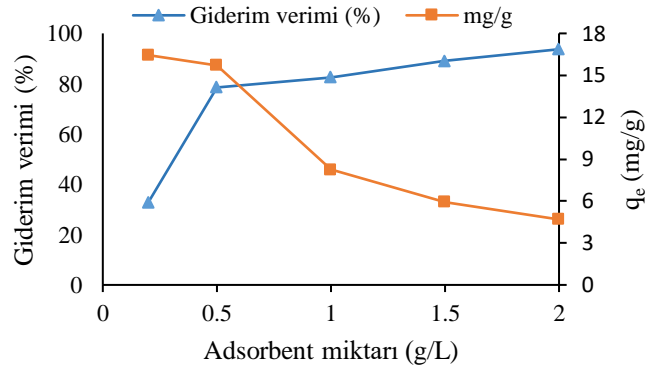
uygun olduğu ifade edilebilir. Yapılan deneylerde en düşük adsorpsiyon ise pH 5'te gözlenmiştir. Hazırlanan adsorbent için pH_{pzc} (sıfır yük noktası) değeri 5,6 olarak belirlenmiştir.

pH değeri $> pH_{pzc}$ ise, kullanılan adsorbentin yüzeyi negatif olarak yükleneceğinden pozitif yüklü moleküllerin adsorplanma kapasitesinde artış beklenir. Ters olarak $pH < pH_{pzc}$ ise, adsorbent pozitif olarak yüklenir. Bu durumda da elektrostatik çekim gücü devreye girerek eksi yüklü moleküllerin adsorbente doğru adsorplanma eğilimi artar. Sulu çözeltinin pH değeri $> 5,6$ olduğunda Kristal Viyole'nin adsorplanma kapasitesinde artış olduğu söylenebilir, yani pH'nın artmasıyla, adsorbentin negatif yüzey yükünün artması nedeniyle katyonik boyanın adsorpsiyonu, desteklenir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda boya adsorpsiyonunda bu ifadeyi destekleyecek bulgularına rastlanmıştır (Marco-Brown ve ark., 2018).

3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 4'te görüldüğü gibi 0,2 ile 2 g/L arasında değişen miktarlardaki adsorbentin giderime etkisi belirlenmiştir. Adsorbent miktarı artırıldığı zaman adsorpsiyonda rol oynayan aktif bağlanma bölgelerinin artışı ile boyanın adsorplanma yüzdesi artış göstermiş ancak gram adsorbent başına giderilen boya miktarı azalmıştır. Adsorbent miktarının artışı ile boya moleküllerinin adsorplanması için bulunan aktif bölge miktarı artmaktadır. Ancak mevcut koşullarda kirletici boya konsantrasyonu sabit kalmaktadır. Artan aktif bölgelere adsorplanacak olan boya moleküllerinin miktarı yetersiz kaldığından adsorpsiyon kapasitesi düşüş göstermektedir (Şentürk, 2024).

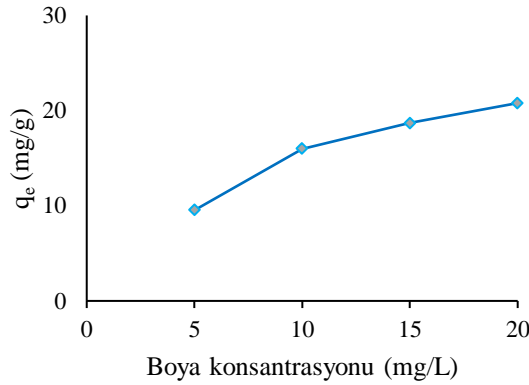
Adsorbent miktarı 0,5 g/L'den sonra giderimde artan bir eğilim olmakla birlikte % giderim veriminde daha yatay seyreden bir artış olduğu için daha sonraki deneyler için optimum adsorbent miktarı 0,5 g/L belirlenmiştir.



Şekil 4. Adsorbent miktarının etkisi (pH: 8, Başlangıç kirletici konsantrasyonu: 10 mg/L, Çalkalama hızı: 140 rpm, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika)

3.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini belirlemek için optimum koşullarda denge zamanında 5 mg/L'den 20 mg/L'ye değişen konsantrasyonlarda deneyler yürütülmüştür. Şekil 5'te görüldüğü gibi boya konsantrasyonunun 5 mg/L'ye artışıyla adsorplanma kapasitesi 9,5 mg/g'dan 20,8 mg/g'a çıkmıştır. Boya miktarı arttıkça, boya konsantrasyonunun itici gücüyle moleküllerin adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgeleriyle etkileşime geçme oranı da artış göstermekte ve bu durum adsorpsiyon verimliliğinin artmasıyla sonuçlanmaktadır (Homagai ve ark., 2022). Bu bölümde elde edilen veriler izoterm model hesaplamalarında kullanılmıştır.



Şekil 5. Kristal Viyole konsantrasyonunun etkisi (Adsorbent dozajı:0,5g/L, pH: 8, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika, Çalkalama hızı: 140 rpm)

3.4. İzoterm Çalışmaları ve Model Denklemlerinin Karşılaştırılması

Adsorpsiyon izotermi, adsorbentlerin kullanımını optimize etmek için oldukça önemlidir, çünkü adsorbentlerle kirleticilerin nasıl etkileşime girdiğini açıklamaktadır (Gümüş ve ark., 2021). Literatürde, deneysel verilere en iyi uyan ifadeyi değerlendirmek için yaygın olarak izotermi denklemleri doğrusal olarak dönüştürülmüş denklemleri kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda bazı araştırmacılar tarafından doğrusal bir denklemin doğrusal olmayan forma dönüştürülmesinde parametrelerin bozulabileceği ve hata fonksiyonlarının değişebileceği ifade edilmekte ve model denklemlerinin doğrusal olmayan formunun kullanımına olan ilgi artmaktadır (Chowdhury ve Das, 2011).

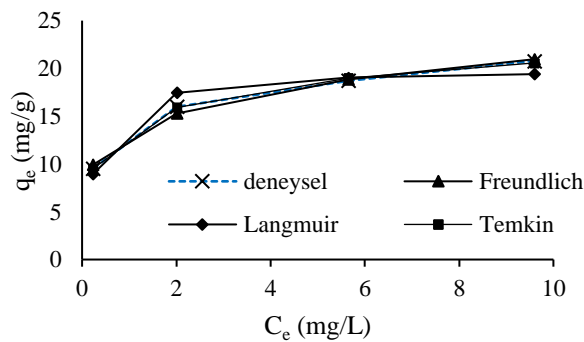
Bu çalışmada izoterm modellemeleri yaygın olarak kullanılan 3 izoterm modeli olan Langmuir, Freundlich ve Temkin ile yapılmıştır. Hem doğrusal olmayan hem de doğrusal denklemler, boya gideriminde adsorpsiyon izotermi verilerini modellemek için kullanılmıştır. En uygun adsorpsiyon izoterm denklemleri ve parametreleri belirlenmiştir. Hem doğrusal hem de doğrusal olmayan izoterm denklemlerinin korelasyonları karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Doğrusal olmayan ve doğrusal izoterm denklemleri arasındaki karşılaştırmalar deneysel verilerle gösterilmiştir. Şekil 6'da

modelleme grafikleri Tablo 3'te model parametreleri sunulmuştur. Her parametre için tabloda belirtilen ilgili RMSE sonuçlarına dayanarak, boya giderimindeki denge verilerinin en iyi Temkin izoterm modeli ile temsil edildiği ifade edilebilir.

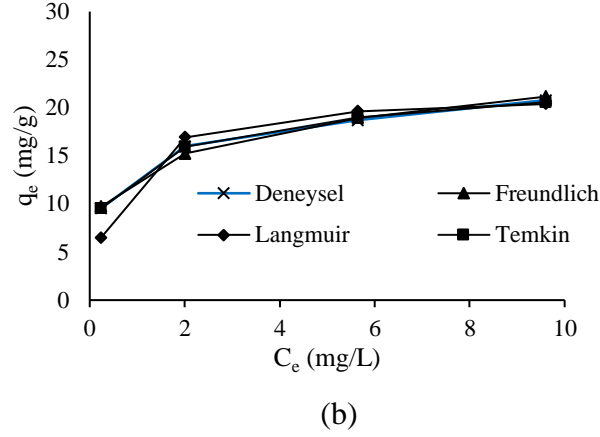
Freundlich izotermi ısı ve enerji ile dağılan adsorbe edilmiş moleküllerin etkileşimi ile heterojen katmanlar üzerindeki kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir. Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde aktif sayıda bölgenin homojen dağılımını ve ardından yüksek konsantrasyonlu çözeltiler için yüksek sorpsiyon enerjili fiziksel adsorpsiyonu varsaymaktadır. Temkin izoterm modeli ise, kirlenici ile adsorbent arasındaki moleküller arası çekimin ve adsorpsiyon ısısının dahil olduğu adsorpsiyonu belirtmektedir (Ganguly ve ark., 2020).

Modellerin uygunluğu, denklemlerin korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama hata kareleri toplamı kökü olan, modellerden hesaplanan giderim kapasitesi ile deneysel çalışmalardan elde edilen giderim kapasitesi arasındaki farka bağlı olarak hesaplanan hata değeri RMSE ile doğrulanmıştır. Görüldüğü gibi hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model denklemlerine en uygun değerler Temkin izotermi ile sağlanmış ve güzel bir uyum sergilenmiştir.

Temkin izotermi, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığı ve adsorpsiyonun bağlanma enerjilerinin düzgün bir dağılımı ile karakterize edildiği varsayımına dayanmaktadır. (Adsorbat-adsorbent etkileşimini içeren Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısındaki azalmanın doğrusal olduğunu varsayar) (Bingül, 2022). Hem doğrusal hem de doğrusal olmayan model verilerinde RMSE (hata değeri) ve R^2 değerleri Temkin izoterminde birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Diğer izoterm modellerinde doğrusal modeller her ne kadar yüksek R^2 değeri sergilese de en düşük hata değeri ile doğrusal olmayan modellemeler deneysel değerlere daha yakın veriler sağlamış ve daha uyumlu bir grafik sergilemiştir. Literatürde optimum izotermi seçmek için uygulanan doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon yöntemlerinin, doğrusal olmayan izoterm denklemlerinin doğrusal formlara dönüşümlerinde dolaylı olarak hata yapılarını ve varyanslarını değiştirdiğinden bahsetmişler ve doğrusal olmayan izoterm denklemleriyle elde edilen denge sabitlerinin daha tutarlı olduğunu belirtmişlerdir (Okpara ve ark., 2021).



(a)



Şekil 6. (a) Doğrusal olmayan ve (b) Doğrusal izoterm modelleri (Deneysel Koşullar: Kirlenici konsantrasyonları:5-20 mg/L, pH: 8, Adsorpsiyon süresi: 240 dakika, Adsorbent dozajı:0,5 g/L, Çalkalama hızı: 140 rpm)

Tablo 3. İzoterm model parametreleri

Model Parametreleri	Doğrusal Olmayan	Doğrusal
Freundlich		
K_F ($\text{mg}^{-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$)	13,30	13,16
$1/n$	0,201	0,21
RMSE	0,41	0,44
R^2	0,9908	0,9915
Langmuir		
q_m (mg/g)	19,98	21,55
K_L (L/ mg)	3,46	1,827
RMSE	1,07	1,68
R^2	0,9374	0,9957
Temkin		
bT (J/ mol)	828,6	832
K_T (L/mg)	103,51	264,495
RMSE	0,18	0,19
R^2	0,9981	0,9981

3.5. Tek Aşamalı Adsorpsiyon Sisteminin Dizaynı

Çalışmanın bu kısmında en iyi uyumu sağlayan Temkin izoterm modelinin doğrusal olmayan denkleminde dayalı olarak boya giderimi için kütle dengesi hesaplanmış ve tek aşamalı bir toplu reaktör sistemi sunulmuştur. Sadece laboratuvar ölçeğinde gerçekleşen çalışmalar çok kapsamlı değildir. Bu nedenle, çalışmada kullanılan adsorbentin büyük ölçekli bir sistemde boya giderme performansını tahmin etmek için izoterm verilerinden tek aşamalı bir adsorpsiyon sisteminin tasarımı

yapılmıştır. En uygun izoterm verilerine dayalı ampirik tasarım yöntemleri, adsorpsiyon çalışmalarındaki adsorbent miktarını tahmin etmek için kullanılmaktadır (Reddy ve ark., 2017).

Tek aşamalı bir sistemde boya giderimi için kütle dengesi aşağıda belirtilmiştir.

$$V(C_0 - C_t) = W(q_t - q_0) = Wq_t \quad (3)$$

Denge anında

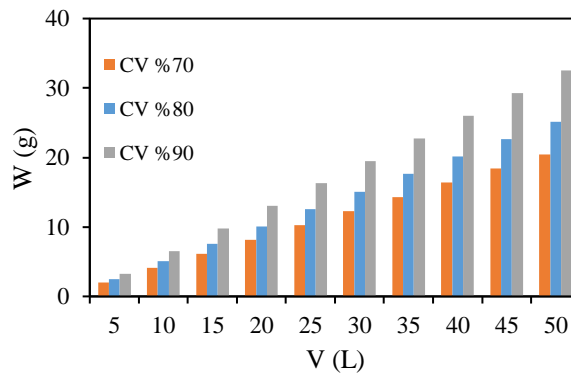
$$C_t \longrightarrow C_e \quad q_t \longrightarrow q_e \text{ olur.}$$

$$V(C_0 - C_e) = Wq_e \quad (4)$$

Adsorpsiyon sisteminde boyalı çözeltinin hacmini $V(L)$ olarak düşündüğümüzde, C_0 olan başlangıç boya konsantrasyonunu C_t (mg/L) 'ye düşürmek gerekmektedir. Kullanılan adsorbent kütlesi W 'dir ve boyar madde yüklemesi q_0 (mg/g) ile q_t (mg/g) arasında değişmektedir. Denklem Temkin izoterm denklemi kullanılarak yeniden dizayn edilecek olursa aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{B_T \ln(K_T C_e)} \quad (5)$$

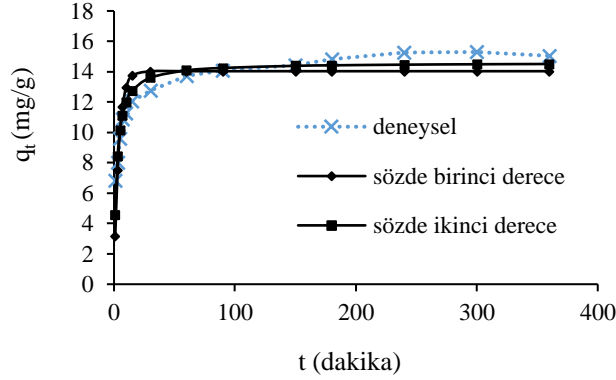
Şekil 7 değişen miktarlardaki çözelti hacimlerini hesaba katarak istenilen oranlarda boyanın (%70, %80 ve %90) giderim verimi için gereken adsorbent miktarını göstermektedir.



Şekil 7. Tek aşamalı adsorpsiyon sisteminde 10 mg/L boyalı atıksuyun arıtılması için gereken adsorbent miktarı

3.6. Kinetik Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında, adsorbe edilen miktar ile adsorpsiyon süresi arasındaki ilişkiyi araştırmak için sözde birinci dereceden kinetik model ve sözde ikinci dereceden kinetik model olmak üzere iki model kullanılmıştır. Kinetik çalışmalar Şekil 8’de sergilenmektedir. Kinetik model parametreleri Tablo 3’te sunulmuştur.



Şekil 8. Kinetik çalışmalar

Tablo 4’de görüldüğü üzere deneysel veriler, adsorpsiyon sürecinde kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu öne süren bir model olan sözde ikinci derece kinetik modele yüksek derecede uygunluk sağlamaktadır. Önceki çalışmalar, kimyasal adsorpsiyon sürecinin, kirlenici ve adsorbent arasında elektron paylaşımı veya değişimi yoluyla değerlik kuvvetlerini içerdiğini ve bu şekilde adsorpsiyon sürecine katkı sağlandığını bildirmiştir (Tran ve ark., 2020).

Tablo 4. Kinetik model parametreleri

Kinetik Parametreler	
Sözde birinci derece	
qe (mg/g)	14,03
k _F (min ⁻¹)	0,2561
R ²	0,9376
RMSE	1,38
Sözde ikinci derece	
qe (mg/g)	14,60
k _s (g/mg. min)	0,0313
R ²	0,9852
RMSE	0,81

4. Adsorpsiyon Performansının Karşılaştırılması

Kristal Viyole'nin literatürde yer alan çeşitli adsorbentler üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) Tablo 5'te özetlenmiştir. Ayrıca Langmuir izotermine göre hesaplanan q_{max} değerlerinde modelin hangi formunun kullanıldığı belirtilmiştir. Kullanılan diğer adsorbent malzemeler ile karşılaştırıldığında önerilen doğal materyalin Kristal Viyole boyasının giderimindeki kapasitesi makul bir performans sergilemektedir.

Tablo 5. Farklı adsorbentlerle Kristal Viyole'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent	q_m (mg/g)	Refereans
Pirinç kabuğu	62,85 (doğrusal model)	Homagai ve ark., 2022
Limon out yaprağı	36,1 (doğrusal model)	Putri ve ark., 2020
Atık kahve kabukları	12,03 (doğrusal model)	Cheruiyot ve ark., 2019
Poli(akrilamid)-kaolin kompozit hidrojel	25 (doğrusal model)	Shirsath ve ark., 2015
<i>Typha latifolia</i> aktif karbon ve kitosan bileşimi	2,37 (doğrusal model)	Kumari ve ark., 2017
<i>Gracilaria corticata</i> deniz yosunu aktif karbon/Zn/Aljinat Polimerik	1,16 (doğrusal model)	Duraipandian ve ark., 2017
Biyokömür (kanalizasyon çamuru)	49 (doğrusal olmayan model)	Sewu ve ark., 2021
fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp	90,52 (doğrusal model)	Sabna ve ark., 2016
HCl ile active edilmiş kil	69,26 (doğrusal model)	Collins ve ark., 2019
	79,36 (doğrusal olmayan model)	Collins ve ark., 2019
Deterjanla modifiye edilmiş <i>Typha latifolia</i>	21,55 (doğrusal model)	Bu çalışma
	19,98 (doğrusal olmayan model)	Bu çalışma

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, deterjan ile modifikasyon yoluyla *Typha latifolia* bitkisinden adsorbent malzemesi hazırlandı. 5-20 mg/L aralığında hazırlanan Kristal Viyole boyasının adsorpsiyonu için adsorpsiyon süresi: 240 dakika, optimum pH 8, adsorbent dozajı:0,5 g/L, oldu. Kesikli adsorpsiyon deneyleri esnasında elde edilen denge verileri hem doğrusal hem de doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. En düşük hata değeri ile en iyi uyumu sağlayan Temkin izotermi olmuştur. Temkin izotermine doğrusal ve doğrusal olmayan model hesaplamalarında hata değeri ve R^2 değeri hemen hemen aynı çıkmıştır. Diğer modelleri de dikkate aldığımızda doğrusal olmayan model denklemleri ile yapılan hesaplamalardan

elde edilen hata deęerleri doęrusal model denklemlerinden elde edilen hata deęerlerinden biraz daha dūşüktür.

Boya gideriminde önerilen adsorbent için basit bir kütle dengesi hesaplanmış ve tek aşamalı adsorpsiyon sisteminde 50 L hacmindeki 10 mg/L konsantrasyonunda Kristal Viyole boyası içeren atıksuyun arıtılması için gereken adsorbent miktarı yaklaşık olarak 32 g olarak hesaplanmıştır.

Kinetik çalışmalar için gerçekleştirilen deneylerdeki bulgular 2 farklı kinetik model ile değerlendirildiğinde sözde ikinci dereceden kinetik model en iyi uyumu sağlamıştır. Hazırlanan adsorbent ile Kristal Viyole giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. *Typha latifolia* ile yapılan bu çalışma sulak alan bitkilerinin adsorpsiyon prosesinde adsorbent olarak kullanılmak üzere potansiyel bir biyokütle kaynağı olabileceğini göstermiştir ve ilerideki daha kapsamlı çalışmalara bir temel oluşturacağı düşünülmektedir. Gelecekteki çalışmalar için araştırmacıların büyük ölçekli uygulamalar geliştirmeye odaklanmaları önerilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinden sonra, kirletici boya ile muamele olmuş adsorbentin rejenerasyonu veya bertarafı için uygun yöntemler geliştirmeleri faydalı olacaktır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etięi Beyanı

Bu çalışma Ecology2024 Sinop, 11. Uluslararası Ekoloji Sempozyumu'nda sözlü olarak sunulan ancak tam metni yayımlanmayan "Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Surfactant-Modified Adsorbent: Adsorption Isotherms and Kinetic Studies" adlı tebliğin içeriği geliştirilerek üretilmiş hâlidir. Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Amri, A. E., Bensalah, J., Essaadaoui, Y., Lebkiri, I., Abbou, B., Zarrouk, A., & Lebkiri, A. (2022). Elaboration, characterization and performance evaluation of a new environmentally friendly adsorbent material based on the reed filter (*Typha Latifolia*): Kinetic and thermodynamic studies and application in the adsorption of Cd (II) ion. *Chemical Data Collections*, 39, 100849.

- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabae, A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M. (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource technology*, 98(11), 2082-2088.
- Ayuba, A. M., & Sani, M. (2022). Removal of Eriochrome Black T dye from aqueous solution using base activated typha grass (*Typha latifolia*) as an adsorbent. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 15(1), 95-104.
- Bhad, R. M., Das, A., & Kodape, S. M. (2022). Ozonation of procion blue reactive dye and its kinetics study. *Pollution*, 8(2), 529-541.
- Bingül, Z. (2022). Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131729.
- Chen, C. C., Liao, H. J., Cheng, C. Y., Yen, C. Y., & Chung, Y. C. (2007). Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida*. *Biotechnology letters*, 29, 391-396.
- Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, e00116.
- Chowdhury, S., & Das, P. (2011). Linear and nonlinear regression analyses for binary sorption kinetics of methylene blue and safranin onto pretreated rice husk. *Bioremediation journal*, 15(2), 99-108.
- Dordio, A. V., Belo, M., Teixeira, D. M., Carvalho, A. P., Dias, C. M. B., Picó, Y., & Pinto, A. P. (2011). Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by *Typha* spp., a plant with potential use in phytotreatment. *Bioresource technology*, 102(17), 7827-7834.
- Duraipandian, J., Rengasamy, T., & Vadivelu, S. (2017). Experimental and modeling studies for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions using eco-friendly *Gracilaria corticata* seaweed activated carbon/Zn/Alginate Polymeric composite beads. *Journal of polymers and the environment*, 25, 1062-1071.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- El Amri, A., Bensalah, J., Idrissi, A., Lamy, K., Ouass, A., Bouzakraoui, S., ... & Lebkiri, A. (2022). Adsorption of a cationic dye (Methylene blue) by *Typha Latifolia*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations. *Chemical Data Collections*, 38, 100834.
- El Amri, A., Kadiri, L., Hsissou, R., Lebkiri, A., Wardighi, Z., & Lebkiri, A. (2023). Investigation of *Typha Latifolia* (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches. *Journal of Molecular Structure*, , 1272, 134098.
- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys chem* 57: 385-471.
- Ganguly, P., Sarkhel, R., & Das, P. (2020). Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100616.
- Gümüş D., 2022 Organik Atıklardan Üretilen Kompozit Bir Modifiye Biyokömür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Safranin T Giderimi, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(3), 2022, Araştırma Makalesi.
- Gümüş, D., Yumak, T., & Gümüş, F. (2021). Removal of Cefdinir from Water Using Waste Material-Derived Activated Biochar as a Rapid, Effective, and Sustainable Adsorbent. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 49(7), 2000420.
- Gümüş, D., & Gümüş, F. (2019). The use of a wetland plant as a new biosorbent for treatment of water contaminated with heavy metals: Nonlinear analyses, modification, competitive effects. *Environmental technology & innovation*, 16, 100483.
- Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
- Homagai, P. L., Poudel, R., Poudel, S., & Bhattarai, A. (2022). Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. *Heliyon*, 8(4).
- Ismail, G. A., & Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 291, 132906.
- Lagergren SK (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24: 1-39.
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918 40 (9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Marco-Brown, J. L., Guz, L., Olivelli, M. S., Schampera, B., Sánchez, R. T., Curutchet, G., & Candal, R. (2018). New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies. *Chemical Engineering Journal*, 333, 495-504.

- Moradihamedani, P. (2022). Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polymer Bulletin*, 79(4), 2603-2631.
- Okpara, O. G., Ogbiede, O. M., Ike, O. C., Menechukwu, K. C., & Ejike, E. C. (2021). Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC). *Toxin Reviews*, 40(4), 901-914.
- Putri, K. N. A., Keereerak, A., & Chinpa, W. (2020). Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *International journal of biological macromolecules*, 156, 762-772.
- Reddy, D. D., Ghosh, R. K., Bindu, J. P., Mahadevaswamy, M., & Murthy, T. G. K. (2017). Removal of methylene blue from aqueous system using tobacco stems biomass: Kinetics, mechanism and single-stage adsorber design. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(4), 1005-1012.
- 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.
- Sarma, G. K., Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2016). RETRACTED: Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension.
- Sewu, D. D., Lee, D. S., Woo, S. H., & Kalderis, D. (2021). Decolorization of triarylmethane dyes, malachite green, and crystal violet, by sewage sludge biochar: Isotherm, kinetics, and adsorption mechanism comparison. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38, 531-539.
- Singh, A., Kumar, S., & Panghal, V. (2021). Adsorption of chromium (Cr⁶⁺) on dead biomass of *Salvinia molesta* (Kariba weed) and *Typha latifolia* (broadleaf cattail): isotherm, kinetic, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 11(9), 149.
- Shirsath, S. R., Patil, A. P., Bhanvase, B. A., & Sonawane, S. H. (2015). Ultrasonically prepared poly (acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1152-1162.
- Song, J., Zhang, R., Li, K., Li, B., & Tang, C. (2015). Adsorption of copper and zinc on activated carbon prepared from *Typha latifolia* L. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 43(1), 79-85.
- Sultana, S., Islam, K., Hasan, M. A., Khan, H. J., Khan, M. A. R., Deb, A., ... & Rahman, M. W. (2022). Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100651.
- Şentürk, İ. (2024). Sentezlenen metal oksit nanokompozit yardımıyla sucul çözeltilerden reaktif azo boya giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(2), 523-538.
- Temel, F. A. (2024). Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıda Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(1), 194-210.
- Temkin MI (1941) Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zhurnal Fiziche- skoi Khimii* 15: 296-332.
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*, 725, 138325.