

**Atf İçin:** Reçber, Z. (2025). Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin *Diospyros Kaki L.* Kabuğuna Adsorpsiyonu: İzoterm ve Yapay Sinir Ağı Modellemesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 134-146.

**To Cite:** Reçber, Z. (2025). Adsorption of Methylene Blue From Aqueous Solutions onto *Diospyros Kaki L.*: Isotherm and Artificial Neuron Network Modeling. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 134-146.

## Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden *Diospyros Kaki L.* Kabuğuna Adsorpsiyonu: İzoterm ve Yapay Sinir Ağı Modellemesi

Züleyha REÇBER<sup>1\*</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Etkili ve ucuz adsorbent
- Giderim verimi tahmini
- Adsorpsiyon kapasitesi

### **Anahtar Kelimeler:**

- Adsorpsiyon,
- Boya giderimi,
- Yapay sinir ağı
- *Diospyros kaki L.*

### **ÖZET:**

Bu çalışmada; metilen mavisini boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için *Diospyros kaki L.* kabuğunun adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının boya giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon 60 dakikada dengeye ulaşmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça boya giderim verimi artarken adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Başlangıç pH'sının sistem performansı üzerinde etkin bir parametre olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek boya madde giderim verimi pH 8'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmış ve Freundlich izoterm modelinin deneysel verilere daha uygun olduğu tespit edilmiştir. 1 g/L adsorbent miktarı, 250 rpm karıştırma hızı, 100 mg/L başlangıç boya madde konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 6.68 pH'da 120 dakikalık temas süresinde %85.14'lük giderim verimine ulaşılmıştır. Sulu çözeltilerden metilen mavi giderimini tahmin etmek için yapay sinir ağı modeli geliştirilmiştir. Xgboost algoritması ile en küçük ortalama kare hata (MSE) ve en büyük belirleme katsayısı ( $R^2$ ) değerleri sırasıyla 6.99 ve 0.99969 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar *Diospyros kaki L.* kabuğunun metilen mavisini boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için etkili bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini ve yapay sinir ağının makul bir tahmin performansı sağladığını, geliştirilen yapay sinir ağı modeline dayalı simülasyonlar, farklı koşullar altında renk giderim sürecinin davranışını tahmin edebileceğini göstermiştir.

## Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Diospyros Kaki L.* Bark: Isotherm and Artificial Neural Network Modeling

### **Highlights:**

- Effective and cheap adsorbent
- Removal efficiency prediction
- Adsorption capacity

### **Keywords:**

- Adsorption
- Dye removal
- Artificial neuron network
- *Diospyros kaki L.*

### **ABSTRACT:**

In this study; adsorption potential of *Diospyros kaki L.* bark for removal of methylene blue dye from aqueous solutions was investigated. The effects of contact time, pH, adsorbent amount, initial dye concentration, temperature and stirring speed on dye removal efficiency were investigated and optimized. Adsorption reached equilibrium in 60 minute. While dye removal efficiency increased as adsorbent amount increased, adsorption capacity decreased. It was observed that initial pH was an effective parameter on system performance and the highest dye removal efficiency was obtained at pH 10. Langmuir and freundlich isotherm models were used to determine the adsorption mechanism and it was found that the Freundlich model was more suitable for the experimental data. 85.14% removal efficiency was achieved at 1 g/L adsorbent amount, 250 rpm stirring speed, 100 mg/L initial dye concentration, 25 °C temperature and 6.8 pH in 120 min contact time. An artificial neural network model was developed to predict methylene blue removal from aqueous solution. The smallest mean square error (MSE) and the maximum coefficient of determination ( $R^2$ ) values were determined as 6.99 and 0.99969 by the Xgboost algorithm, respectively. The results showed that *Diospyros kaki L.* bark can be used as an effective adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions and the artificial neural network provided reasonable prediction performance, and simulations based on the developed artificial neural network model could predict the behavior of the color removal process under different conditions.

<sup>1</sup> Züleyha REÇBER ([Orcid ID: 0000-0003-2472-9077](https://orcid.org/0000-0003-2472-9077)), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Züleyha REÇBER, e-mail: zuleyha.bingul@igdir.edu.tr

## GİRİŞ

Temiz içme suyuna erişim, daha sağlıklı bir yaşam sürdürmek için olmazsa olmaz gereklilikler arasındadır. Bununla birlikte, sanayileşme, hızlı nüfus artışı ve kentleşme tatlı su kaynaklarının çeşitli kirleticilerle kirlenmesine neden olmuştur. Tekstil, plastik, deri, kozmetik, baskı ve kağıt gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan boyalar bu kirleticiler arasındadır (Wazir ve ark., 2020; Umesh ve ark., 2024). Boyama işlemi sırasında, çok miktarda boya ara maddesi üretilmekte ve büyük hacimlerde renkli atıksu oluşmaktadır. Bu atıksu doğrudan su kütlelerine deşarj edildiğinde büyük bir su kirliliği kaynağı haline gelmektedir. Su ortamlarında boyaların varlığı estetik sorunlara yol açmakla birlikte ışık geçirgenliğini, fotosentetik aktiviteyi ve çözünmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır (Bingül, 2021). Karmaşık ve kararlı yapıya sahip olan çoğu boya molekülü toksik, mutajenik ve kanserojendir. Az miktarda bile olsa boyaların varlığı astım, cilt tahrişi ve alerjik reaksiyonlar gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Bhatti ve ark., 2020; Chikri ve ark., 2020). Metilen mavisini pamuk, ahşap ve ipek boyamada, beton ve harç kalite kontrol testlerinde kullanılan katyonik bir boyar maddedir. Kimya, biyoloji ve tıp alanlarında da çeşitli uygulamalara sahip olan metilen mavisini, insanlarda kusma, göz ve cilt yanması, methemoglobinemi, kalp atış hızının artması, ishal, şok, siyanoz, sarılık, anemi ve doku nekrozuna neden olmaktadır (Li ve ark., 2013; Javed ve ark., 2024).

Boya içeren atıksuların toksik etkilerini azaltmak için deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Boyaları sulu ortamlardan gidermek için fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, fotokataliz, adsorpsiyon ve biyolojik arıtma teknikleri kullanılmaktadır (Azari ve ark., 2021). Bunlar arasında adsorpsiyon, basit ve uygun maliyetli olması, yeniden kullanılması kolay adsorbent seçenekleri sunması, zararlı yan ürün üretmemesi nedeniyle en etkili olanıdır (Saxena ve ark., 2020). Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüzü gibi iki fazın arayüzünde maddelerin birikmesini içeren bir kütle transfer sürecidir. Katı-sıvı sisteminde adsorpsiyon, çözüldüden çözünen maddelerin uzaklaştırılması ve katı yüzeyde birikmesiyle sonuçlanır (De Gisi ve ark., 2016).

Adsorpsiyonda verimli ve ekonomik adsorbentlerin kullanımı çok önemlidir. Ancak, çoğu adsorbent belirli nitelikler gerektirir ve karmaşık üretim prosedürleri, yüksek maliyetler, sınırlı adsorpsiyon kapasiteleri, uzun denge süreleri, tekrarlanabilirlik sorunları ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi dezavantajlarla karşı karşıyadır. Bu nedenle, özellikle doğal kaynaklardan elde edilen çevre dostu ve sürdürülebilir adsorbentler teorik ve pratik öneme sahiptir (Li ve ark., 2024).

Cennet hurması olarak bilinen *Diospyros kaki* L., Akdeniz bölgesi gibi subtropikal iklim kuşaklarında yetişen bir meyvedir. Çekici rengi, görünümü ve besleyici özelliği nedeniyle Zeus meyvesi veya ilahi meyve olarak da adlandırılır. Yüksek antioksidan kapasitesi, antosiyanin ve fenol yoğunluğu, protein, karbonhidrat, mineral, askorbik asit, tanen, A ve E vitamini içeriği bakımından zengin olması hurma tüketiminin her geçen gün artmasına neden olmuştur. Hurma, çiğ olarak tüketilmesinin yanı sıra reçel, marmelat, nektar, jöle, et ürünleri, dondurma, salata ve içeceklerde de sıkça kullanılmaktadır. Tüketimi giderek yaygınlaşan ve işlevsel bir ürün haline gelen hurma kolesterol ve kan basıncını düşürme, bağışıklık sistemini güçlendirme, göz sağlığını destekleme, mide-bağırsak sisteminin çalışmasını düzenleme, yorgunluk, stres ve depresyona karşı etkili olma gibi insan sağlığı açısından önemli faydalara sahiptir (Yıldız ve ark., 2023).

Atıklar önemli bir çevre sorunudur ve bitkisel atıklar olarak tanımlanan ağaç, çiçek vb. atıklarda bu sorun içerisinde yer almaktadır. Birçok bitkide meyve-kabuk oranı %10-15 arasında olup Türkiye'de çöpe giden hurma kabuğunun yıllık ortalama 5 bin ton olduğu bildirilmiştir (Türkoğlu ve ark., 2023). Bu nedenle bitkisel atıkların adsorbent olarak kullanılması önemlidir. Böylece hem atıkların bertaraf sorunu çözülmekte hem de düşük maliyetli adsorbent elde edilmektedir.

Bir prosesin modellenmesi veya simülasyonu ile pratik deneyler yapmadan o prosesin nasıl davranacağı hakkında veri elde edilir. Bilim ve mühendislikte birçok işlem için modelleme uygulanmaktadır (Ghaedi ve Vafaei, 2017). Giderim verimi, adsorpsiyon süreçleri için önemli bir parametredir ancak zaman alıcı ve deneysel testler nedeniyle çoğu çalışma koşulu için mevcut değildir. Bu nedenle, birkaç değişken parametre kullanarak giderim verimini (%) tahmin etmek esastır (Ghaedi ve Vafaei, 2017). Girdi parametreleri ile çıktı arasındaki ilişkinin karmaşıklığı nedeniyle, adsorpsiyon proseslerinin, istatistiksel modeller kullanılarak modellenmesi zordur. Hesaplamalı zeka modelleri, doğrusal olmayan veya eksik veriler içeren karmaşık veri kümeleri için istatistiksel modellere kıyasla daha esneklerdir (Karlaftis ve Vlahogianni, 2011).

Yapay sinir ağları (YSA), biyolojik sinir işlemeden esinlenmekte, basitliği, sağlamlığı, güvenilirliği ve doğrusal olmayışı nedeniyle birçok karmaşık mühendislik sistemini çözmek ve modellemek için kullanılmaktadır (Reynel-Avila ve ark., 2022). Atıksu arıtım süreçlerinde, YSA tekniği, kirleticilerin ortadan kaldırılmasını simüle ederek, tahmin ederek, doğrularak ve etkinliğini garantileyerek optimize eden deneysel veriler kullanır. Deneysel veriler, bazı senaryolarda eğitim, test ve doğrulama olmak üzere üç bileşene ve diğer durumlarda eğitim ve test olmak üzere iki bölüme dağıtılır. Eğitim veri seti modeli oluşturmak için kullanılır, doğrulama veri seti modeli ince ayarlamak ve optimize etmek için kullanılır ve test veri seti tahmin aşamasında modelin performansını değerlendirmek için kullanılır. Doğruluk, deneysel ve tahmin edilen veriler arasındaki karşılaştırmalı analize dayanır. Modelin performansı, kök ortalama kare hatası (RMSE), belirleme katsayısı ( $R^2$ ), karesel hatanın integrali, verimlilik ve doğruluk gibi ölçütlerle değerlendirilmekte, deneysel veriler ile tahmin sonuçlarının kendi aralarında yakın bir uyum göstermesi beklenmektedir (İbrahim ve ark., 2024).

Adsorpsiyon proseslerinde, YSA'lar, verilerdeki karmaşık ilişkileri yakalamak için güçlü bir araç sunarak adsorpsiyon davranışlarının daha kesin tahminlerini mümkün kılar. Esneklikleri, çeşitli parametrelerin dahil edilmesine olanak tanır ve adsorpsiyon sürecinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunur. YSA'nın deneysel verilerle bütünleştirilmesi, adsorpsiyon koşullarını optimize etmek ve atıksu arıtma verimliliğini artırmak için umut vaat etmesi nedeniyle organik boyaların adsorpsiyonunu modellemek için kullanımına yönelik artan bir ilgi bulunmaktadır (Çimen Mesutoğlu, 2024).

Bu çalışmanın amacı, katyonik bir boya olan metilen mavisinin sulu ortamlardan giderilmesi için *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon potansiyelini değerlendirmektir. Çalışmada; temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin metilen mavi adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar daha sonra operasyonel parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmak için yapay sinir ağı (YSA) kullanılarak modellenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada, adsorbent olarak *Diospyros kaki L.* kabukları kullanılmıştır. *Diospyros kaki L.* yerel manav ve marketlerden temin edilmiştir. *Diospyros kaki L.* kabukları soyulup renksiz bir süzüntü elde edilene kadar yıkanmış ve saf sudan geçirildikten sonra ilk olarak oda sıcaklığında daha sonra 24 saat boyunca 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Son aşamada, kurutulmuş *Diospyros kaki L.* kabukları öğütülerek çalışmada kullanılan adsorbent elde edilmiştir.

## Kimyasallar

Çalışmada, adsorbat olarak katyonik bir boya olan metilen mavisi (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması 1 N HCl ve 1 N NaOH ile yapılmıştır. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

## Deneysel Sistem

Adsorpsiyon denemeleri 250 mL'lik erlenlerde 100 mL boya çözeltisi ile manyetik karıştırıcıda kesikli olarak yürütülmüştür. Deneyleerin yürütüleceği deney düzeneği Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Çalışmada, temas süresi (0-240 dk), başlangıç boya konsantrasyonu (25-500 mg/L), pH (2-12), adsorbent miktarı (0.1-5 g/L), sıcaklık (25-55 °C) ve karıştırma hızının (50-500 rpm) giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numunelerin pH ölçümleri WTW Multi 3620 IDS SET C marka pH metre ile elektrometrik olarak TS EN ISO 10523 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Denemelerde belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtre kâğıdından süzöldükten sonra numunede adsorplanmadan kalan boya miktarları Cecil CE4002 marka spektrofotometrede 665 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneği

Metilen mavisinin sulu çözeltiden giderim yüzdesini hesaplamak için Eşitlik 1 ve *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için Eşitlik 2 kullanılmıştır (İrdemez ve ark., 2022).

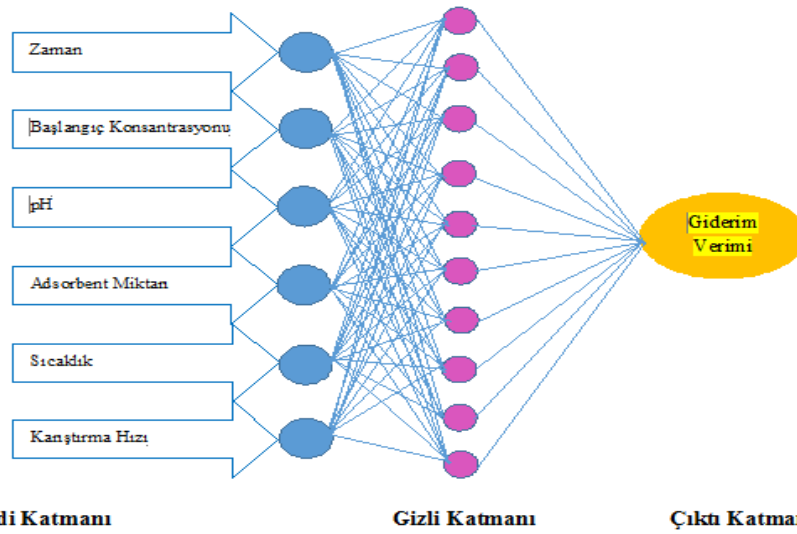
$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

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

Burada;  $C_0$  başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  denge anındaki boya konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $m$  adsorbent miktarını (g) ve  $V$  çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

## *Diospyros kaki L.* Kabukları ile Metilen Mavi Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

YSA modeli oluşturmanın başlangıcında kritik ilk adım topolojisinin optimizasyonudur. Bu optimizasyon, kesin ve etkili öğrenme ve tahmin için temel oluşturur. Şekil 2'de görüldüğü gibi *Diospyros kaki L.* kabukları ile metilen mavi boyar maddesinin adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen verilerin YSA ile modellenmesinde girdi katmanında zaman, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık olmak üzere 6 değişken kullanılmışken çıktı katmanında giderim verimi tahmin edilmiştir. Veriler 29 deney setinden (%30'u test için %70'i eğitim için) oluşmaktadır. Modelleme için xgboosts algoritması ve derin öğrenme uygulanmıştır.

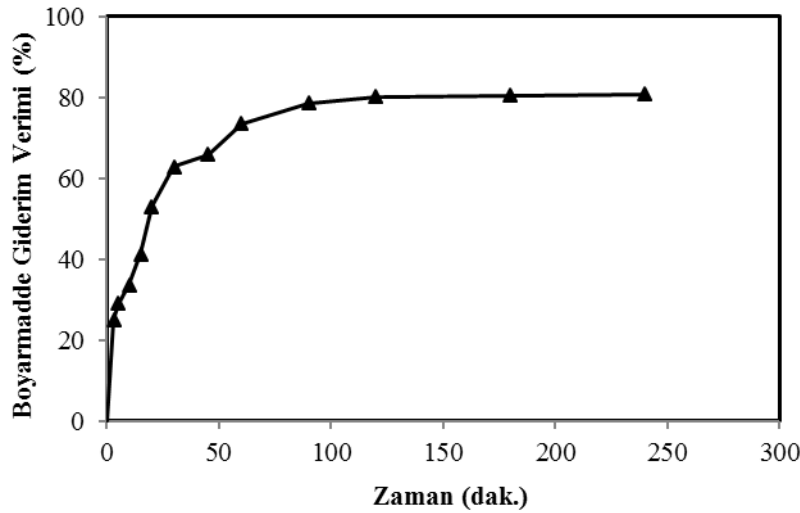


Şekil 2. *Diospyros kaki L.* kabuklarının metilen mavisi adsorpsiyonunda giriş/çıkış değişkenleri için sinir ağlarının şematik görünümü

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Metilen mavisinin giderim verimi üzerine temas süresinin etkisi, 0-240 dakika aralığında incelenmiştir. Denemeler 200 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 1 gr/L adsorbent miktarında ve çözeltinin doğal pH'sında (6.68) yürütülmüştür. Sıcaklık 25 °C'de ve karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. Temas süresinin boya giderim verimi üzerindeki etkisi  
(C<sub>0</sub>: 200 mg/L, m: 1 gr/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, T: 25 °C, pH: 6.68)

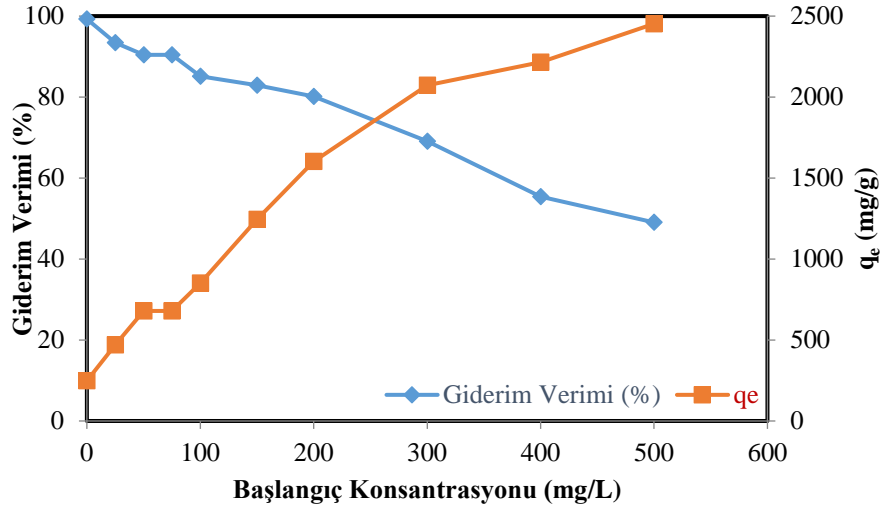
Şekil 3'de metilen mavisinin *Diospyros kaki L.* kabuklarına adsorpsiyonun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonra dereceli olarak yavaşlayıp dengeye geldiği görülmektedir. Giderim verimi 30. dakikada %62.80 iken 60. dakikada %73.59 ve 240. dakikada %80.86'dır. Başlangıçta boya moleküllerinin hızlı adsorpsiyonunun nedeni, adsorbent yüzeyinde çok sayıda serbest aktif bölgelerin var olmasıdır (Saxeno ve ark., 2020). Temas süresinin artmasıyla boya giderim verimi dereceli olarak yavaşlamış ve aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasıyla sabit hale gelmiştir. Bu durum uzun temas sürelerinde adsorbentin aktif olmadığını bir göstergesidir (Bingul ve Adar, 2023).

### Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi, adsorbent yüzeyindeki mevcut aktif bölgeler ile kirletici konsantrasyonu arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Çalışmada,



başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek için 25 ile 500 mg/L arasında değişen farklı metilen mavisi başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4’de grafiksel olarak verilmiştir.

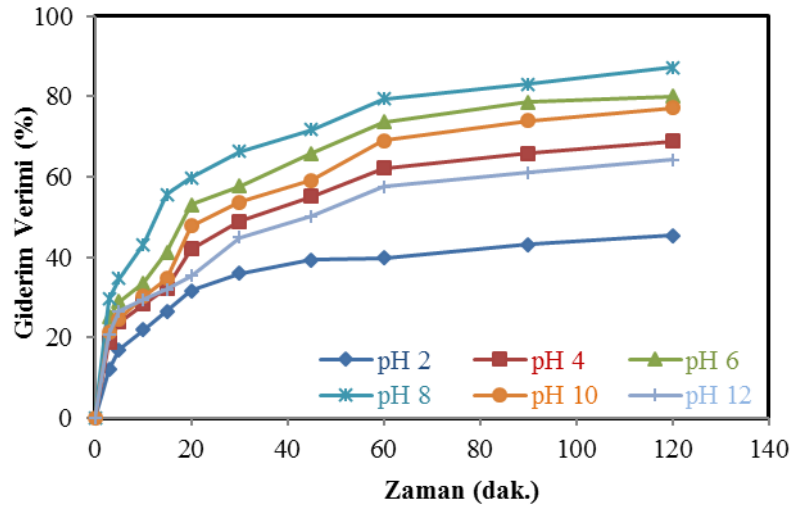


Şekil 4. Başlangıç boya konsantrasyonunun zamanın fonksiyonu olarak giderim verimi üzerindeki etkisi (m: 1 gr/L, T: 25 °C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, pH: 6.68)

Şekil 4’de boya giderim veriminin, başlangıç boya konsantrasyonunun 25 mg/L’den 500 mg/L’ye artmasıyla %99.27’den %45.05’e düştüğü görülmektedir. Düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorbent yüzeyinde aktif bölge fazla olduğundan yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorbent miktarının değişmediği varsayılırsa, konsantrasyon arttıkça adsorbent yüzeyinin doygunluğu ve adsorplanan katmanlar ile kalan boya moleküller arasındaki olası itici kuvvet nedeniyle giderim verimi düşmüştür (Chikri ve ark., 2020). Ancak başlangıç boyar madde konsantrasyonu 25 mg/L’de adsorbe edilen boya miktarı 469.16 mg/g iken 500 mg/L’de bu miktar 2452.51 mg/g’a artmıştır. Adsorbe edilen boya miktarının konsantrasyondaki artışla artması, boyanın sulu ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşmak için başlangıç konsantrasyonunun yarattığı yüksek itici güçten kaynaklanıyor olabilir (Ahmad ve ark., 2009).

#### Başlangıç pH’sının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

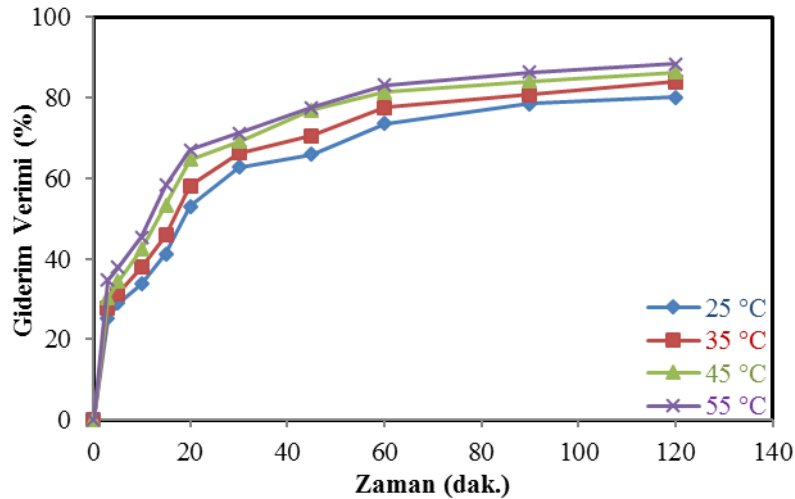
Başlangıç pH’sı, hem kirletici hem de adsorbent özelliği ve yapısı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve bu nedenle adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir parametredir (Wang ve ark., 2020). Başlangıç pH’sının metilen mavisi adsorpsiyonu üzerindeki etkisi pH 2-12 aralığında 200 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 1 g/L adsorbent miktarı için 120 dakikalık temas süresinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5’de grafiksel olarak verilmiştir. Metilen mavisinin *Diospyros kaki* L. kabuklarına adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç pH’sı arttıkça giderim verimi artmıştır. Boya giderim verimi pH 2’de %45.36; pH 6’da %80.12 ve pH 10’da %77.22’dir. En yüksek giderim verimi pH 8’de %87.2 olarak elde edilmiştir. Düşük pH’larda, adsorbent üzerindeki pozitif yüklü yüzey alanı, elektrostatik itme nedeniyle katyonik boyaların adsorpsiyonunu desteklemez. Adsorpsiyon sisteminin pH’sı arttıkça, negatif yüklü alanların sayısı artarken pozitif yüklü alanların sayısı azalmaktadır. Bu negatif yüklü gruplar, elektrostatik kuvvetler aracılığıyla katyonik bir boya olan metilen mavisini kolayca çekmekte ve yüksek giderim verimine neden olmaktadır (El Bindary et al., 2022).



Şekil 5. Başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, m: 1 gr/L, T: 25 °C)

### Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık, kirleticilerin sudaki çözünürlüğünü ve ayrışma derecesini ve dolayısıyla adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir faktördür (Qian ve ark., 2017). Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi 25-55 °C aralığında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 6'da verilmiştir.



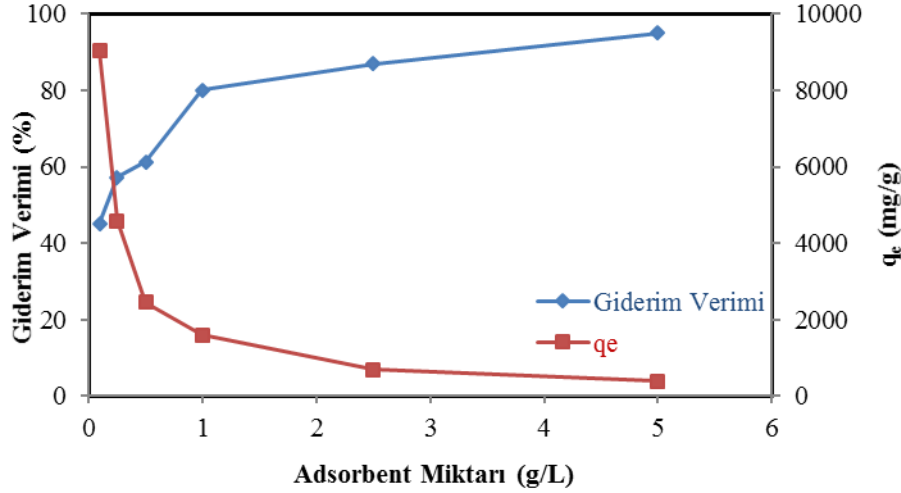
Şekil 6. Sıcaklığın zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, m: 1 gr/L, pH: 6.68)

Şekil 6'da sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. 25 °C'de metilen mavi giderim verimi %78.57 iken sıcaklığın 55 °C'ye çıkarılması ile %88.47'e çıkmıştır. Bu durum sıcaklık arttıkça boya moleküllerinin adsorbent ile çarpışma ve difüzyon hızının artmasına bağlanabilir (Wang ve ark., 2020). Ancak 35 °C'den yüksek sıcaklıklarda sıcaklık arttıkça boyanın çözünürlüğü artmış, bu da çözünen madde ile çözücü arasındaki etkileşimin çözünen madde ile adsorbent arasındaki etkileşimden daha güçlü olmasına neden olmuş ve çözünenin adsorpsiyonunu daha zor hale getirmiştir (Bingül, 2021). Sıcaklık arttıkça boya giderim veriminin artan bir eğilim göstermesi adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

### Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Adsorbent miktarı, adsorbent adsorplama kapasitesini belirlediği için adsorpsiyon proseslerinde önemli bir işletme parametresidir. *Diospyros kaki* L. kabuk miktarının metilen mavisinin sulu

çözeltilerden giderim verimi üzerindeki etkisi 0.1-5 g/L arasında değişen 6 farklı adsorbent miktarı ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7’de grafiksel olarak verilmiştir.

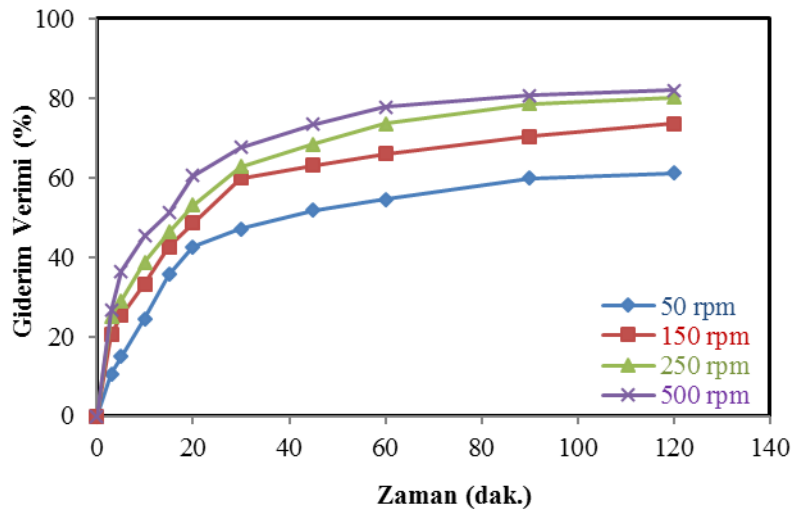


Şekil 7. Adsorbent miktarının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, T: 25°C, pH: 6.68)

Şekil 7’de metilen mavi giderim veriminin adsorbent miktarının 0.1 g/L’den 5 g/L’ye artmasıyla %45.13’den %95.06’ya arttığı görülmektedir. Adsorbent miktarı arttıkça boya giderim verimindeki artış, adsorpsiyon işlemi için adsorbent yüzey ve gözenek hacmindeki artıştan kaynaklanmaktadır (Kul, 2021). Bununla birlikte, adsorbent miktarının 0.1 g/L’den 5 g/L’ye çıkarılmasıyla adsorbe edilen metilen mavi boya miktarı 9027.35 mg/g’dan 380.29 mg/g’a düşmüştür. Denemelerde boya konsantrasyonu sabit olduğundan adsorbent miktarı arttıkça adsorplayacak alanda arttığından birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı azalmaktadır.

### Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Karıştırma, adsorbent partikülleri ile adsorbat moleküllerinin çözeltide hareket etmesini sağlayarak çözünen maddenin çözeltideki dağılımını ve dış sınır filminin oluşumunu etkiler. Böylece adsorpsiyon sürecini hızlandırır (Rida ve ark., 2013). Bu nedenle, 50, 150, 250 ve 500 rpm karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi 25 °C’de, 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda 120 dakikalık temas süresi için incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 8’de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 8. Karıştırma hızının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, m: 1 gr/L, T: 25 °C, pH: 6.68)

Karıştırma hızı 50 rpm’den 250 rpm’ye çıkarken, boya giderme verimi %61.09’dan %80.12’ye yükselmiş ve 250 rpm’den yüksek karıştırma hızında giderim verimi çok fazla artmamıştır. Karıştırma



hızının artmasıyla adsorbent ile boya molekülü arasındaki etkileşimin artması ve adsorbent etrafında oluşan difüzyon tabakasının azalması nedeniyle giderim verimi artmıştır (Bingul ve ark., 2016; de Farias Silva et al., 2020; Saxena et al., 2020). Alam ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

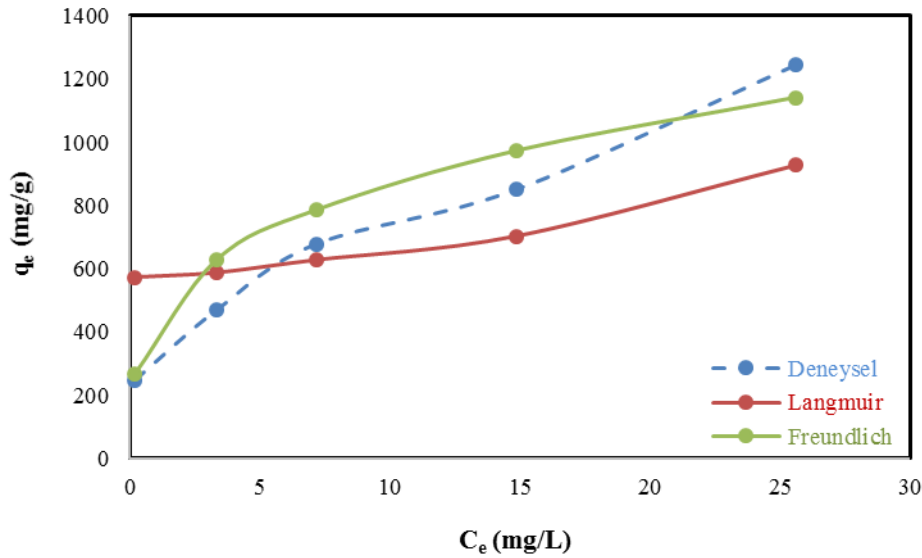
### Adsorpsiyon İzotermeleri

Denge ilişkilerinin genel adı olan adsorpsiyon izotermeleri, kirleticilerin adsorban malzemelerle nasıl etkileşime girdiğini açıkladığından, adsorpsiyon mekanizmasının optimizasyonu, yüzey özelliklerinin ve adsorbent kapasitelerinin belirlenmesi ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemlidir (Kyzas ve Bikiaris, 2017). Çalışmada, adsorpsiyonun izotermal davranışı Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak tanımlanmış ve Şekil 9'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 3, Freundlich izoterm modeli Eşitlik 4 ile elde edilmektedir (İrdemez ve ark. 2022).

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

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

Burada;  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $k_L$  Langmuir sabitini (L/mg),  $K_F$  Freundlich sabitini ve  $n$  heterojenlik faktörünü ifade etmektedir.



Şekil 9. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu

Eşitlik (3) kullanılarak  $K_L$  ve  $q_m$  değerleri, Eşitlik (4) kullanılarak  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den deneysel verilerin Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Freundlich izotermi, moleküllerin adsorpsiyon sırasında etkileşime girdiği heterojen sistemleri tanımlar.  $n$  heterojenliği ifade eden bir katsayıdır ve 1'den büyük olması, adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğunu gösterir (Musa ve ark., 2024).

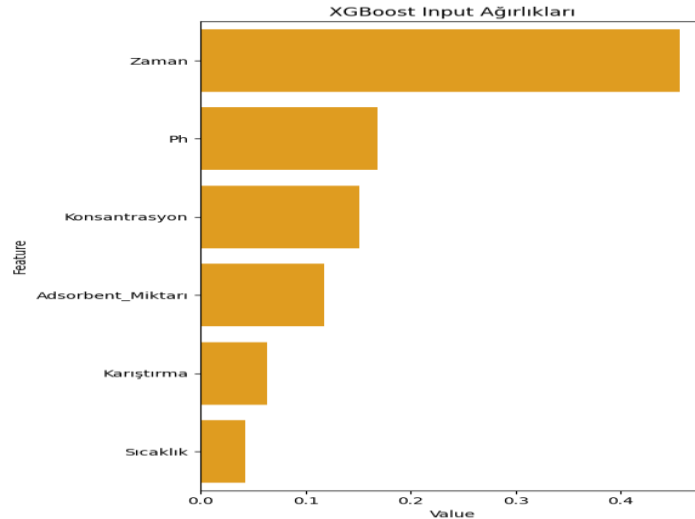
Çizelge 1. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Parametreler	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ mg/g	$K_L$ L/mg	$R^2$	$n$	$R^2$
	263.158	1.086	0.88	3.41	0.971

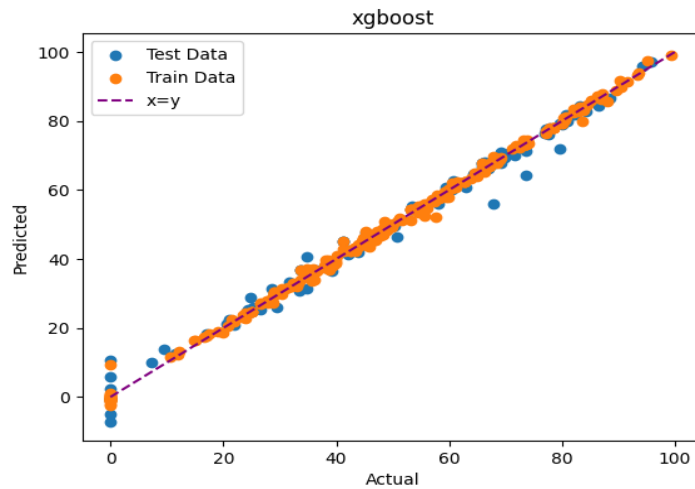
### Yapay Sinir Ağı ile Modellenme

YSA'ları *Diospyros kaki L.* ile metilen mavi boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimini modellemek için kullanılmıştır. *Diospyros kaki L.* adsorbanının adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek

için, sinir ağına laboratuvar ölçeğinde elde edilen toplam 319 veri noktasından oluşan deneysel veri seti verilmiştir. Verilerin %30 test için %70'i eğitim ve doğrulama için kullanılmıştır. Adsorbent miktarı, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresi parametrelerine dayalı 6 nöron kullanılarak çıkış katmanında giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 11). Modelleme için derin öğrenme ve xgboost algoritmaları kullanılmış elde edilen veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, en küçük MSE ve en büyük  $R^2$  değerleri xgboost algoritması ile elde edilmiştir. xgboost algoritması için MSE 6.99 ve  $R^2$  0.99969'dur (Şekil 12).



Şekil 11. xgboost algoritması için girdi ağırlıkları



Şekil 12. Deneysel verilere karşılık YSA ile tahmin edilen boya giderim yüzdeleri

Çizelge 2. Derin öğrenme ve xgboost algoritmaları için YSA modelinin performansını

Algoritma	MSE	$R^2$
xgboost	6.99	0.99044
Derin öğrenme	115.133	0.83739

## SONUÇ

Bu çalışmada *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi ve sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Temas süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, pH ve adsorbent miktarı arttıkça boya giderim etkinliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sulu çözeltinin en yüksek boya giderimine sahip pH aralığının 8-12 olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte metilen mavi giderim verimi, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla azalmışken *Diospyros kaki L.* kabuklarının birim adsorbent başına adsorpladığı boya miktarı artmıştır. Sıcaklık arttıkça giderim

veriminin artması metilen mavi boyasının *Diospyros kaki L.* kabuklarına adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile uyumlu olup  $n$  değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. *Diospyros kaki L.* kabuğu ile sulu çözeltiden metilen mavisini gideriminin tahmini için, en küçük MSE ve en büyük  $R^2$  değerleri xgboots algoritması için sırasıyla 6.99 ve 0.99969 olarak elde edilmiş ve xgboots algoritması en uygun eğitim algoritması olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, *Diospyros kaki L.* kabuğunun sulu çözeltiden boya giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilceğini ve YSA analizi, sulu çözeltiden boya adsorpsiyonunun verimli simülasyonunun ve tahmininin sinir ağı modellemesi yoluyla elde edilebileceğini ortaya koymuştur.

## KAYNAKLAR

- Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M. H., and Hashim R. (2009) Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1), 357–365,
- Alam, M. Z., Bari, M. N., & Kawsari, S. (2022). Statistical optimization of Methylene Blue dye removal from a synthetic textile wastewater using indigenous adsorbents. *Environmental and Sustainability Indicators*, 14, 100176.
- Azari, A., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasser, S. (2023). Magnetic multi-walled carbon nanotubes-loaded alginate for treatment of industrial dye manufacturing effluent: adsorption modelling and process optimisation by central composite face-central design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(7), 1509-1529.
- Bhatti, H. N., Safa, Y., Yakout, S. M., Shair, O.H., Iqbal, M., Nazir, A. (2020). Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 861-870.
- Bingül, Z. (2021). The use of waste green tea leaves for crystal violet adsorption: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(4), 2645-2659.
- Bingul, Z., Adar, E. (2023). Usability of spent *Salvia officinalis* as a low-cost adsorbent in the removal of toxic dyes: waste assessment and circular economy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(18), 6130-6145.
- Bingul, Z., Gurbuz, H., Aslan, A., Ercisli, S. (2016). Biosorption of zinc (ii) from aqueous solutions by nonliving lichen biomass of *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15(12).
- Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., El Maguana, Y. (2020). Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal. *Journal of Chemistry*, (1), 8813420.
- Çimen Mesutoğlu, Ö. (2024). The use of artificial neural network for modelling adsorption of Congo red onto activated hazelnut shell. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(7), 630.
- De Farias Silva, C. E., da Gama, B. M. V., da Silva Gonçalves, A. H., Medeiros, J. A., de Souza Abud, A. K. (2020). Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32(6), 351-359.

- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- El-Bindary, M. A., El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A. (2022). Adsorption of industrial dye from aqueous solutions onto thermally treated green adsorbent: A complete batch system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117082.
- Ghaedi, A. M., Vafaei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20-39.
- Ibrahim, M., Haider, A., Lim, J. W., Mainali, B., Aslam, M., Kumar, M., Shahid, M.K. (2024). Artificial neural network modeling for the prediction, estimation, and treatment of diverse wastewaters: A comprehensive review and future perspective. *Chemosphere*, 142860.
- İrdemez, Ş., Özyay, G., Torun, F. E., Kul, S., Bingül, Z. (2021). Comparison of bomaplex blue CR-L removal by adsorption using raw and activated pumpkin seed shells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2), 199-216.
- İrdemez, Ş., Yeşilyurt, D., Ekmekyapar Torun, F. (2022). Investigation of Manganese Ion Removal from Waters Using Sewage Sludge Ash. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 41(9).
- Javed, A., Islam, M., Al-Ghamdi, Y. O., Iqbal, M., Aljohani, M., Sohni, S., Shah, S. S. A., Khan, S. A. (2024). Synthesis of oxidized carboxymethyl cellulose-chitosan and its composite films with SiC and SiC@ SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue dye adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256, 128363.
- Karlaftis, M. G., Vlahogianni, E. I. (2011). Statistical methods versus neural networks in transportation research: Differences, similarities and some insights. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 19(3), 387-399.
- Kul, S. (2021). Removal of Cu (II) from aqueous solutions using modified sewage sludge ash. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(12), 3795-3806.
- Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Mitropoulos, A.C. (2017). Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polymer International*, 66(12), 1800-1811.
- Li, D., Sun, L., Yang, L., Liu, J., Shi, L., Zhuo, L., Ye T., Wang, S. (2024). Adsorption behavior and mechanism of modified *Pinus massoniana* pollen microcarriers for extremely efficient and rapid adsorption of cationic methylene blue dye. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133308.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361-368.
- Musa, M. A., Chowdhury, S., Biswas, S., Alam, S. N., Parvin, S., Sattar, M. A. (2024). Removal of aqueous methylene blue dye over *Vallisneria Natans* biosorbent using artificial neural network and statistical response surface methodology analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 393, 123624.
- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Li, K., Liu, J., Lu, B., Tian, X. (2017). Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature. *Chemosphere*, 182, 215-222.
- Reynel-Ávila, H. E., Aguayo-Villarreal, I. A., Diaz-Muñoz, L. L., Moreno-Pérez, J., Sánchez-Ruiz, F. J., Rojas-Mayorga, C. K., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A. (2022). A review of the modeling of adsorption of organic and inorganic pollutants from water using artificial neural networks. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 9384871.

- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S. (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83, 99-105.
- Saxena, M., Sharma, N., Saxena, R. (2020). Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639.
- Teğın, İ., Demirel, M. F., Alacabey, İ., Yabalak, E. (2024). Investigation of the effectiveness of waste nut shell-based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(9), 10399-10412.
- Türkoğlu, S., Kepekçi, R. A., Keskinan, O. (2023). *Diospyros kaki L.* kabukları sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi ve karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 38(3), 603-611.
- Umesh, A. S., Puttaiahgowda, Y. M., Thottathil, S. (2024). Enhanced adsorption: reviewing the potential of reinforcing polymers and hydrogels with nanomaterials for methylene blue dye removal. *Surfaces and Interfaces*, 104670.
- Wang, X., Chen, A., Chen, B., Wang, L. (2020). Adsorption of phenol and bisphenol A on river sediments: Effects of particle size, humic acid, pH and temperature. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 204, 111093.
- Wazir, M. B., Daud, M., Ali, F., Al-Harhi, M. A. (2020). Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113775.
- Yildiz, E., Yılmaz, A., Gurbuz, O., Alibas, I. (2024). Effect of drying methods and pre-treatments on bioactive potential of persimmon (*Diospyros kaki L.*). *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(3), 2014-2029.