

Adsorbsiyon Uygulaması İçin Makine Öğrenmesi Destekli Web Tabanlı Yazılım Geliştirilerek Crystal Violet Boyası Giderimde Test Edilmesi

Alper SOLMAZ^{1*}, Efdal KAYA², Talip TURNA³, Zeynel Abidin SARI⁴, İbrahim UYANIK⁵, Mesut KARTA⁶, Ayşegül YÜCEL⁷

^{1,7}İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, 31100, Hatay

^{2*}İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, 31100, Hatay

³Dicle Üniversitesi, Diyarbakır Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, 21280, Diyarbakır

^{4,6}İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 31100, Hatay

⁵Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 38030, Kayseri

(Alınış / Received: 25.06.2024, Kabul / Accepted: 24.04.2025, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2025)

Anahtar Kelimeler

Adsorbsiyon,
Makine öğrenmesi,
Yazılım,
Aktif karbon,
Crystal Violet

Öz: Bu çalışmada R programlama dili içerisinde yer alan kütüphaneler kullanılarak makine öğrenmesi temelli bir web tabanlı yazılım geliştirilmiştir. Yazılım makine öğrenmesi algoritmalarından lineer regresyon analizine olanak tanırken aynı zamanda adsorbsiyon uygulamalarında sıklıkla kullanılan Pseudo first order ve Pseudo second order kinetik modelleri ile Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin kullanımına izin vermektedir. Geliştirilen yazılımın ilk versiyonu olan Adsorb 1.0 içerisinde yazılımın testi için aktif karbon (AC) ile Crystal Violet (CV) boyasının sulu çözeltisinin kesikli adsorbsiyon testlerinin sonuçları kullanılmıştır. Ayrıca scanning electron microscope (SEM) ve energy dispersive X-ray (EDX) ve fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri yapılarak adsorbsiyon prosesi desteklenmiştir. Kesikli adsorbsiyon testlerinde başlangıç pH'nın (2-10) başlangıç boya derişiminin (5,0-1000 mg/L), değişken adsorbent miktarının (12,5-2000 mg), temas süresinin (0-60 dk) ve sıcaklığın (25, 35 ve 45 °C) etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yazılımdan elde edilen sonuçlara göre AC üzerine CV boyasının gideriminde en uygun kinetik ve izoterm modelleri sırasıyla Pseudo second order ($R^2:1$) ve Langmuir ($R^2:0,999$) olduğu tespit edilmiş, ayrıca birim AC başına giderilen CV boyası miktarı ise 117,433mgCV/gAC olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma kapsamında oluşturulan yazılım sayesinde MS-Excel ve karmaşık uygulamaların kullanım sırasında birbirine bağlı köprüler ve benzeri formülasyonlar sebebiyle olabilecek hatalar ortadan kaldırılmış olacaktır. Adsorb 1.0 yazılımına "https://iste.shinyapps.io/Adsorb/" adresinden üzerinden erişilebilmektedir.

Developing Machine Learning Supported Web-Based Software for Adsorption Application and Testing it in Crystal Violet Dye Removal

Keywords

Adsorption,
Machine learning,
Software,
Activated carbon,

Abstract: In this study, a web-based software based on machine learning was developed using libraries in the R programming language. While the software allows linear regression analysis from machine learning algorithms, it also allows the use of Pseudo first order and Pseudo second order kinetic models and Freundlich,

Crystal Violet

Langmuir and Temkin isotherm models, which are frequently used in adsorption applications. In Adsorb 1.0, the first version of the developed software, the results of batch adsorption tests of activated carbon (AC) and aqueous solution of Crystal Violet (CV) dye were used to test the software. Additionally, the adsorption process was supported by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and Fourier Transform Infrared (FTIR) analyses. In batch adsorption tests, initial pH (2-10), initial dye concentration (5.0-1000 mg/L), variable adsorbent amount (12.5-2000 mg), contact time (0-60 min) and temperature (25, 35 and 45 °C) effects were investigated. According to the results obtained from the developed software, the most suitable kinetic and isotherm models for the removal of CV dye on AC were determined to be Pseudo second order ($R^2:1$) and Langmuir ($R^2:0.999$), respectively, and the amount of CV dye removed per unit AC was calculated as 117.433mgCV/gAC. Thanks to the software created within the scope of this study, errors that may occur due to interconnected hyperlinks and complex formulations during the use of MS-Excel and similar applications will be eliminated. Adsorb 1.0 software can be accessed at "<https://iste.shinyapps.io/Adsorb/>".

*İlgili Yazar, email: alper.solmaz@iste.edu.tr

1. Giriş

Tarihsel olarak endüstri toplumunun ilerleme göstermesine müteakip üretimden kaynaklanan organik atıksular, sucul ekosistemde birçok çevre sorununa neden olmuştur [1]. Dünya genelinde su ekosistemleri üzerinde birçok tehdit varlığını kabul eden uluslararası toplum, bunların korunmasını ve muhafaza edilmesini amaçlayan özel politika hedefleri belirlemiştir [2]. Birleşmiş Milletler (BM) tarağından belirlenen Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri incelendiğinde 6 ve 14 numaralı hedefler kapsamında su ktlılığı ile mücadele ve sucul ekosistemin mutkal suretle korunması hedeflenmektedir [3,4]. Belirlenen bu hedefleri sekteye uğratan en önemli kirleticilerin başında gelen boyalar günümüzde en yaygın çevresel kirleticilerden biridir. Susul ekosistemdeki boya kirleticilerinin varlığı sadece sudaki yaşamı değil, bunun yanında mutajenik ve kanserojen özellikleri nedeniyle insan sağlığını da olumsuz yönde etkilemektedir [5]. Endüstriyel olarak farklı sektörlerde yaklaşık 100.000 farklı türde sentetik boya ve pigment kullanılmakta ve yılda yaklaşık olarak 700.000 ton boya tüketilmektedir. Bu boyaların içerisindeki en önemli grup, bir, iki veya üç azo bağıının ($R_1-N=N-R_2$) varlığıyla karakterize edilen ve tüm sentetik boyaların %60-70'ini oluşturan azo boyalardır [6]. Kullanılan sentetik boyaların yaklaşık %10 ile 15'i çevreye direkt deşarj edilerek ciddi oranda su kirliliğini artırmaktadır [7,8]. Sentetik organik boyaların dünya genelinde büyük ölçekli üretimi ve yaygın uygulama alanları olmasından dolayı ekosistemin değişik bölgelerinde bulunmaktadırlar. Özellikle sucul ekosistemlerde boya bileşiklerinin doğrudan ve dolaylı birçok kaynağı vardır. En önemli ve çok büyük miktarlarda su tüketen ve atıksu oluşturan sektörler, tekstil, tabakhane ve kâğıt üretim sektörleridir [9,10]. Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan boya atıksularının açık deşarjı nedeniyle hem çevre hem de insan sağlığı zarar görmektedir. Bu nedenle boya içeren atıksu, çevre dostu arıtma teknolojilerin kullanılması ile uzaklaştırılmalıdır [11].

Katyonik trifenilmetan grubunun da yer alan CV boyası çok yoğun bir şekilde suya renk verir fakat bunun yanında anormal metafaz birikmesi ile mitotik zehirlenmelere sebep olur [12]. Bu boyalar sucul ekosistemin estetik kalitesini önemli ölçüde kötüleştirerek, oksijenin çözünürlüğünü ve suyun berraklığını azaltır. Ayrıca, fotosentez ve bitki büyümesinin dengesini bozar. Besin zincirine girerek, dirençlilik ve biyomagnifikasyon yolu ile [13] sucul ekosistemdeki canlılarda toksisiteyi, mutajeniteyi ve kanserojenliği artırır [14]. Sucul ekosistemde yaşayan türlerin büyümesinde ve gelişmesinde olumsuz rol oynayarak ekolojik dengesizliğe neden olur [15].

Çevreye son derece zararlı bu atıksuları arıtmak için çeşitli yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [16]. Kimyasal, fiziksel ve biyolojik temellere dayanan farklı arıtma teknolojileri ile çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bunlar membran filtrasyon [17], elektrokimyasal yöntemler [18], UV-bozunum [19], biyolojik arıtma sistemleri [20], iyon değişimi [21], MBR (membran biyoreaktör) ve PMR (fotokatalitik membran reaktörü [22], koagülasyon-flokülasyon [23], nanopartikül [24] ve adsorbsiyon [25] gibi proseslerdir. Son yıllarda adsorpsiyon prosesi basit ve anlaşılır olması, ölçeğinin büyütülmesi kolay olması ve eser miktardaki su kirleticilerinin giderilmesinde etkili olması nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir [26]

Adsorbsiyon prosesini detaylı olarak incelediğimizde süreç hakkında bize en önemli bilgiyi kinetik ve izoterm vermektedir. Adsorpsiyon izotermi, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve kirletici-adsorbent etkileşimlerinin gücü dahil olmak üzere adsorban malzemenin doğası hakkında bilgiler verir [27]. Sürecin optimizasyonunda bu bilgiler oldukça önemlidir. Kirletici ile adsorbent malzeme arasında bulunan bu karmaşık ilişkinin net ifade

edilmesi için kinetik ve izoterm modellerin tespitinde günümüzde pek çok araştırmacı MS-Excel programından faydalanmaktadır. Ancak bu işlem araştırmacının iş yükünü artırmakla birlikte insan faktörü sebebiyle hata olasılığını yükseltmektedir. Birçok araştırmacı tarafından kullanılan kinetik ve izoterm kavramlarını WOS taramasında “adsorption activated carbon kinetics isotherm” olarak tarattığımızda 10.686 adet sonuç bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda araştırmacıların yükünü azaltmak adına yeni bir program geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, AC ile CV boyasının sentetik atıksu ortamından uzaklaştırılmış ve elde edilen veriler ile literatürde sıklıkla kullanılan adsorpsiyon izotermi için makine öğrenmesi yardımıyla web tabanlı bir uygulama geliştirilmiştir. Ayrıca Excel ortamında karmaşık kullanım ve olası hataları ortadan kaldırmak için bu çalışma ile açık kaynak kodlu bir yazılım dili olan R ile WEB tabanlı bir uygulama geliştirilerek yapılan deneyler makine öğrenmesi algoritmaları ile analiz edilmiştir. Ayrıca ham ve CV yüklü AC'nin SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılarak adsorbsiyon olayı desteklenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Laboratuvar çalışmalarında aktif karbon (C, 12,01 g/mol, Merck-05105), CV ($C_{25}H_{30}ClN_3$, 407.99 g/mol, $\geq 90.0\%$, Merck), sülfürik asit (H_2SO_4 , 98.08 g/mol, $\geq 99.99\%$, Merck) ve pelet sodyum hidroksit (NaOH, 40.00 g/mol, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), kullanılmıştır.

2.2. Kesikli adsorpsiyon testleri

Adsorbsiyon testlerinde CV boyasının stok çözeltisi (1000 mg/L) hazırlanmıştır. Çeşitli seyreltmeler yapılarak UV-Vis spektrofotometrede (Hach DR6000, Germany) 586 nm'de kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve $y: 0,1871 + 0,0054 (R^2: 0,9993)$ denklemi elde edilmiştir [28]. Adsorbsiyon testleri 200 rpm'de orbital karıştırıcıda (Heidolph, Unimax1010, Germany) gerçekleştirilmiştir. Deney bitiminde üst faz sıvısı 4500 rpm hızında santrifüj edilmiş ve spektrofotometrede belirtilen nm'de absorbansı ölçülüp elde edilen denklem kullanılarak derişim elde edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında elde edilen sayısal değerlerin yorumlanması için 1 ve 2 numaralı denklemlerden faydalanılmıştır.

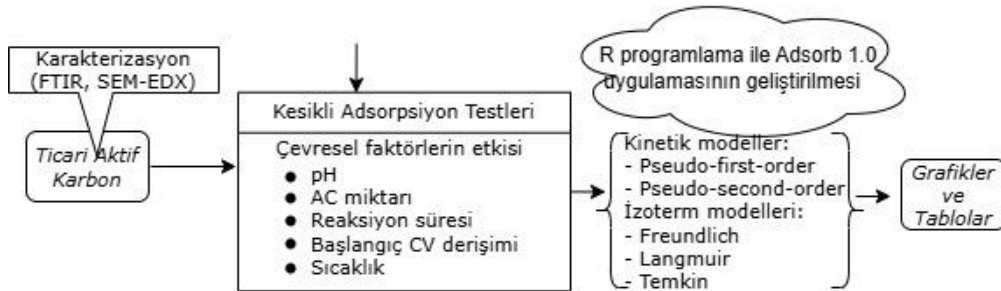
$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada R terimi % olarak giderim verimini ifade ederken C_0 ve C_e terimleri sırasıyla CV'nin başlangıç ve denge halindeki derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

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

Burada q_e terimi denge durumunda birim adsorban başına giderilen CV miktarını (mg/g), m terimi adsorbent miktarını (g) ve V terimi ise çözeltinin toplam hacmini (L) temsil eder.

Deneyel yöntem Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Deneyel çalışmanın şematik gösterimi.

2.2.1. Kesikli adsorbsiyon testleri

2.2.1.1. pH'in etkisi

Başlangıç pH'ının giderim verimine etkisini belirleyebilmek için 200 rpm'de oda sıcaklığında 24 saat süre boyunca gerçekleştirilmiştir. Başlangıç CV derişimi 50 mg/L, çözelti hacmi 1 L ve AC miktarı 0,2 g olarak başlanan

deneylerde pH 2-10 arasında değişken pH'lar çalışılmıştır. Süre sonunda üst faz suyunda final CV derişimleri ölçülmüş ve optimum pH bulunmuştur.

2.2.1.2. Adsorbent miktarının etkisi

Aynı çevresel şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. pH değeri 7, başlangıç CV derişimi 50 mg/L olan 1 L'lik hacimli çözeltilere 0,0125 g ile 2,0 g aralığında değişken miktarlarda AC eklenmiş ve süre sonunda CV boya derişimleri ölçülerek optimum adsorbent miktarı bulunmuştur.

2.2.1.3. Başlangıç boya derişiminin etkisi

Yine aynı çevresel şartlarda gerçekleştirilen deneylerde pH 7,0, başlangıç AC miktarı 1,0 g ve 1 L'lik çözeltide başlangıç boya derişimi 5-1000 mg/L aralığında denemeler yapılmış, süre sonunda çıkış boya derişimleri ölçülerek optimum başlangıç boya derişimi bulunmuştur.

2.2.1.4. Temas süresinin etkisi

pH değeri 7, başlangıç AC miktarı 0,75 g ve başlangıç CV derişimi 50 mg/L olan 1 L hacimli çözeltide yapılan deneylerde 0-60 dk aralığında çeşitli zaman aralıklarında numuneler alınarak çıkış derişimleri ölçülmüştür.

2.2.1.5. Sıcaklığın etkisi

pH değeri 7, başlangıç AC miktarı 0,75 g ve başlangıç CV derişimi 50 mg/L olan 1 L hacimli çözeltelerde 3 farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) ve 0-60 dk aralığında belirli sürelerde numuneler alınarak çıkış derişimleri ölçülmüştür.

2.2.2. Adsorpsiyon kinetik ve izotermi

CV boyasının AC üzerine adsorpsiyonunun kinetik açıdan değerlendirilebilmesi için pH 7,0'da başlangıç CV derişimi 50 mg/L ve AC miktarı 0,75 g olacak şekilde yapılan deneyde belirli sürelerde numuneler alınarak CV derişimleri ölçülmüştür. Kesikli adsorbsiyon deneyleri sonucunda elde edilen sayısal değerlerin yorumlanabilmesi için Pseudo first order ve Pseudo-second-order çeşitli kinetik modellerden yararlanılmıştır.

Yine CV boyasının AC üzerine adsorpsiyonunun izoterm açıdan değerlendirilebilmesi 1 L'lik hacimlerde pH 7,0'de başlangıç AC miktarının 1,0 g olduğu deneylerde farklı başlangıç CV derişimlerinde (5-1000 mg/L) denemeler yapılmıştır. Laboratuvar deneylerinde elde edilen verilerin yorumlanabilmesi için Freundlich, Langmuir ve Temkin modelleri kullanılmıştır. Yararlanılan denklemler Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Kinetik ve izoterm modelleri

	Model	Non linear form	Linear form	Referanslar
Kinetik modeller	Pseudo first order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	[29]
	Pseudo second order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	[30]
İzoterm modelleri	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	[31,32]
	Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	[33,34]
	Temkin	$q_e = B \ln(A_T C_e) B = \frac{RT}{b_T}$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e)$	[34,35]

Tabloda Pseudo first order kinetik modelinde q_e ve q_t terimleri denge ve herhangi bir t anında çözeltideki birim AC başına tüketilen CV miktarını (mg/g), C_e terimi çözeltide kalan CV derişimini (mg/L), K_1 Pseudo first order reaksiyon sabitini temsil eder (1/min). Pseudo-second-order kinetik modelinde adı geçen K_2 terimi modelin reaksiyon sabitini ifade etmektedir (1/min). Freundlich izoterm modelinde adı geçen K_F ve n ise model sabitleridir. Langmuir izoterm modelinde adı geçen R_L terimi dispersiyon sabiti, K_L ve a_L terimleri model sabitleridir. Temkin izoterm modelinde adı geçen B terimi (J/mol) model sabitini, R terimi (8.314 J/mol.K) üniversal gaz sabitini, T ise (K) sıcaklığı temsil eder.

2.2.3. Web tabanlı yazılım

Çalışma kapsamında üretilen yazılımın ilk versiyonu Adsorb 1.0 olarak isimlendirilmiştir. Yazılımın arayüzü İngilizce olarak tasarlanmış olup, R programlama dili içerisindeki kütüphaneler kullanılmıştır. R Programlama dilinin esnek yapısı, içerisinde 10000'in üzerinde kütüphane bulundurması, öğrenilmesi kolay bir dil olması gibi özellikleri nedeniyle birçok bilimsel araştırma projesi için WEB tabanlı uygulama geliştirilebilmesine olanak sağlamaktadır [36,37].

Adsorb 1.0 yazılımının tasarımı sırasında dashboard yapısı benimsenmiştir. Bu yapıda menüler genelde sol tarafta yer alırken, üst kısımda açıklayıcı bilgiler ve ortada ise işlemlerin yapıldığı, yönetildiği alan bulunmaktadır. R programlama dili ile WEB tabanlı uygulama geliştirmek için çok fazla kütüphane bulunmaktadır. Bu kütüphanelerden bazılarını shiny, shinydashboard, shinydashboardplus, bs4Dash, argonDash, tablerDash örnek olarak verilebilir. Proje içerisinde kullanıcıların gördüğü arayüz için bir ui.R dosyası oluşturulmuştur. Bu dosya içerisine kullanıcıların kolay bir şekilde işlemlerini yapabilmesi için menüler, butonlar, çıktı alanları gibi özellikler eklenmiştir. ui.R dosyası içerisinde toplam 849 satırlık kod yazılmıştır. Arka planda görünen arayüz içerisinde kullanılacak formüller, hesaplamalar için bir server.R dosyası oluşturulmuştur. Programa interaktiflik kazandırılabilmesi için kullanılan denklemlerin formülleri bu dosya içerisinde kodlanmıştır. server.R dosyası içerisinde toplam 1198 satırlık kod yazılmıştır. Yazılım içerisinde kullanılacak olan kütüphaneler ve küresel değişkenler için global.R dosyası oluşturulmuştur. Bu dosya içerisinde toplam 14 satırlık kod bulunmaktadır. Yazılım içerisinde 6 ana menü tasarımı yapılmıştır. Analysis sayfası içerisinde 7 adet alt sayfa oluşturulmuştur. Machine Learning sayfası içerisinde de 1 adet alt menüye ait sayfa oluşturulmuştur. Bu sayfalar;

- Home
- Analysis
 - Effect of pH
 - Effect of Adsorbent Amount
 - Effect of Initial Concentration
 - Effect of Time
 - Effect of Temperature
 - Isotherm Compute
 - Kinetic Compute
- Machine Learning
 - Lineer Regresyon
- About Us
- Project
- Help

Home sayfasında proje'de kullanılan denklem sayıları, araştırmacı sayısı gibi bilgiler yer almaktadır. Effect of pH sayfasında, pH değerinin deneylerde ki etkisi ölçülmektedir. Effect of Adsorbent Amount, adsorban miktarının deneylerde ki etkisi ölçülmektedir. Effect of Initial Concentration, başlangıç konsantrasyonunun deneylerde ki etkisi ölçülmektedir. Effect of Time, zamanla deneylerde ki değişimler izlenmektedir. Effect of Temperature, sıcaklığın deneylerde ki etkisi ölçülmektedir.

Isotherm Compute, izoterm denklemleri hesaplandıktan sonra sonuçlar aynı grafik üzerinde görselleştirilebilmektedir. Kullanıcılara izoterm denklemlerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Kinetic Compute, kinetik denklemleri hesaplandıktan sonra sonuçlar aynı grafik üzerinde görselleştirilebilmektedir. Kullanıcılara kinetik denklemlerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır.

Lineer Regresyon, bu sayfada kullanıcılar verilerini yükledikten sonra regresyon analizi yapabilmektedir. Regresyon analizi sonuçları grafiklerle desteklenmiştir. Bu grafikler yardımıyla regresyon analizi sonuçlarını yorumlayabilmektedir.

About us sayfasında projede yer alan bilim insanları hakkında bilgiler verilmektedir. Project sayfasında, proje hakkında bilgiler verilmektedir. Help sayfasında, yazılımın nasıl kullanılacağı hakkında bilgiler yer almaktadır.

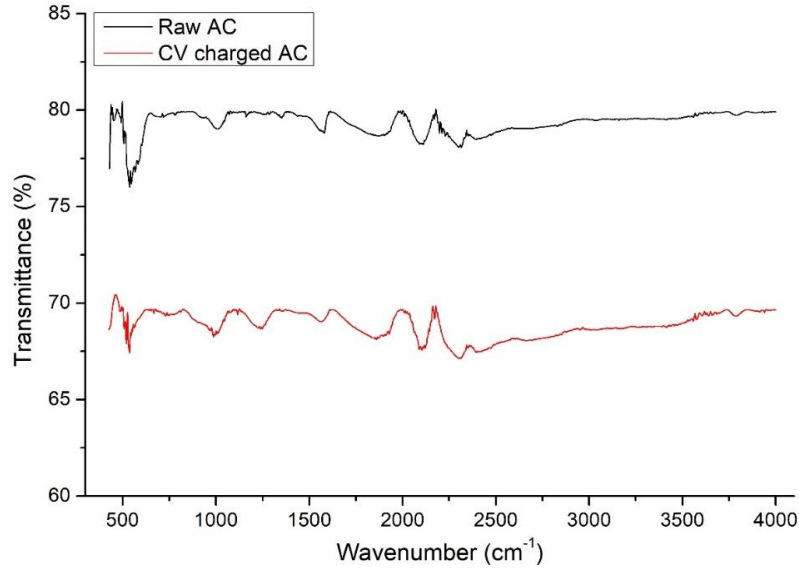
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ham ve CV yüklü AC'nin karakterizasyonu

3.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR)

FTIR, tekli ve karma sistemlerde malzemeler ve kirleticilerin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki olası bağlanma etkileşimlerini açıklamak için kullanılmaktadır. 4000–400 cm^{-1} aralığındaki adsorbsiyon öncesi ve sonrası AC'nin FTIR spektrumu Şekil 2'de gösterilmiştir. 1645 ve 1524 cm^{-1} 'deki pikler, C=O gerilme titreşimi

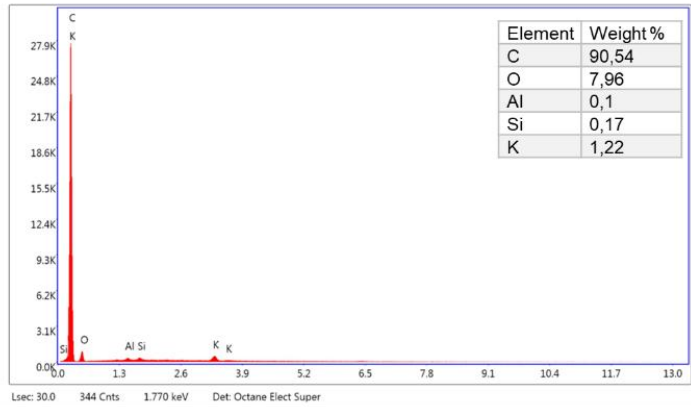
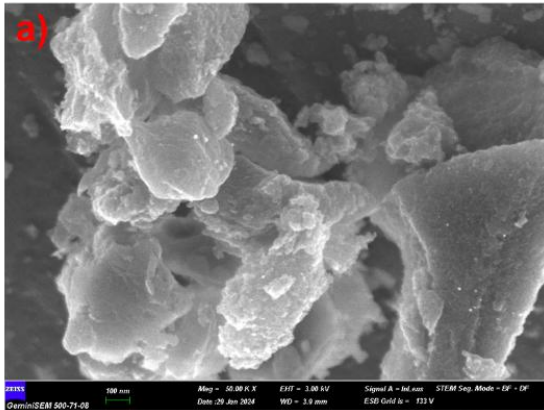
bantlarına ve amidin N-H bağının titreşen bandına veya C-N oluşumuna karşılık gelmektedir [38]. 1365 ve 1050 cm^{-1} 'de meydana gelen pikler, karboksil ve P-OH gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 1560 cm^{-1} bandında gözlenen pik ise C=C bağ yapısını işaret etmektedir. Ayrıca 821 cm^{-1} 'deki zirvenin aromatik -CH'nin gerilmesini temsil ettiği belirlenmiştir [39].

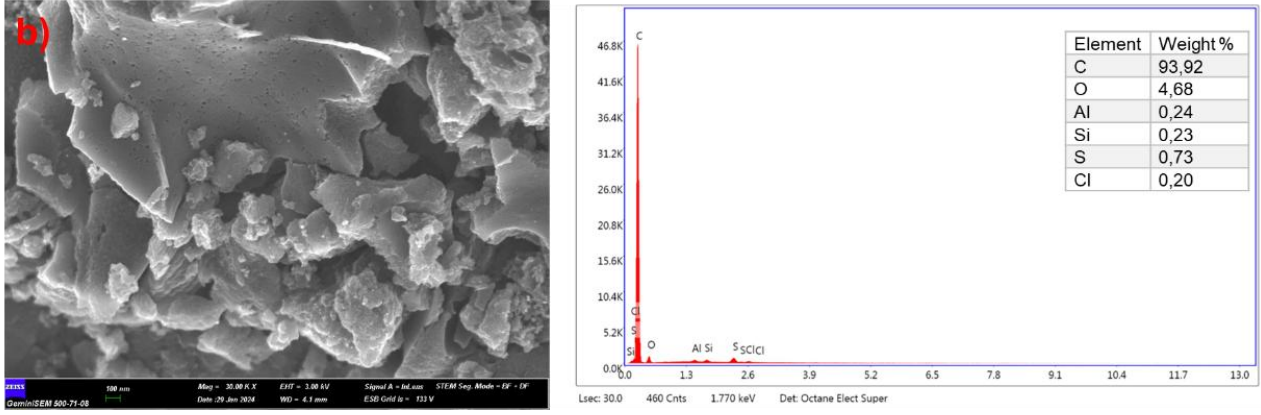


Şekil 2. Adsorbsiyon öncesi ve sonrası AC'nin FTIR spektrumu.

3.1.2. Scanning electron microscope (SEM) ve Energy dispersive X-ray (EDX)

Şekil 2'deki SEM görüntüleri, AC'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında serbest tanelerin morfolojisini ortaya çıkarmaktadır. Şekil 3(a), hemen hemen pürüzsüz bir yüzeye sahip olan AC numunesini göstermektedir. Şekil 3(b)'deki fotoğraf ise, CV yüklü yüzey yapısına sahip AC fotoğrafına kıyasla tahrip olmuş ve dolu gözeneklerin olduğunu ifade etmektedir. Mikro fotoğrafların EDS analiz sonuçları karşılaştırıldığında ise CV bileşiminde bulunan C ve Cl gibi elementlerden dolayı adsorpsiyon sonrası bileşimde bu iki elementin pik yoğunluğunun ve kütlece bileşiminin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca sadece AC yapısında Cl elementine rastlanmazken, CV yüklü AC'nin bileşimde minör pikler halinde görüldüğü saptanmıştır.



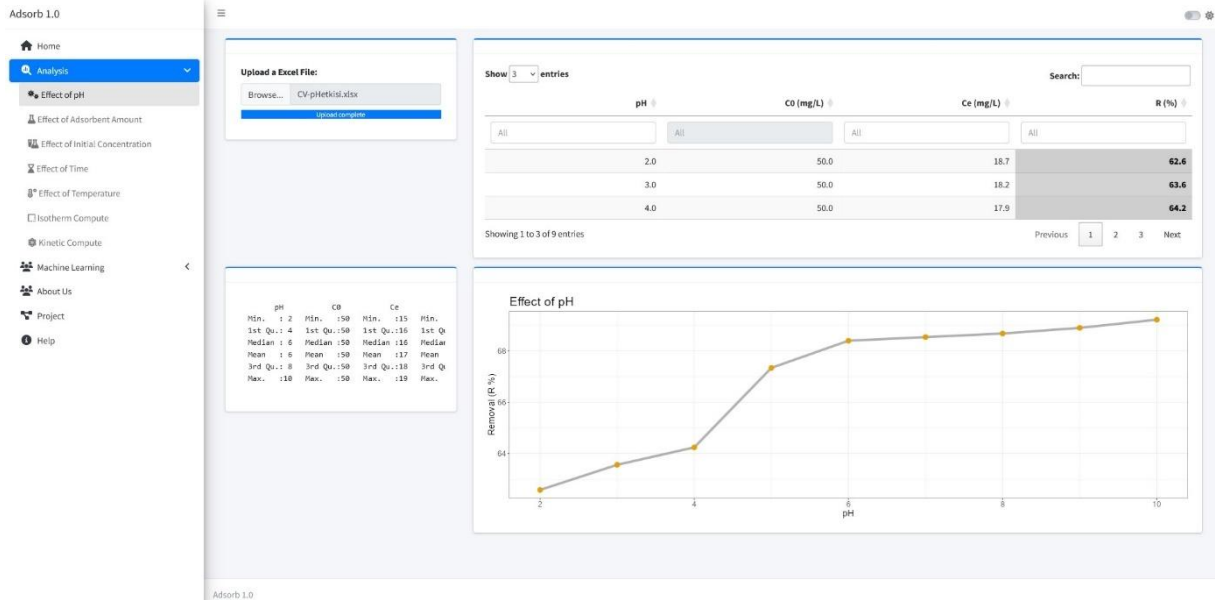


Şekil 3. Adsorbsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) AC'nin SEM-EDS görüntüleri.

3.2. Adsorpsiyon çalışmaları

3.2.1 Başlangıç pH'ının Etkisi

pH'ın giderimi verimi üzerine etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarında elde edilen sonuçlar Adsorb 1.0 yazılımına yüklenmiş ve elde edilen grafik Şekil 4'te sunulmuştur.

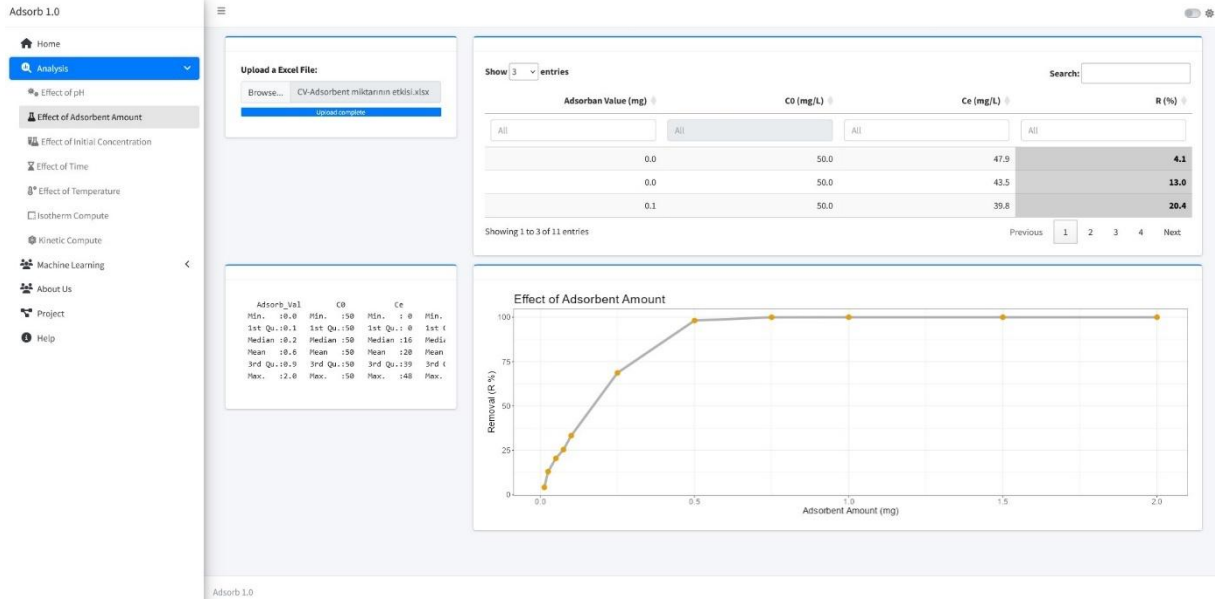


Şekil 4. Başlangıç pH değerinin CV boyası giderim verimine etkisi.

CV boyasında değişken pH'larda yapılan deneysel çalışmalar incelenecek olursa pH 2'de denge durumunda çözeltide kalan CV derişimi 18,71 mg/L olarak tespit edilmiş olup giderim verimi ise %62,58 olarak hesaplanmıştır. pH 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde ise sırasıyla %64,24, 68,4, 68,68 ve 69,22 olarak hesaplanmıştır. pH'ın artması ile birlikte denge şartlarında çözeltide kalan boya derişiminde düşüş gözlemlenmiş olup bu değerlerden elde edilen giderim verimleri dikkate alındığında pH değeri arttıkça boya giderim veriminin arttığı açıkça ortadadır. Benzer çalışmalar da CV boyası giderimi yüksek pH'larda gerçekleşmiştir [40]. Ayrıca kümes hayvanları atıklarından elde edilen AC ile CV boyasının gideriminin yapıldığı çalışmada pH değerinin artması ile verimin arttığı tespit edilmiştir [41].

3.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

AC miktarının giderimi verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Adsorb 1.0 yazılımına yüklenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'te sunulmuştur.

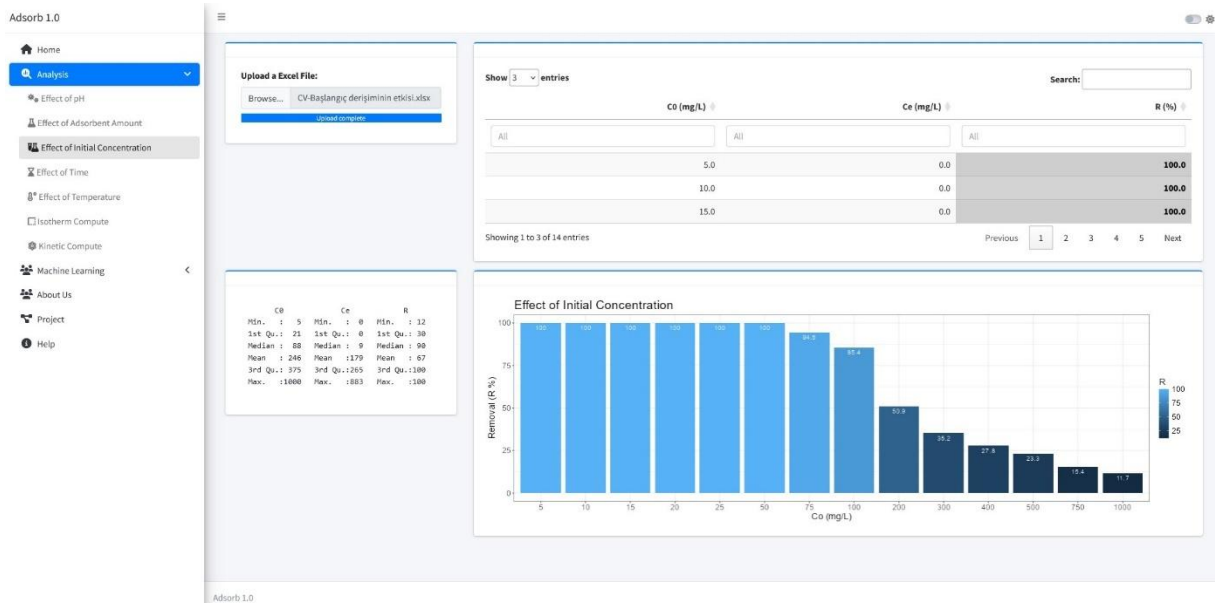


Şekil 5. Değişken adsorbent miktarının MB boyası giderimine etkisi.

50 mg/L sabit derişim sahip CV boyası üzerine litre başına 0,0125-2,000 g AC eklenerek deneyler yapılmıştır. 1 g/L ve üzeri AC derişimlerinde denge şartlarında çözeltide boya ölçülememiştir. AC deriş 0,75 g/L'ye düştüğünde denge şartlarında 0,02 mg/L CV ölçülmüş ve bu da %99'dan fazla giderim verimi olarak hesaplanmıştır. AC miktarları azaltıldıkça (0,5-0,0125 g/L) çözeltide kalan CV boyası derişiminde yükselme gözlemlenmiş, böylece giderim verimlerinde de düşüş gözlemlenmiştir. Literatür incelendiğinde *Moringa oleifera* atıklarından üretilen AC ile CV boyasının giderimi yapılmış ve buna göre adsorbent miktarının artması ile giderim veriminde artış olduğu tespit edilmiştir [42].

3.2.3. Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

CV boyasının derişiminin giderim verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar yazılıma yüklenmiş ve yazılımdan elde edilen çıktılar Şekil 6'da sunulmuştur.



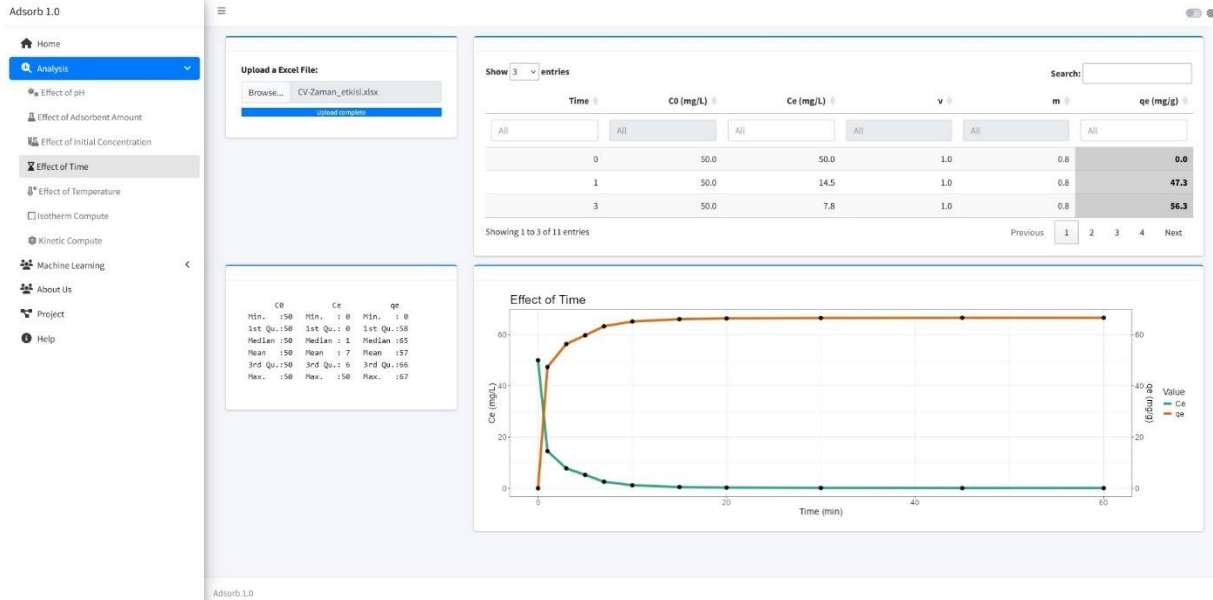
Şekil 6. Başlangıç boya derişimlerinin giderim verimine etkisi.

CV boyasının giderim verimi incelendiğinde 1 g/L AC varlığında 5-25 mg/L başlangıç CV derişimlerinde yapılan deneylerde denge şartlarında çözeltide boya ölçülememektedir. Dolayısıyla bu derişimlerde boyanın tamamen giderildiği açıktır. Fakat CV boyasının başlangıç derişimi 50 mg/L olduğunda ise denge durumunda çözeltide kalan CV derişimi 0,01 mg/L olarak ölçülmüş, bu şartlardaki giderim veriminin ise %99'dan büyük olduğu tespit edilmiştir. 75 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L başlangıç derişimlerinde yapılan deneylerde çözeltide kalan CV

boyasının derişimleri sırasıyla 4,16, 14,6 ve 98,2 mg/L olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere başlangıç boya derişimi arttıkça çözeltide kalan CV derişimi artmaktadır. Literatür incelendiğinde şeker kamışı yaprağından üretilen AC ile CV boyasının gideriminin yapıldığı bir araştırmada başlangıç boya derişiminin artması ile giderim veriminde düşüş tespit edilmiştir [43].

3.2.4. Temas Süresinin (Zamanın) Etkisi

AC üzerine CV boyasının gideriminde zamanın etkisinin tespit edilebilmesi için yapılan deneylerden elde edilen sayılar değerler oluşturulan yazılıma yüklenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de sunulmuştur.



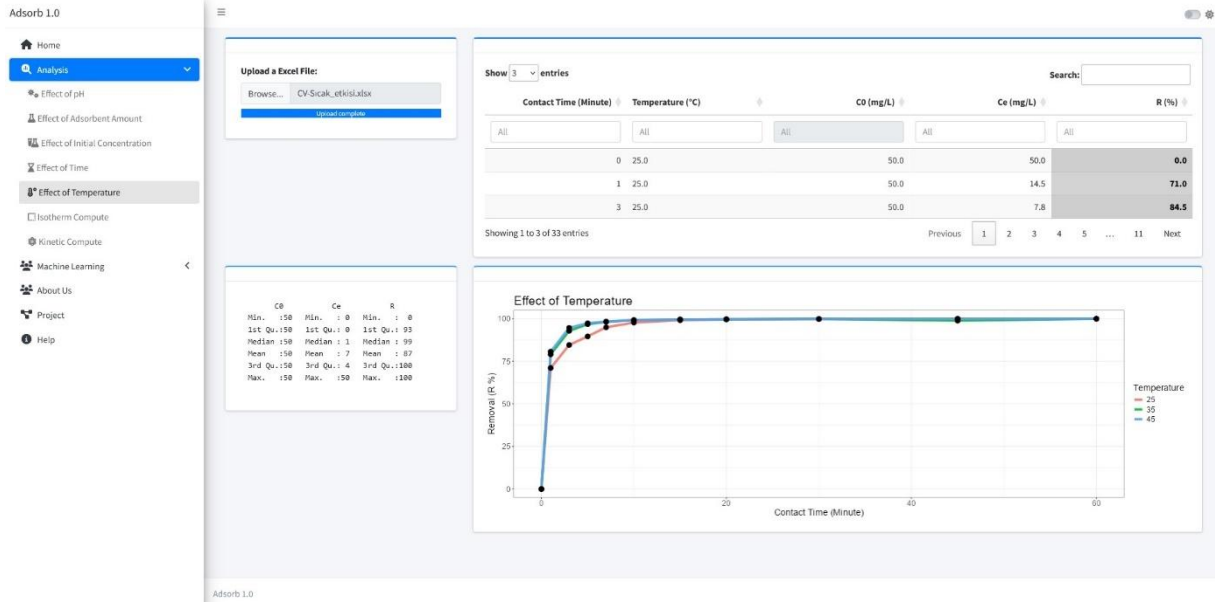
Şekil 7. Temas süresinin giderim verimine etkisi.

Yapılan deneylerde CV boyası üzerinde yapılan deneyler incelenecek olursa başlangıç derişimi 50 mg/L olan CV boyası üzerine 0,75 g AC eklenerek 0. dakikada ve ilerleyen dakikalarda numuneler alınmış ve boya derişimleri ölçülmüştür. Deneyin ilk dakikasında %71,0 giderim verimine ulaşılmış olup 3. 5. 7. ve 10. dakikalarda giderim verimi sırasıyla %84,5, 89,56, 94,90 ve 97,68 değerlerinde ulaşmıştır. 15. dakika ve sonrasında giderim verimi %99'un üzerine çıkmış ve 60.dakikadaki giderim verimi %99,88 olarak ölçülmüştür. Literatür incelendiğinde portakal kabuğu ve karpuz kabuğu atıklarının karıştırılarak AC üretiminin yapıldığı bir araştırmada CV boyasının giderimi yapılmış ve çalışmada temas süresinin artması ile giderim veriminde artış olduğu tespit edilmiştir [44].

3.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Son olarak CV boyasının AC üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Adsorb 1.0 yazılımına yüklenmiş yazılım çıktıları Şekil 8'de sunulmuştur.

Her 3 sıcaklıkta yapılan deneylerde 1.dakikada ölçülen CV derişimlerine bakıldığında 25 °C çözeltide kalan CV derişimi 14,5 mg/L, 35 °C'deki 10,5 mg/L ve 45 °C'deki 9,7 mg/L olarak ölçülmüştür. İlerleyen dakikalarda da her 3 farklı sıcaklıkta çözeltide kalan boya derişimlerine bakıldığında sıcaklık yükseldiğinde giderim veriminin arttığı görülmektedir. Buna göre literatürde yapılan benzer çalışmalarda irdelendiğinde reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.



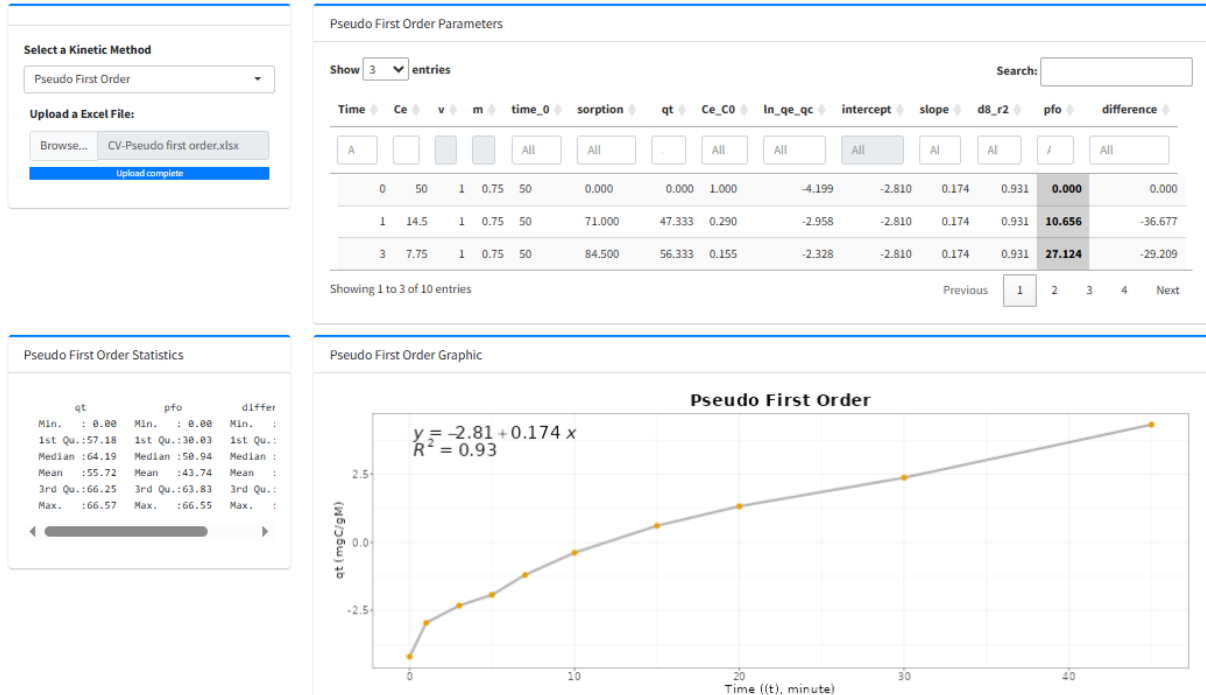
Şekil 8. Sıcaklık parametresinin CV boyası giderim verimine etkisi.

3.2.6. Adsorpsiyon kinetikleri

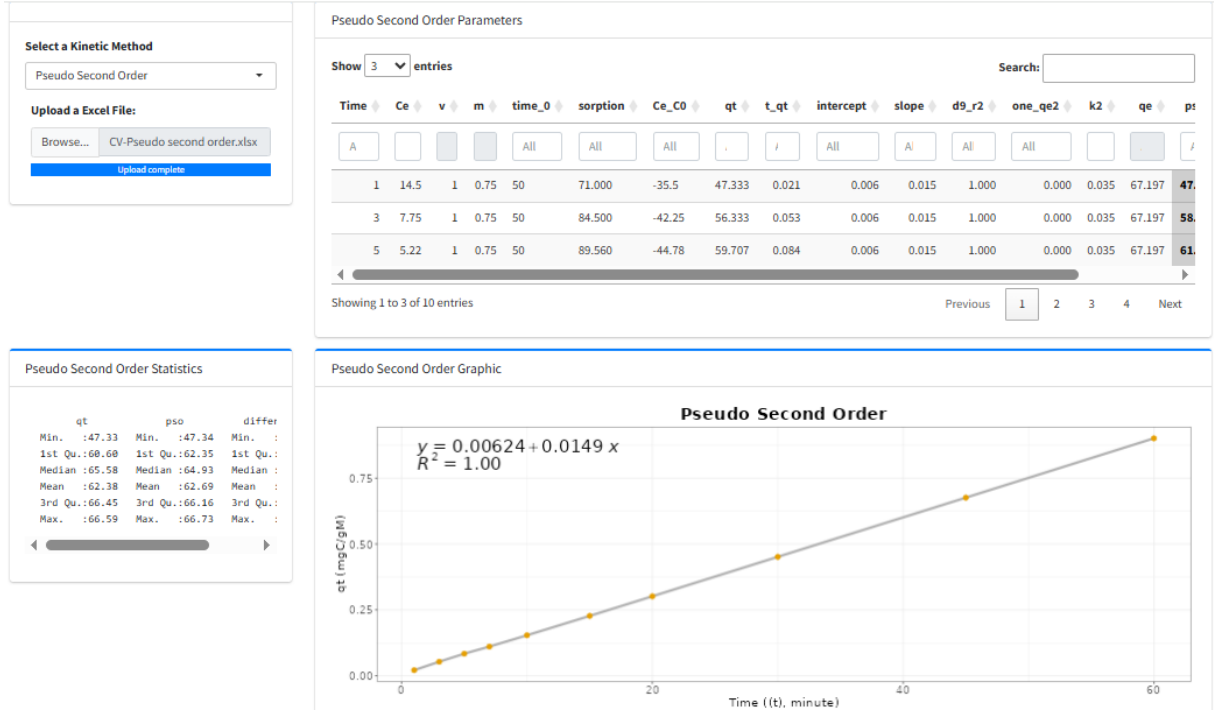
AC üzerine CV boyasının gideriminin kinetik açıdan değerlendirilmesi için yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Adsorb 1.0 yazılımına yüklenmiştir. Yazılımdan elde edilen sonuçlar Tablo 2’de sunulmuştur. Ayrıca Pseudo first order kinetik modelinin linear halinden elde edilen grafik Şekil 9’da Pseudo second order için elde edilen grafik ise Şekil 10’da sunulmuştur. Diğer taraftan her iki model ve laboratuvar deneylerinde elde edilen q_t değerlerinin zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 11’de sunulmuştur.

Tablo 2. CV’nin AC üzerine adsorbsiyonunda hesaplanan kinetik parametreler

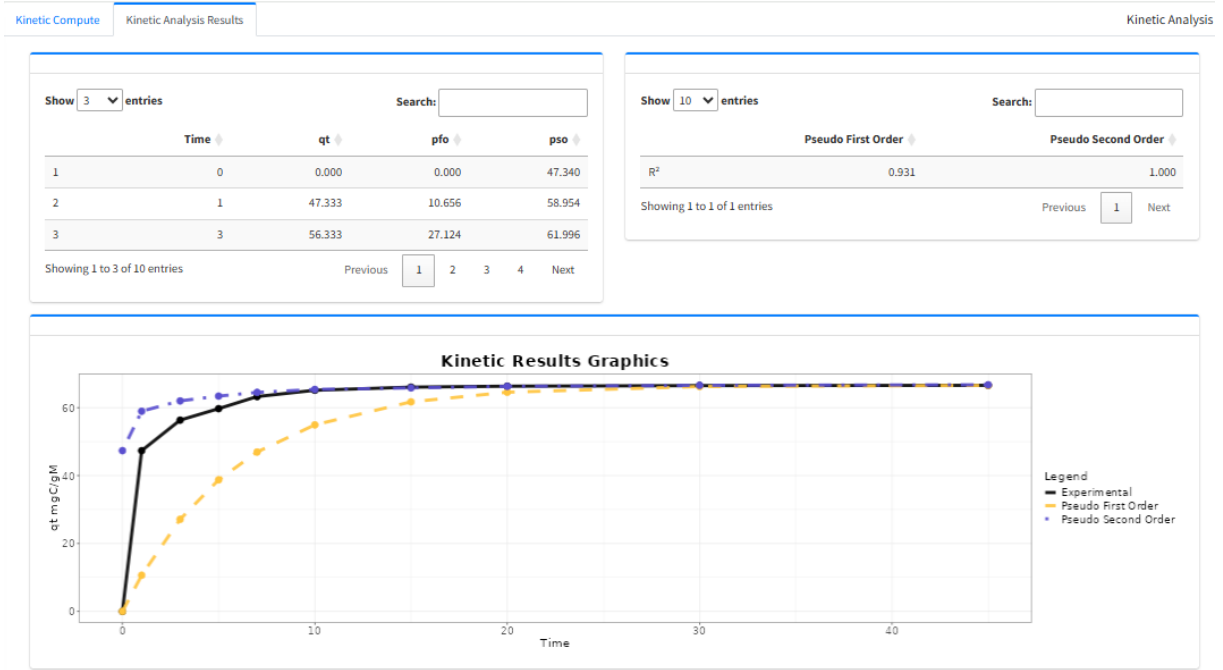
Kinetic models	Pseudo first order	Pseudo second order
Parameters	$k_1 = 0,174$	$k_2 = 0,035$
R^2	0,931	1,00



Şekil 9. Pseudo first order kinetik modelinden elde edilen regresyon eğrisi.



Şekil 10. Pseudo second order kinetik modelinden elde edilen regresyon eğrisi.



Şekil 11. Deneysel ve teorik q_t değerlerinin zamana karşı değişimi grafiği.

Adsorbsiyon prosesinde yapılan kinetik değerlendirme sayesinde CV boyasının AC üzerine tutunmasında zamanın etkisi tespit edilmeye çalışılır. CV boyası için hazırlanan tablolar irdelenecek olursa Pseudo first order ve Pseudo second order kinetik modellerin R^2 değerleri sırasıyla 0,931 ve 1,0 olarak hesaplanmıştır. Buna göre en uygun model Pseudo second order kinetik model olarak görülmektedir. Deney başlangıcında ilk dakikada başlangıç boya derişimi 50 mg/L'den 14,50 mg/L ye düştüğü böylelikle %71,0 giderim verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Deneyin ilerleyen dakikalarında verim azalması gözlemlenmiş 15. Dakikada çözeltide kalan CV derişimi 0,47 mg/L olarak ölçülmüş olup bu değere karşı gelen giderim verimi %99,06 olarak hesaplanmıştır. İlerleyen dakikalarda verim düşüşü gözlemlenirken 60.dakikadaki çözeltide kalan boya derişimi 0,06 mg/L ve giderim verimi %99,88 olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen grafikler irdelenecek olursa ilk dakikalardaki boya giderim veriminin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum reaksiyon hızının başlangıçta hızlı olduğunu, dengeye geldiğinde yavaşladığını ve daha sonra platoya döndüğü görülmektedir. Bu durum AC ile CV boya moleküllerinin etkileşiminde ilk dakikalarda CV moleküllerinin AC yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerin ürettiği

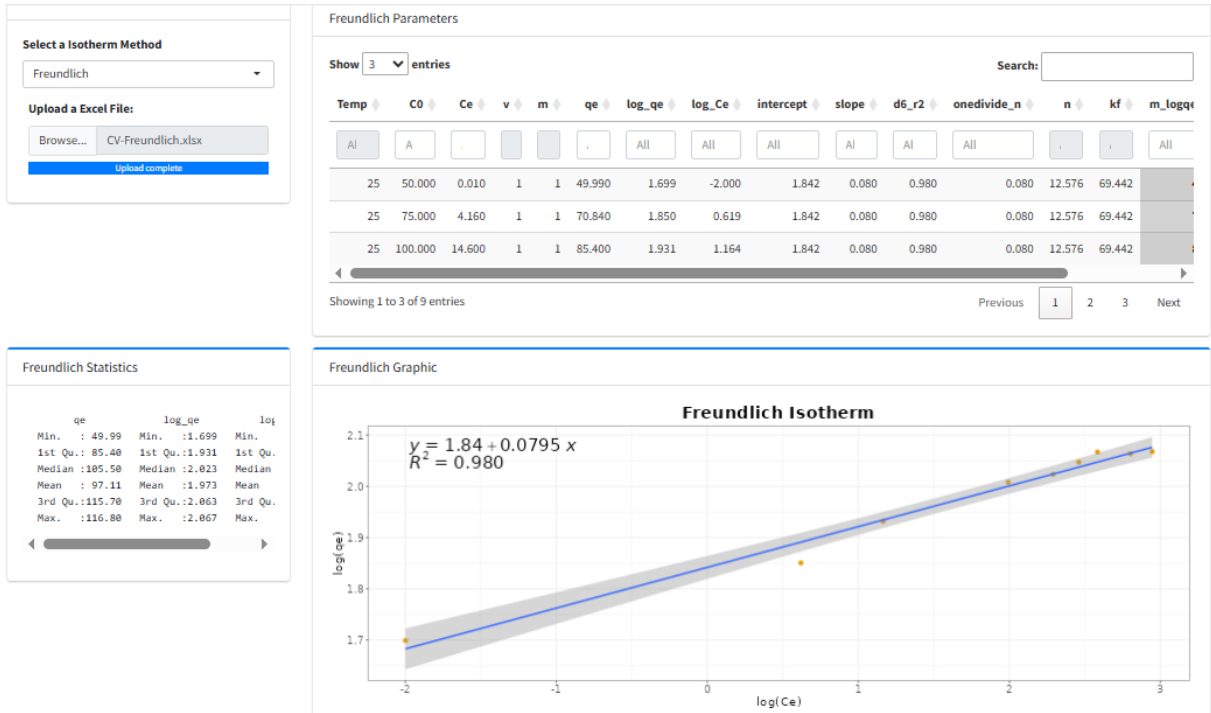
hızlı bir etkileşim kuvvetine maruz kaldığının kanıtıdır. Süre ilerledikçe kuvvetin azaldığı ve halliyle giderimi veriminin de düştüğü açıktır. Buna göre Pseudo second order kinetik modelinde adsorbsiyon olayının adsorbentten yüzeyinde meydana geldiği söylenebilir [40]. Literatürde AC ile CV boyasının giderim çalışmalarına bakıldığında kinetik modelin Pseudo second order'a uyduğu tespiti yapılmıştır [40,45–47].

3.2.7. Adsorpsiyon izotermeleri

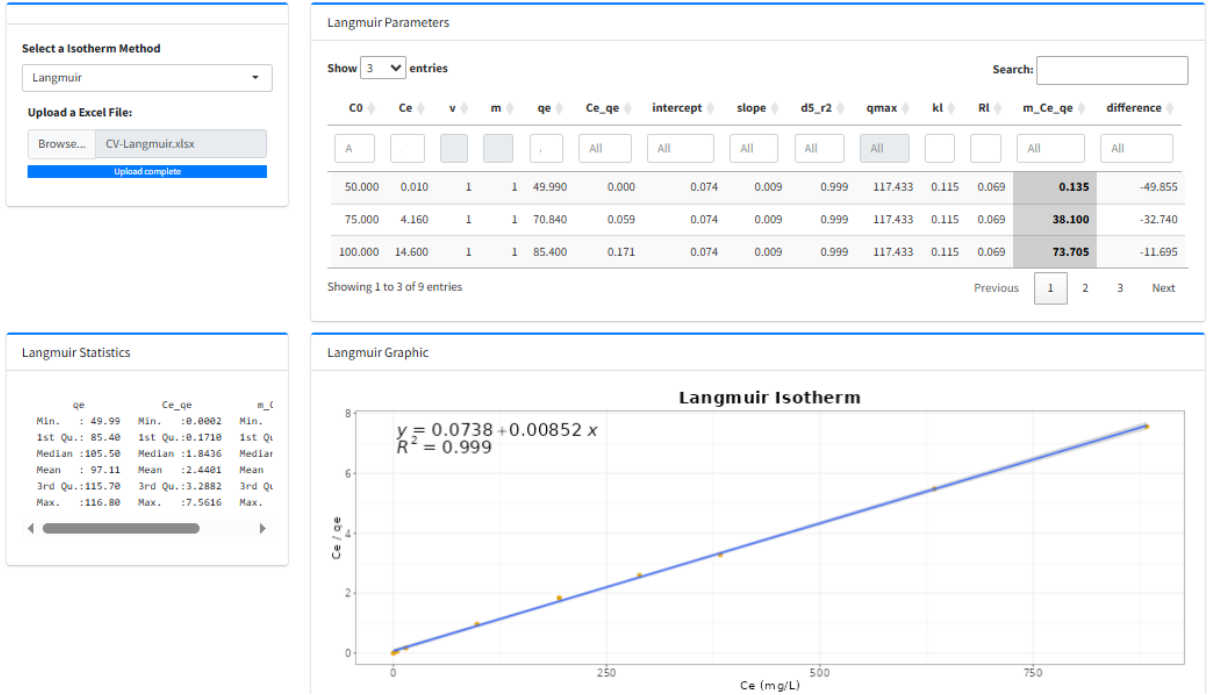
CV boyasının AC üzerine adsorbsiyonun izoterm modelleri ile değerlendirilebilmesi yapılabilmesi için laboratuvarında elde edilen sayısal veriler Adsorb 1.0 yazılımına yüklenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Bunun yanında Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin liner formlarından elde edilen grafikler Şekil 12, 13 ve 14'te sunulmuştur. Diğer taraftan kalıntı CV boyası derişimlerine q_e değerleri ise Şekil 15'de sunulmuştur.

Tablo 3. CV'nin AC üzerine adsorpsiyonunda hesaplanan izoterm parametreleri.

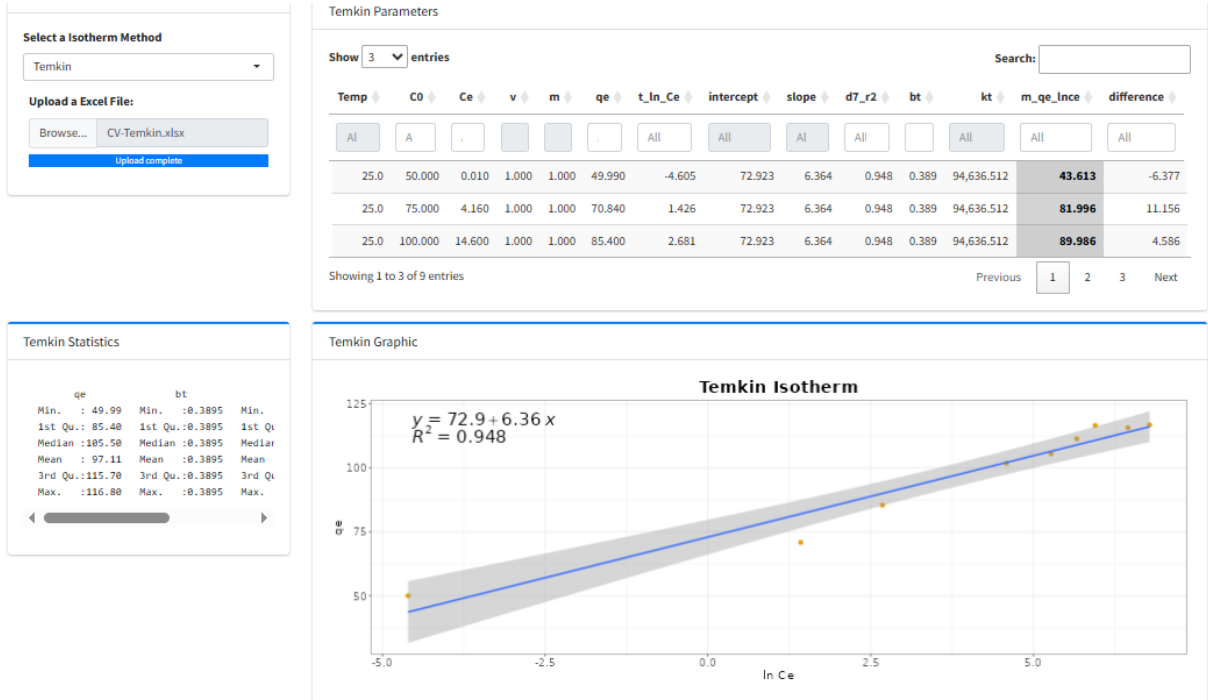
İzoterm	Freundlich	Langmuir	Temkin
Parametreler	$k_F = 69,442$	$k_L = 0,115$	$B_T = 0,389$
	$1/n = 0,08$	$R_L = 0,069$	$k_T = 94636$
		$q_{max} = 117,433$	
R^2	0,980	0,999	0,948



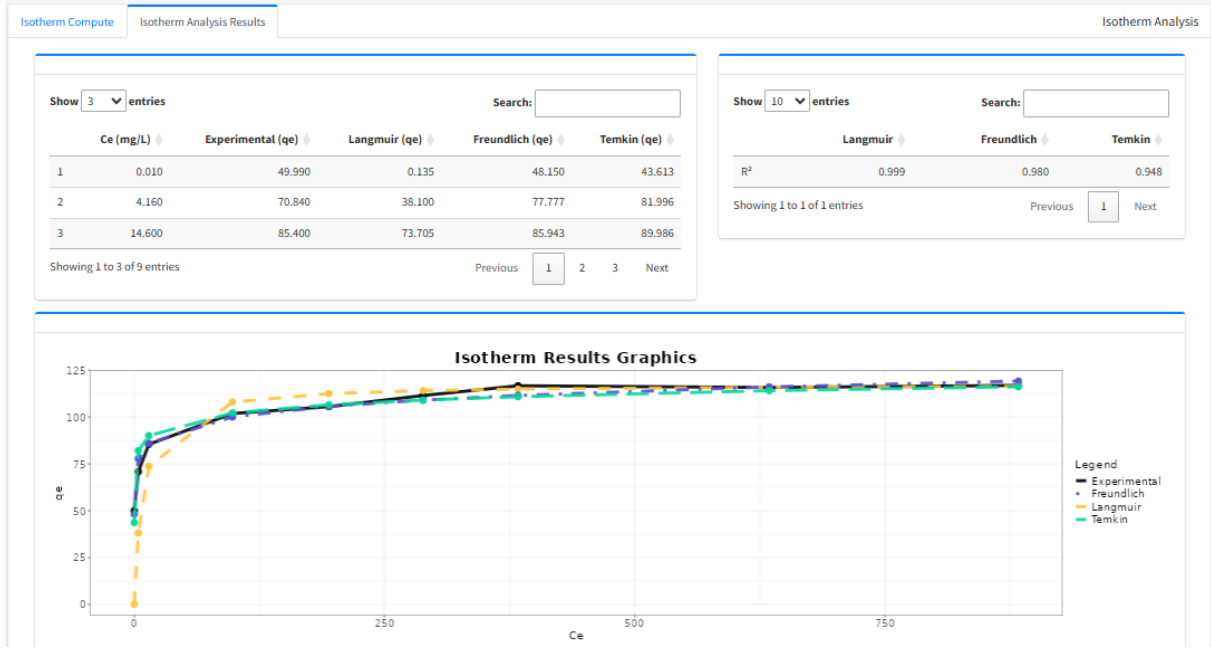
Şekil 12. Freundlich izoterm modelinin regresyon eğrisi.



Şekil 13. Langmuir izoterm modelinin regresyon eğrisi.



Şekil 14. Temkin izoterm modelinin regresyon eğrisi.



Şekil 15. Deneysel ve teorik q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı değişim grafiği.

Freundlich izoterm modelinde adsorbentin yüzeyinin heterojen olduğu ve yüzeyinin düzgün olmadığı kabulü yapılır [48]. Langmuir izoterm modelinde kirletici ile adsorbentin arasında bir etkileşimin olmadığı kabul edilerek adsorplama işleminin tek katmanda gerçekleştiği kabul edilir [49]. Temkin izoterm modelinde ise kirletici moleküllerinin birbiri arasında etkileşimin olduğu kabul edilir ve bu etkileşimin lineer olarak azaldığı söylenmektedir [50]. CV boyası için Freundlich, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin R^2 değerleri sırasıyla 0,980, 0,999 ve 0,948 olarak hesaplanmıştır. Buna göre 3 model arasından en uygun izoterm modelinin Langmuir olduğu görülmektedir. Diğer taraftan AC'nin maksimum giderim verimi ise 117,433 mg/g olarak hesaplanmıştır. Literatür incelendiğinde chitinden [51], Corncob'dan [52] elde edilen AC ile CV boyasının giderimi yapılmış ve en uygun modelin Langmuir olduğu tespit edilmiştir.

3.3. Elde edilen sonuçların literatür ile kıyaslanması

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların özetinin literatür ile kıyaslaması Tablo 4'de sunulmuştur.

Tablo 4. Elde edilen değerlerin literatür ile kıyaslanması.

	Bu çalışma	[44]	[43]	[42]	[41]	[53]
Adsorbent türü	AC	AC	AC	AC	AC	AC
Giderilen kirletici	CV	CV	CV	CV	CV	CV
Çalışılan pH aralığı	2-10	4-10	2-11	3-10	2-10	7,0
Çalışılan kontak zamanı (dk)	0-60	10-60	0-100	5-160	45-95	0-250
Adsorbent dozajı (mg)	12,5-2000	0,04-0,1	50-600	0-250	1,5-2,5	200
Başlangıç kirletici derişimi (mg/L)	5,0-1000	20-200	100-700	250-750	50-100	10-50
Çalışılan sıcaklık (°C)	25-45	25	27-60	25 ± 1	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı
En uygun kinetik model	Pseudo second order	Pseudo second order	Pseudo second order	Pseudo second order	Pseudo second order	Pseudo second order
Kinetik model R^2	1,0	>0,90	0,99	>0,989	0,9992	0,9877
En uygun izoterm modeli	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
İzoterm model R^2	0,999	0,95	0,99	0,995	0,9803	0,9814
q_{max} (mg/g)	117,433	137,8	149,25	469,55	70,138	7,5717

Kahve atıklarından üretilen AC ile CV boyasının gideriminin yapıldığı bir araştırmada pH, adsorbent dozu, kontak süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkilerinin incelendiği çalışmada en uygun kinetik ve izoterm modeller sırasıyla Pseudo second order ($R^2:0,981$) ve Langmuir ($R^2:0,999$) olarak tespit edilmiş ve ayrıca q_{max} değeri ise 352,1 mg/g olarak raporlanmıştır [54]. Hanafi ve arkadaşları tarafından portakal kabuğu ve kavun atıklarının mikrodalgada $ZnCl_2$ ile aktive edilerek AC üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada CV ve MB boyalarının giderimleri gerçekleştirilmiştir. pH 10'de gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında en uygun kinetik ve izoterm modellerinin sırasıyla Pseudo second order ve Freundlich olduğu tespit edilmiş ve q_{max} değeri 137,8 mg/g olarak hesaplanmıştır [44]. Diğer taraftan tarımsal atıklardan elde edilen AC ile CV boyasının gideriminin yapıldığı farklı bir araştırmada yapılan adsorbsiyon deneylerinde 50 dk'lık kontak zamanı sonunda 7,5717 mg/g giderim verimine ulaşıldığı raporlanarak elde edilen AC'nin CV boyası gideriminde etkili olduğu bildirilmiştir [53]. Yine benzer şekilde literatürde AC ile CV boyalarının giderimlerinin yapıldığı ve oldukça iyi sonuçların elde edildiği raporlanmıştır [41–43].

4. Sonuç

Bu çalışmada AC ile CV boyasının kesikli adsorbsiyon deneyleri ile giderimi yapılmıştır. Adsorbsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için pH, başlangıç boya derişimi, değişken adsorbent miktarı, temas süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. CV boyasının AC üzerine adsorbsiyonu SEM-EDX ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir. Laboratuvarında elde edilen veriler yeni geliştirilen makine öğrenmesi temelli, R tabanlı web uygulaması olan Adsorb 1.0'da test edilmiştir. Yazılım sayesinde Pseudo first order ve Pseudo second order kinetik modelleri ile Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleri denenerek hesaplamaları ve grafikleri oluşturulmuştur. Adsorb 1.0'dan elde edilen verilere göre en uygun kinetik model $R^2:1$ ile Pseudo second order ve en uygun izoterm modeli $R^2:0,999$ ile Langmuir olarak hesaplanmış, q_{max} ise 117,433mgCV/gAC olarak bulunmuştur. Geliştirilen yazılımın ilk versiyonuna <https://iste.shinyapps.io/Adsorb/> adresinden erişilebilir. Bu çalışma ile geliştirilen yazılım sayesinde, MS-Excel gibi konvansiyonel yazılımlar kullanılarak yapılan adsorbsiyon hesaplamalarında oraya çıkabilecek olası hatalar ortadan kalkmış olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 123Y087 Hibe Numarası ile desteklenmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

Kaynakça

- [1] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere* 275 (2021) 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [2] S. Tsani, P. Koundouri, E. Akinsete, Resource management and sustainable development: A review of the European water policies in accordance with the United Nations' Sustainable Development Goals, *Environ Sci Policy* 114 (2020) 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.09.008>.
- [3] R. Riveros, Chemical treatment and reuse applications for latex paint industry wastewater, *Desalination Water Treat* 103 (2018) 290–295. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21932>.
- [4] S. Nair K, B. Manu, A. Azhoni, Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges, *J Environ Manage* 296 (2021) 113105. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113105>.
- [5] A.K. Surela, L.K. Chhachhia, V.K. Surela, P.L. Meena, Polypyrrole-Based Composites for Dyes Removal From Contaminated Water, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2024. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95486-0.00019-3>.
- [6] W. Konicki, M. Aleksandrak, D. Moszyński, E. Mijowska, <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1728-5>, *J Colloid Interface Sci* 496 (2017) 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031>.

- [7] E.J.R. Almeida, C.R. Corso, Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized, *International Journal of Environmental Science and Technology* 16 (2019) 1319–1328. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1728-5>.
- [8] J.N. Wekoye, W.C. Wanyonyi, P.T. Wangila, M.K. Tonui, Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2 (2020) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.01.004>.
- [9] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Science of The Total Environment* 717 (2020) 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [10] Ş. Parlayıcı, E. Pehlivan, Biosorption of methylene blue and malachite green on biodegradable magnetic *Cortaderia selloana* flower spikes: modeling and equilibrium study, *Int J Phytoremediation* 23 (2021) 26–40. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1788502>.
- [11] H.M. Solayman, Md.A. Hossen, A. Abd Aziz, N.Y. Yahya, K.H. Leong, L.C. Sim, M.U. Monir, K.-D. Zoh, Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109610. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610>.
- [12] H.M. Ali, S.F. Shehata, K.M.A. Ramadan, Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*, *International Journal of Environmental Science and Technology* 13 (2016) 2917–2926. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1117-x>.
- [13] K. Vikrant, B.S. Giri, N. Raza, K. Roy, K.-H. Kim, B.N. Rai, R.S. Singh, Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges, *Bioresour Technol* 253 (2018) 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>.
- [14] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation* 3 (2019) 275–290. <https://doi.org/10.1016/J.BIORI.2019.09.001>.
- [15] S. Rahimi, A. Poormohammadi, B. Salmani, M. Ahmadian, M. Rezaei, Comparing the photocatalytic process efficiency using batch and tubular reactors in removal of methylene blue dye and COD from simulated textile wastewater, *Journal of Water Reuse and Desalination* 6 (2016) 574–582. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.190>.
- [16] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [17] H. Liu, J. Zhang, M. Lu, L. Liang, H. Zhang, J. Wei, Biosynthesis based membrane filtration coupled with iron nanoparticles reduction process in removal of dyes, *Chemical Engineering Journal* 387 (2020) 124202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124202>.
- [18] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl Catal B* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [19] J.M. Sánchez-Silva, A. Aguilar-Aguilar, G.J. Labrada-Delgado, E.G. Villabona-Leal, H.J. Ojeda-Galván, J.L. Sánchez-García, H. Collins-Martínez, M.V. López-Ramón, R. Ocampo-Pérez, Hydrothermal synthesis of a photocatalyst based on *Byrsonima crassifolia* and TiO₂ for degradation of crystal violet by UV and visible radiation, *Environ Res* 231 (2023) 116280. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116280>.
- [20] E. Hosseini Koupaie, M.R. Alavi Moghaddam, S.H. Hashemi, Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines, *J Hazard Mater* 195 (2011) 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.017>.

- [21] N.M. Marin, L.F. Pascu, A. Demba, M. Nita-Lazar, I.A. Badea, H.Y. Aboul-Enein, Removal of the Acid Orange 10 by ion exchange and microbiological methods, *International Journal of Environmental Science and Technology* 16 (2019) 6357–6366. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2164-2>.
- [22] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Safety and Environmental Protection* 143 (2020) 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- [23] A.K. Badawi, K. Zaher, Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: Performance and economic evaluation, *Journal of Water Process Engineering* 40 (2021) 101963. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101963>.
- [24] A. Marey, W.S. Gado, A.G. Soliman, A.M. Masoud, A.A. El-Zahhar, G.A.A.M. Al-Hazmi, M.H. Taha, A.M.A. El Naggari, Efficient removal of methylene blue dye from wastewater specimen using polystyrene coated nanoparticles of silica, *Inorg Chem Commun* 160 (2024) 112018. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112018>.
- [25] J.-X. Jiang, Q.-Q. Zhang, Y.-H. Li, L. Li, Three-dimensional network graphene aerogel for enhancing adsorption and visible light photocatalysis of nitrogen-doped TiO₂, *Mater Lett* 234 (2019) 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.114>.
- [26] R. Agarwala, L. Mulky, Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review, *ChemBioEng Reviews* 10 (2023) 326–335. <https://doi.org/10.1002/cben.202200011>.
- [27] Amrutha, G. Jeppu, C.R. Girish, B. Prabhu, K. Mayer, Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies, *Environmental Processes* 10 (2023) 38. <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0>.
- [28] K. Mohanty, J.T. Naidu, B.C. Meikap, M.N. Biswas, Removal of Crystal Violet from Wastewater by Activated Carbons Prepared from Rice Husk, *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 5165–5171. <https://doi.org/10.1021/ie060257r>.
- [29] S.K. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [30] Y.S. Ho, D. Wase, C.F. Forster, Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent, *Water SA* 22 (1996) 214–219.
- [31] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 1100–1107.
- [32] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [33] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J Am Chem Soc* 38 (1916) 2221–2295. https://doi.org/10.1021/JA02268A002/ASSET/JA02268A002.FP.PNG_V03.
- [34] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [35] M.I. Temkin, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim* 12 (1940) 327–356.
- [36] E. Kaya, M. Agca, F. Adiguzel, M. Cetin, Spatial data analysis with R programming for environment, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 25 (2019) 1521–1530. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1470896>.

- [37] E. Kaya, E. Şentürk, A. Erener, C. Özkul, N.H. Akyol, SoilSpatvis: WEB Application for Geographical Data Visualization with R Language for Assessing Soil Pollution, Soil and Sediment Contamination: An International Journal (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1080/15320383.2023.2282108>.
- [38] J.-F. Gao, Q. Zhang, K. Su, J.-H. Wang, Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: Simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies, Bioresour Technol 101 (2010) 5793–5801. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.091>.
- [39] C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, H. Figueiredo, T. Tavares, Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an E. coli biofilm supported on kaolin, Chemical Engineering Journal 149 (2009) 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.025>.
- [40] Y. Raji, A. Nadi, I. Mechnou, M. Saadouni, O. Cherkaoui, S. Zyade, High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan Moringa oleifera wastes: Characterization, adsorption and mechanism study, Diam Relat Mater 135 (2023) 109834. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>.
- [41] A.S. Yusuff, O.A. Ajayi, L.T. Popoola, Application of Taguchi design approach to parametric optimization of adsorption of crystal violet dye by activated carbon from poultry litter, Sci Afr 13 (2021) e00850. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00850>.
- [42] Y. Raji, A. Nadi, I. Mechnou, M. Saadouni, O. Cherkaoui, S. Zyade, High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan Moringa oleifera wastes: Characterization, adsorption and mechanism study, Diam Relat Mater 135 (2023) 109834. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>.
- [43] S.A. Patil, P.D. Kumbhar, B.S. Satvekar, N.S. Harale, S.C. Bhise, S.K. Patil, A.S. Sartape, S.S. Kolekar, M.A. Anuse, Adsorption of toxic crystal violet dye from aqueous solution by using waste sugarcane leaf-based activated carbon: isotherm, kinetic and thermodynamic study, Journal of the Iranian Chemical Society 19 (2022) 2891–2906. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02500-3>.
- [44] N.A.M. Hanafi, A.S. Abdulhameed, A.H. Jawad, Z.A. AlOthman, T.A. Yousef, O.K. Al Duaij, N.S. Alsaiani, Optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet and methylene blue dyes by activated carbon derived from mixed orange peel and watermelon rind using microwave-induced ZnCl₂ activation, Biomass Convers Biorefin 14 (2024) 28415–28427. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03646-z>.
- [45] A.A. Kamath, N.G. Nayak, R. Sagar, Coconut flower sheath derived activated charcoal as efficient and cost effective adsorbent for crystal violet dye removal, Inorg Chem Commun 134 (2021) 109077. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109077>.
- [46] A. Solmaz, Z.A. Sari, M. Karta, T. Turna, A. Yücel, T. Depci, Production and Characterization of Activated Carbon from Pomegranate Peel for Pharmaceutical Waste (Paracetamol) Removal: Response Surface Methodology Application, Water Air Soil Pollut 234 (2023) 645. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06641-w>.
- [47] A. Solmaz, M. Karta, T. Depci, T. Turna, Z.A. Sari, Preparation and characterization of activated carbons from Lemon Pulp for oxytetracycline removal, Environ Monit Assess 195 (2023) 797. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11421-4>.
- [48] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, M. Sillanpää, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), Science of The Total Environment 812 (2022) 151334. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151334>.

- [49] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, J Chem 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [50] G.K. Rajahmundry, C. Garlapati, P.S. Kumar, R.S. Alwi, D.V.N. Vo, Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection, Chemosphere 276 (2021) 130176. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130176>.
- [51] Q. Ji, H. Li, High surface area activated carbon derived from chitin for efficient adsorption of Crystal Violet, Diam Relat Mater 118 (2021) 108516. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108516>.
- [52] S.M. Yakout, M.S. Ali, Removal of the Hazardous Crystal Violet Dye by Adsorption on Corncob-Based and Phosphoric Acid-Activated Carbon, Particulate Science and Technology 33 (2015) 621–625. <https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1016642>.
- [53] E.E. Jasper, V.O. Ajibola, J.C. Onwuka, Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon, Appl Water Sci 10 (2020) 132. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>.
- [54] I. Loulidi, M. Jabri, A. Amar, A. Kali, A. A. Alrashdi, C. Hadey, M. Ouchabi, P.S. Abdullah, H. Lgaz, Y. Cho, F. Boukhelifi, Comparative Study on Adsorption of Crystal Violet and Chromium (VI) by Activated Carbon Derived from Spent Coffee Grounds, Applied Sciences 13 (2023) 985. <https://doi.org/10.3390/app13020985>.