

Atf İçin: Aladağ, E. (2023). Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 200-212.

To Cite: Aladağ, E. (2023). Optimization of Nonlinear Adsorption Isotherm Models by Error Analysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 200-212.

Doğrusal Olmayan Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Hata Analizi ile Optimizasyonu

Erdinç ALADAĞ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- En uygun modeli belirlemek için doğrusal olmayan regresyon eşitlikleri kullanıldı.
- Hata analizi ile Sips izotermi en uygun model olduğu bulundu.
- Melez kesirli hata fonksiyonu en iyi sonuçları sağladı.

ÖZET:

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kristal menekşe boyasının montmorillonit üzerine adsorpsiyonu araştırılmış ve denge izotermi belirlenmiştir. İki parametrelilik denklemler Langmuir, Freundlich, Temkin izotermi ve üç parametrelilik denklemler Sips, Toth, Khan izotermi denge adsorpsiyon verilerini modelleme becerileri açısından incelenmiştir. En uygun izotermi belirlemek için hataların karelerinin toplamı, melez bir hata fonksiyonu, ortalama bağıl hata, Marquardt'ın standart sapma yüzdesi ve mutlak hataların toplamı olmak üzere beş hata analiz yöntemi kullanılmıştır. Sips izotermi, deneysel verilerle en iyi uyumu elde etmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 152.229 mg/g olarak bulunmuştur. Normalleştirilmiş hataların toplamı, melez kesirli hata fonksiyonunun en iyi sonuçları sağladığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler:

- Adsorpsiyon
- Montmorillonit
- Boya
- Hata analizi
- İzoterm

Optimization of Nonlinear Adsorption Isotherm Models by Error Analysis

Highlights:

- Non-linear regression equations were used to determine the best-fit model.
- The Sips isotherm was found to be the best-fit model by error analysis.
- A hybrid fractional error function provided the best results.

ABSTRACT:

In this study, the adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto montmorillonite was studied and the equilibrium isotherms were determined. Two-parameter equations; the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms, and three-parameter equations; the Sips, Toth, and Khan isotherms were examined for their ability to model the equilibrium adsorption data. Five error analysis methods were used to determine the optimal isotherm: the sum of the errors squared, a hybrid error function, the average relative error, Marquardt's percent standard deviation, and the sum of absolute errors. The Sips isotherm achieved the best-fit quality with the experimental data and the maximum adsorption capacity was found to be 152.229 mg/g. The sum of the normalized errors showed that the hybrid fractional error function obtained the best overall results.

Keywords:

- Adsorption
- Montmorillonite
- Dye
- Error analysis
- Isotherm

¹ Erdinç ALADAĞ ([Orcid ID: 0000-0003-1354-0930](https://orcid.org/0000-0003-1354-0930)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Erdinç ALADAĞ, e-mail: erdincaladag@gmail.com

GİRİŞ

Tekstil, kozmetik, kâğıt, deri, ilaç ve gıda sanayi başta olmak üzere birçok farklı endüstride büyük miktarlarda boya kullanılmaktadır. Küresel ölçekte her yıl 700 bin tonun üzerinde boyanın tekstil endüstrisi için üretildiği tahmin edilmektedir (Al-Qodah ve ark., 2007; Bingul ve Adar, 2021). Mevcut boya atıklarının yarısından fazlası, tekstil endüstrisinden (%54) kaynaklanmaktadır (Samsami ve ark., 2020). Bu atıkların küçük bir kısmının bile arıtılmadan sucul ortama deşarjı, insan sağlığını ve çevresel sürdürülebilirliği büyük oranda tehdit etmektedir. Boya atık sularının neden olduğu kirlilikler, sadece estetik açıdan rahatsız edici değil, aynı zamanda ekosistemdeki biyolojik süreçlerin yerine getirilmesini de engellemektedir (Li ve ark., 2019; Reçber, 2022). Boya içeren atık suların bertarafında adsorpsiyon (Disli ve ark., 2021), filtrasyon (Fortunato ve ark., 2021), elektrokoagülasyon (Chanikya ve ark., 2021), biyolojik arıtım (Shoukat ve ark., 2019) ve ileri oksidasyon (Hassaan ve ark., 2022) gibi birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, nispeten düşük sermaye ve işletme maliyetleri sayesinde boyar madde gideriminde daha uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir. Kolay bulunan, yaygın, doğal, toksik olmayan ve makul derecede ucuz olan doğal kil mineralleri ise adsorbentler arasında önemli bir konuma sahiptir (Al Kausor ve ark., 2022). Geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile montmorillonit (MT), özellikle katyonik boya içeren atık suların arıtılmasında sıklıkla tercih edilen bir kil türüdür (Yang ve ark., 2019).

Boya ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için izoterm modellerinin incelenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık altında adsorbentten denge performansını tanımlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir verir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). Literatürde birçok adsorpsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bunlar, iki ve daha çok parametrelili modeller olarak sınıflandırılabilir. Langmuir ve Freundlich gibi iki parametrelili modeller doğrusallaştırılıp doğrusal regresyon analizi ile çözülebilir (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916). En küçük kareler yöntemi ile deneysel verilere en uygun doğru belirlenir ve modelin uyumu korelasyon katsayısı (R) ile ölçülür (Shahmohammadi-Kalalagh ve Babazadeh, 2014). Sips ve Toth gibi üç ve daha fazla parametrelili izoterm modellerinde ise herhangi bir doğrusallaştırma yapmak mümkün değildir (Sips, 1948; Tóth, 2000). Dolayısıyla bu eşitlikler, basit doğrusal regresyon analizi ile çözülemez. Bunun yerine bilgisayar ortamında deneme-yanılma optimizasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Karri ve ark., 2017).

Doğrusal regresyon, izoterm modellerinin çözümünde basitliği nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir (Miraboutalebi ve ark., 2017). Ancak izoterm denkleminin doğrusallaştırma şekline bağlı olarak izoterm parametreleri ve hata dağılımları farklılık göstermektedir (Kumar ve Sivanesan, 2005). Doğrusal olmayan denklemlerin doğrusal biçimlere dönüştürülmesi, hata yapılarını değiştirerek standart en küçük kareler yönteminin normallik varsayımını ihlal edebilir (Myers, 1990; Narayanan ve ark., 2017). İzoterm modellerinin parametre değerlerini belirlemek için daha karmaşık fakat matematiksel olarak daha kesin sonuçlar üreten doğrusal olmayan regresyon yöntemi önerilmektedir (Ncibi, 2008). Doğrusal olmayan regresyon, deneysel ölçümler ile matematiksel model arasındaki farkın en aza indirgenmesi (minimizasyon) ile sağlanır. Bu farkın hesaplanması için hataların karelerinin toplamı (SSE), melez kesirli hata fonksiyonu (HYBRID), ortalama bağıl hata fonksiyonu (ARE), Marquardt'ın yüzde standart sapması (MPSD) ve mutlak hatalar toplamı (SAE) gibi birçok hata fonksiyonundan yararlanılır (Chan ve ark., 2012). Literatürde şimdiye kadar MT ile ilgili iki ve üç parametrelili denge izoterm modellerini kapsayan detaylı bir hata optimizasyon çalışması mevcut değildir.

Bu çalışmada, kristal menekşe (KM) boyar maddesinin doğal bir kil minerali olan MT ile denge adsorpsiyonu incelenmektedir. Yaygın olarak kullanılan iki parametrelili Langmuir, Freundlich, Temkin ve üç parametrelili Sips, Toth, Khan izoterm modelleri ile deneysel veriler analiz edilmiştir. İzoterm parametrelerinin hesaplanabilmesi için farklı hata kriterleri uygulamanın etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon sürecini tanımlayan en uygun izoterm modelini belirlemek için ayrıntılı bir hata analizi yapılmıştır. SSE, HYBRID, ARE, MPSD ve SAE olmak üzere beş farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır. İzoterm parametreleri, bu hata fonksiyonlarını minimize edecek şekilde yinelenerek belirlenmiştir. Her bir hata fonksiyonunun en aza indirgenmesi ile elde edilen izoterm parametre serisinin arasından optimum izoterm parametrelerini seçmek için normalleştirilmiş hataların toplamı (SNE) kullanılmıştır. Normalleştirme prosedürü, farklı boyutlardaki hataların ölçeklendirilmiş bir halidir ve hata fonksiyonlarının birbirleri ile karşılaştırılmasına imkân tanır (Porter ve ark., 1999).

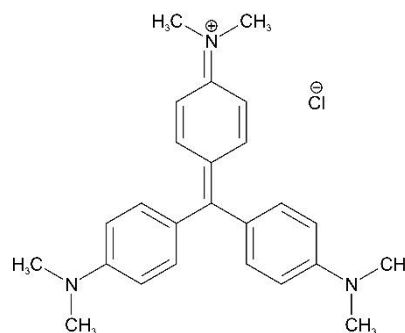
MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada adsorbent olarak doğal kil MT kullanılmıştır. Elekten geçirilip iki defa saf su ile yıkanan kil, 70 °C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Çizelge 1'de MT'nin kimyasal kompozisyonu ve fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir (Aladağ ve ark., 2014). Katyonik boyar madde olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilen (CAS: 548-62-9), kimyasal formülü $C_{25}H_{30}N_3Cl$ ve molekül ağırlığı 407.98 g/mol olan KM kullanılmıştır. Şekil 1'de KM'nin moleküler yapısına yer verilmiştir.

Çizelge 1. MT'nin (a) kimyasal bileşimi ve (b) fizikokimyasal özellikleri

a) Kimyasal bileşim		b) Fizikokimyasal özellikler	
Bileşen	Ağırlık (%)	Parametre	Değer
SiO ₂	49.40	Renk	Beyaz
Al ₂ O ₃	19.70	Yoğunluk (g/cm ³)	2.3-3
MgO	0.27	Saydırlık	Yarı saydam, opak
CaO	1.50	Parlaklık	Mat
Fe ₂ O ₃	0.30	Yüzey alanı (m ² /g ¹)	95.36
Na ₂ O	1.50	Yansıtıcı indeks	1-2
H ₂ O	25.67	Tabaka tipi	2:1 (T:O:T)



Şekil 1. KM boyar maddesinin moleküler yapısı

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, 120 dakika boyunca 25 °C sıcaklıkta, 6.2 (doğal) pH'de ve 100 rpm karıştırma hızında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. 10 ila 500 mg/L konsantrasyon aralığında KM boyar maddesi içeren sulu çözeltilerden 100 mL alınıp 250 mL hacmindeki erlenlere aktarılmıştır. Daha sonra 0.1 g ağırlığındaki adsorbentler erlenlere eklenerek deney süreci başlatılmıştır. Deney sonunda alınan numuneler 5000 rpm'de santrifüjlenerek katı kısım uzaklaştırılmıştır. Ardından numunelerdeki boyar madde konsantrasyonu, 588 nm dalga boyundaki spektrofotometre (WTW Spektroflex 6100) ile tayin edilmiştir. Boyar madde giderim veriminin hesaplanması için Eşitlik 1 kullanılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte C_0 başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L) ve C_t ise t anındaki boya konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir. Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

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

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

Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak bir adsorpsiyon izotermi, sıvı ortamdaki bir maddenin sabit bir sıcaklık ve pH altında katı faza tutulmasını (veya salınmasını) veya akışkanlığını yöneten olayı tanımlayan bir eğridir (Limousin ve ark., 2007). Bu izotermi, esasında adsorpsiyon mekanizmasının altında yatan termodinamik varsayımlarla birlikte fizikokimyasal parametreleri, yüzeysel özellikleri ve adsorbent ile adsorban arasındaki afinite hakkında fikir verir (Bulut ve ark., 2008; Bingül ve ark., 2016).

Sulu ortamdaki adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan iki ve üç parametrelili adsorpsiyon izoterm modellerine ait detaylar aşağıda açıklanmıştır. Bunlardan Langmuir, Freundlich ve Temkin iki parametrelili, Sips, Toth ve Khan ise üç parametrelili izoterm modelleridir.

1. Langmuir izotermi: Adsorbanın adsorbent yüzeyi üzerinde tek katmanlı homojen bir tabaka oluşturduğunu varsayar. Bu modelde tüm alanların eşit olduğu, her molekülün adsorpsiyonunun eşit aktivasyon enerjisine ve eşit afiniteye sahip olduğu kabul edilir. Bir adsorban molekülü bir yeri işgal ettiğinde, o bölgede başka adsorpsiyon işlemi gerçekleşemez. Adsorbent adsorplanan madde için sınırlı bir kapasitesi vardır. Langmuir denkleminin Eşitlik 3'te yer verilmiştir (Langmuir, 1916).

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

Burada, q_{mL} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L Langmuir sabitini (L/mg) ifade eder.

2. Freundlich izotermi: Heterojen olmayan bir yüzeyde gerçekleşen tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan çok tabakalı, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tarif etmektedir (Adamson ve Gast, 1967). Tamamen ampirik bir denklem olan Freundlich izotermi; adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir ilişki söz konusudur. Bu izoterm modeli Eşitlik 4'te verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{n_F^{-1}} \quad (4)$$

Burada, K_F Freundlich sabiti (L/g) ve n_F^{-1} adsorpsiyon yoğunluğudur. Bu izoterm, adsorbent bölgelerinin göreceli enerji dağılımını ve yüzey heterojenliğini gösterir. n_F^{-1} sıfır ile 1 arasında ($0 < n_F^{-1} < 1$) ise adsorpsiyon uygun kabul edilir. n_F^{-1} , 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon işlemi olumsuzdur ve $n_F^{-1} = 1$ olduğunda ise tersinmezdir.

3. Temkin izotermi: Bu izoterm adsorplanan moleküllerin homojen bir şekilde adsorbent yüzeyine dağıldığı ve adsorpsiyon enerjilerinin Freundlich gibi üstel değil, doğrusal olarak azaldığı varsayımı ile türetilmiştir. Temkin izotermi Eşitlik 5 ile gösterilir (Temkin, 1941).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

Burada, b_T Temkin sabiti (J/mol) ve K_T denge bağlanma sabiti (L/g), R gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T (K) ise sıcaklık olarak tanımlanır.

4. Sips izotermi: Bu model, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon sistemini tahmin etmek için kullanılır. Konsantrasyonun artışıyla birlikte adsorbe edilen miktardaki sürekli artışın Freundlich izoterm modeliyle bağlantılı dezavantajının üstesinden gelmek için Langmuir ve Freundlich

denklemlerinin birleştirilmiş bir halidir (V. Kumar, 2019). Sips izotermi, düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermine, yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine benzerdir. Bu modele ait eşitliğe Eşitlik 6'da yer verilmiştir (Sips, 1948).

$$q_e = \frac{q_{ms} a_s C_e^{n_s}}{1 + a_s C_e^{n_s}} \quad (6)$$

Burada, q_{ms} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), a_s Sips denge sabiti (L/g) ve n_s ise Sips model üssüdür.

5. Toth izotermi: Langmuir izoterminin ampirik olarak modifiye edilmiş bir şeklidir ve deneysel veri ile tahmin edilen değer arasındaki hatayı azaltmayı amaçlamaktadır. Genellikle, düşük ve yüksek konsantrasyon sınırlarında, heterojen adsorpsiyon sisteminin tanımlanması için kullanılan bir izotermidir. Çoğu bölgenin ortalama değerden veya tepe noktasından daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu ve asimetrik bir yarı-Gauss enerji dağılımının olduğu varsayılır (Ho ve ark., 2002). Toth izoterminin eşitliği Eşitlik 7'de verildiği gibidir (Tóth, 2000).

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{a_T} + C_e^{m_T}\right)^{\frac{1}{m_T}}} \quad (7)$$

Burada, q_{mT} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve a_T Toth izoterm sabitini (L/g) ifade eder. m_T ise 0 ile 1 arasında değişen üstel bir sayıdır ve $m_T = 1$ olduğunda Langmuir eşitliğine dönüşür.

6. Khan izotermi: Üç değişkenli izoterm modellerinden bir diğeri de Khan izotermidir. Saf çözeltilerde adsorban adsorpsiyonu için önerilen ve hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin temsil edildiği genelleştirilmiş bir modeldir. Bu izoterm modeli, tek bileşenli ve çok bileşenli adsorpsiyon sistemleri için geliştirilmiştir. Bu modele ait denklem Eşitlik 8'de gösterilmektedir (Khan ve ark., 1997).

$$q_e = \frac{q_{mK} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (8)$$

Burada, q_{mK} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), b_K Khan model sabitini ve a_K Khan modelinin üstel sabitini gösterir.

Hata Analizi

Doğrusal olmayan izoterm modellerinin çözümünde çoğunlukla doğrusallaştırma yöntemi uygulanır. Bu sayede bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki ilişki Pearson korelasyonu (R) vasıtasıyla doğrusal bir denklem olarak tanımlanabilir. Ancak R değeri, doğrusal bir ilişkinin gücünü ve yönünü tanımlar. Doğrusal olmayan ilişki çok güçlü olsa bile, R değeri çok küçük olabilir (Myers, 1990). Doğrusallaştırmanın neden olduğu bu doğal ön yargı nedeniyle, mevcut çalışmada izoterm denklemleri herhangi bir doğrusallaştırma veya dönüştürme yapılmadan doğal halleri ile çözülmüştür. İzoterm çalışmalarında, izoterm modelinin deneysel verilere uygunluğunu ölçmek için bir hata fonksiyonundan faydalanılması gerekir. İzoterm parametreleri, konsantrasyon aralığı boyunca ilgili hata fonksiyonunu en aza indirgeyecek şekilde belirlenir. Çalışmada kullanılan beş farklı hata fonksiyonuna ait detaylara aşağıda yer verilmiştir.

1. SSE: Hataların kareleri toplamı (Sum of squares error), hata fonksiyonları arasında en sık kullanılan fonksiyonlardan birisi olup Eşitlik 9 kullanılarak hesaplanmaktadır (Alyasi ve ark., 2021).

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_c - q_e)_i^2 \quad (9)$$

Burada, q_c izoterm modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_e deneysel olarak ölçülen adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve n ise toplam deneysel veri sayısını ifade eder.

SSE fonksiyonundaki en büyük sorun, hata miktarının, konsantrasyon arttıkça hataların karesi ile artmasıdır. Halbuki izoterm parametreleri, daha yüksek konsantrasyonlardaki denge adsorpsiyonuna daha iyi uyum sağlar.

2. HYBRID: Melez kesirli hata fonksiyonu (Hybrid fractional error function), özellikle düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyon çalışmalarına daha iyi uyum göstermekte olup hesaplanması için Eşitlik 10'da verilen denklem kullanılmaktadır (Porter ve ark., 1999).

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_c - q_e)^2}{q_e} \right]_i \quad (10)$$

Her bir hata değerinin karesi, deneysel denge adsorpsiyon değerine bölünür. Denklem aynı zamanda sistemin serbestlik derecesini de içerir. Burada, p izoterm modelinin parametre sayısıdır.

3. ARE: Ortalama bağıl hata fonksiyonu (Average relative error), tüm konsantrasyon aralığında kesirli hata dağılımını en aza indirmeyi amaçlar. Ayrıca deney sayısı, denklemin bir bölümlü olarak dahil edilir (Kapoor ve Yang, 1989). ARE'ye ait denklem Eşitlik 11'de verilmiştir.

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_c - q_e}{q_e} \right|_i \quad (11)$$

4. MPSD: Marquardt'ın yüzde standart sapması (Marquardt's percent standard deviation), geometrik ortalama hata dağılımına benzerdir (Marquardt, 1963). Sistemdeki serbestlik derecelerinin sayısına izin vermek için Eşitlik 12'de gösterildiği gibi düzenlenmiştir.

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_c - q_e}{q_e} \right)_i^2} \quad (12)$$

5. SAE: Mutlak hatalar fonksiyonunun toplamı (Sum of the absolute errors), SSE'ye benzerdir. Bu hata fonksiyonunu kullanılarak hesaplanan izoterm parametreleri, hataların boyutu arttığında, uyumluluğu yüksek konsantrasyon verilerine doğru saptırarak daha iyi bir uyum gösterecektir (Gimbert ve ark., 2008). SAE için Eşitlik 13'te verilen denklem kullanılmaktadır.

$$SAE = \sum_{i=1}^n |q_c - q_e|_i \quad (13)$$

Doğrusal olmayan regresyon yönteminde tipik olarak deneysel veriler ile teorik modeller tarafından üretilen tahmini değerler arasındaki farkın en aza indirilmesi prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedür, belirli bir yineleme (iterasyon) sayısında sonucun değişmediği veya göreceli olarak çok az değiştiği durumda en düşük değere ulaşıldığını kabul eder ve işlemi durdurur. İzoterm modellerinin parametre serileri, Microsoft Excel'in Çözücü eklentisi ile Visual Basic Application (VBA) ortamında hesaplanmıştır.

Hata Fonksiyonlarının Optimizasyonu

Her bir izoterm modeli için hata fonksiyonları tarafından türetilen parametre değerlerinin uygunluğunun belirlenmesi gerekmektedir. İzoterm parametre değerleri arasında anlamlı bir karşılaştırma yapabilmek için hata sonuçlarını normalleştiren ve birleştiren bir yöntem ihtiyacı vardır. Her izoterm için SNE (Sum of normalized error) aşağıdaki adımlara göre hesaplanmıştır (Foo ve Hameed, 2010; Porter ve ark., 1999):

a) Bir izoterm ve bir hata fonksiyonu seçilir, o hata fonksiyonu için izoterm parametre serisini üretmek üzere hata fonksiyonunu en aza indiren izoterm parametreleri belirlenir.

b) İzoterm parametre serisi için diğer tüm hata fonksiyonlarının değerleri hesaplanır.

c) Her izoterm için diğer tüm parametre serileri ve bunlarla ilişkili tüm hata fonksiyon değerleri hesaplanır.

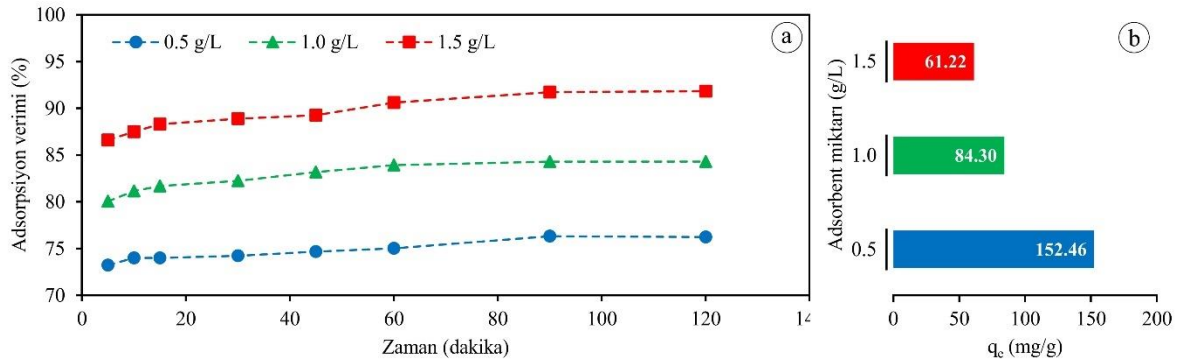
d) Sırayla her bir hata ölçümü seçilir ve belirli bir parametre serisi için o hata ölçüsünün değeri, o izoterm için tüm parametre serilerinden o hatanın en büyük değerine oranlanır.

e) Her parametre serisi ve hata fonksiyonu için tüm bu normalleştirilmiş hatalar toplanır.

Böylece en az normalleştirilmiş hata toplamını sağlayan parametre değerleri, o izoterm için optimum izoterm parametre serisi olarak kabul edilir (Chan ve ark., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

İzoterm deneylerine başlamadan önce, optimum adsorbent miktarının ve temas süresinin belirlenebilmesi için öncelikle farklı kil konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. 25 °C’de, 100 rpm karıştırma hızında, doğal (6.2) pH’de ve 100 mg/L başlangıç KM boya konsantrasyonunda yapılan deneylerde sırasıyla 0.5, 1.0 ve 1.5 g/L konsantrasyonlarında MT uygulanmıştır. Şekil 2’de farklı adsorbent miktarlarının (a) boyar madde giderim verimleri ve (b) adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmektedir. Adsorbent dozajı 0.5’ten 1.5 g/L’ye doğru arttırıldığında boya giderim verimi %76.23’ten %91.83’e yükselmiştir. Şekil 2b’ye göre Adsorpsiyon kapasitesi ise 152.46’dan 61.22 mg/g’a düşmüştür. Artan adsorbent miktarı ile daha fazla boya kil yüzeyine bağlanır, ancak birim MT tarafından adsorbe edilen boya miktarı azalır (Nandi ve ark., 2008; İrdemez, 2022).



Şekil 2. MT miktarına göre (a) giderim verimi ve (b) adsorpsiyon kapasitesi

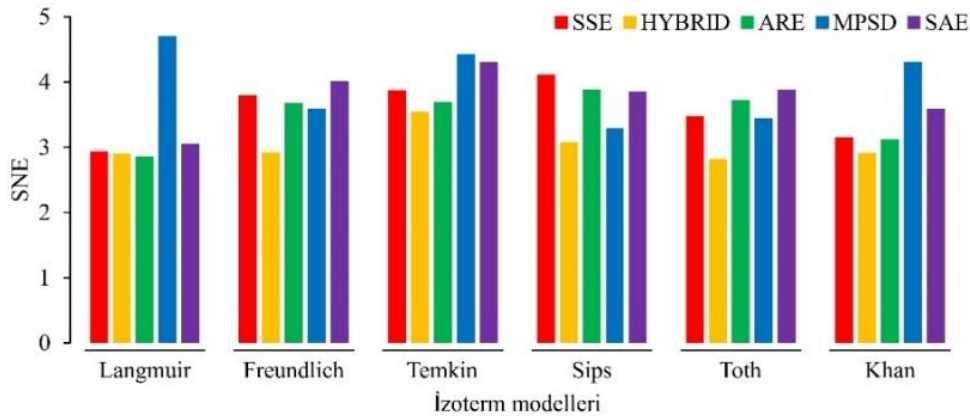
Kil üzerinde tutulan boya miktarı ile salınan miktar eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi sağlanır. Daha sonra, sulu çözeltideki kalan boya konsantrasyonuna karşı katı yüzeyinde adsorplanan boya miktarının grafiği çizilerek denge adsorpsiyon izotermi belirlenir. Boya moleküllerinin sıvı ve katı faz arasındaki dağılımı, adsorpsiyon prosesindeki dengenin bir ölçüsüdür ve bir veya daha fazla izoterm modeli ile ifade edilebilir (Ho ve ark., 2002). İzotermi şekli; boya ve adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşim hakkında önemli bilgiler verir. Ayrıca çeşitli malzemelerin maksimum boya adsorplama kapasiteleri ile ilgili karşılaştırma yapmaya da olanak verir. Denge durumunda sıvı ve katı fazlarındaki boya konsantrasyonu ile izoterm parametreleri belirlenir. İzoterm parametreleri kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ile ölçülen deneysel değerler arasındaki fark, hata fonksiyonları ile belirlenir. Doğrusal olmayan denklemlerin çözümünde hata fonksiyonları tarafından üretilen hata değerlerini en aza indireyecek şekilde bir yineleme işlemi uygulanır. Mümkün olan en küçük değere ulaşıncaya bu işlem sonlandırılır. Böylece her bir denklem için izoterm parametreleri hesaplanmış olur. KM’nin MT üzerine adsorpsiyonunu tanımlamak için üç adet iki parametrelilik ve üç adet üç parametrelilik toplam altı klasik izoterm modeli belirlenmiştir. Elde edilen izoterm parametrelerinin doğruluğunu değerlendirmek için beş farklı hata fonksiyonu kullanılmıştır. Çizelge 2’de izoterm modellerinin hata analizlerine yer verilmektedir. İki parametrelilik izoterm için Langmuir, tüm hata fonksiyonlarında en düşük değer sahiptir, dolayısıyla aralarında en uygun izoterm modelidir. Temkin ve Freundlich, sırasıyla, deneysel verilere daha az uyumluluk gösteren diğer iki parametrelilik izoterm modelleridir. Üç parametrelilik izoterm modellerinde ise Sips en uygun model olarak görülmektedir. Daha sonra, sırasıyla, Toth ve Khan modelleri gelmektedir. Test edilen tüm izoterm

modelleri ele alındığında uygunluk sıralaması: Sips > Toth > Khan > Langmuir > Temkin > Freundlich şeklindedir. Burada en küçük hata değerine sahip olan model en uygun modeldir. Buna göre, üç parametrelili tüm izoterm modellerinin iki parametrelilere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.

Çizelge 2. İzoterm modellerinin hata analizi

	SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE		SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE	
Langmuir	SSE	184.443	255.759	264.812	1060.244	192.062	SSE	75.845	99.052	221.488	145.777	86.654
	HYBRID	64.523	56.035	57.171	103.930	70.974	HYBRID	15.278	9.006	15.622	11.040	14.011
	ARE	8.920	8.636	8.424	10.649	9.105	ARE	4.400	3.029	2.297	2.584	4.006
	MPSD	20.796	18.268	18.196	15.281	21.702	MPSD	9.563	4.311	3.587	3.229	8.679
	SAE	37.423	49.935	46.022	107.977	35.877	SAE	28.633	32.907	35.634	36.226	27.028
Freundlich	SSE	2731.571	4181.275	8679.844	7746.156	3447.086	SSE	105.502	159.302	404.494	318.272	114.132
	HYBRID	714.407	402.744	609.582	575.576	807.791	HYBRID	29.514	17.503	30.167	25.175	36.715
	ARE	31.584	22.013	19.814	20.793	32.078	ARE	5.994	4.486	3.942	4.232	6.584
	MPSD	71.789	36.900	26.279	25.562	74.810	MPSD	14.351	7.616	6.474	5.352	16.135
	SAE	174.026	204.899	255.680	268.805	165.745	SAE	33.023	42.711	48.656	53.802	32.107
Temkin	SSE	839.802	912.533	1174.544	1852.689	1129.392	SSE	165.215	272.483	468.752	910.526	195.606
	HYBRID	140.559	124.689	148.379	170.582	176.217	HYBRID	58.057	42.386	53.808	76.170	78.303
	ARE	14.531	13.086	11.288	12.831	15.088	ARE	8.437	7.606	6.807	8.085	9.126
	MPSD	27.110	20.463	19.010	17.677	28.951	MPSD	19.946	14.480	12.298	10.293	22.756
	SAE	100.184	106.108	112.719	138.099	96.100	SAE	41.054	57.543	60.808	95.896	35.550

İzoterm parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan hata fonksiyonlarının başarısının göreceli olarak kıyaslanabilmesi için hatalar normalleştirilmiştir. Şekil 3'te izoterm modellerine göre her hata fonksiyonunun SNE değerleri gösterilmektedir. Buna göre, Langmuir için ARE ve diğer tüm modeller için HYBRID en uygun hata fonksiyonlarıdır. Sistemin serbestlik derecesini (veri sayısı ve parametre sayısı) hesaba katan bu hata fonksiyonlarının diğerlerine göre daha başarılı olduğu daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir (Gimbert ve ark., 2008; Ncibi, 2008; Porter ve ark., 1999).



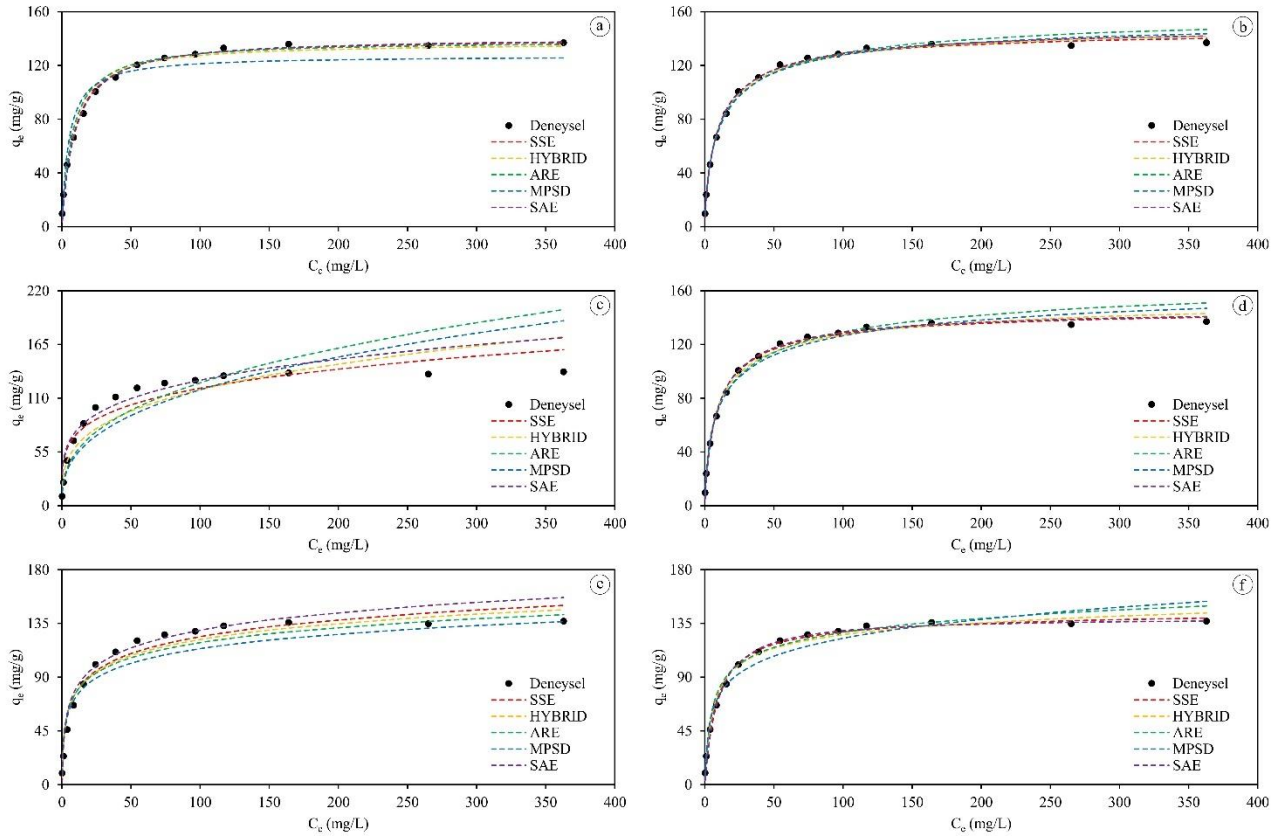
Şekil 3. Normalleştirilmiş hataların toplamı

Çizelge 3'te hata fonksiyonları tarafından belirlenen izoterm parametreleri gösterilmektedir. Hata analizine göre iki parametrelili ve üç parametrelili modeller arasında, sırasıyla, Langmuir ve Sips deneysel verilerle en iyi uyum gösteren izoterm modelleridir. İzoterm modelleri tarafından üretilen hesaplanmış değerlerin deneysel verilerle karşılaştırılmasına ise Şekil 4'te yer verilmiştir. Buna göre, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri, deneysel verilere iyi uyum gösterememiştir. İncelenen diğer izoterm modelleri olan Toth ve Khan ise nispeten daha az hataya sahiptir. Deneysel denge eğrisi, Sips izoterm modeli tarafından üretilen tahmin eğrisine oldukça yakındır. Langmuir izoterm parametreleri ARE hata fonksiyonu ile q_{mL} 138.532 mg/g ve K_L 0.132 L/mg; Sips izoterm parametreleri HYBRID hata fonksiyonu ile q_{mS} 152.229 mg/g, a_S 0.170 L/mg ve n_S^{-1} 1.345 olarak hesaplanmıştır. Bütünlük bir

izoterm modeli olan Sips, düşük boya konsantrasyonlarında, Freundlich izotermine indirgenirken yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini ifade eder (Ho ve ark., 2002).

Çizelge 3. Hata analizi ile hesaplanan izoterm parametreleri

İzoterm adı	Parametre	SSE	HYBRID	ARE	MPSD	SAE
Langmuir	q_{mL}	140.330	137.098	138.532	127.350	141.124
	K_L	0.111	0.132	0.132	0.200	0.105
Freundlich	K_F	43.578	30.851	23.535	22.306	45.048
	n_F	4.540	3.422	2.750	2.756	4.399
Temkin	b_T	121.628	127.818	136.033	140.572	116.268
	K_T	4.369	5.268	6.831	6.379	4.298
Sips	q_{mS}	147.571	152.229	162.425	156.895	150.508
	a_S	0.154	0.170	0.162	0.171	0.153
	n_S^{-1}	1.225	1.345	1.450	1.422	1.255
Toth	q_{mT}	148.810	159.639	182.446	177.611	148.541
	a_T	0.259	0.448	0.551	0.615	0.223
	m_T	0.753	0.594	0.494	0.481	0.790
Khan	q_{mK}	127.234	100.179	89.714	63.153	142.639
	a_K	0.971	0.916	0.890	0.833	1.004
	b_K	0.135	0.233	0.316	0.575	0.104



Şekil 4. (a) Langmuir, (b) Sips, (c) Freundlich, (d) Toth, (e) Temkin ve (f) Khan izotermelerinin deneysel verilerle uyumu

KM boyar maddesinin gideriminde literatürde kullanılan çeşitli adsorbentlere ait maksimum adsorpsiyon kapasitelerine Çizelge 4'te yer verilmiştir. Sonuçlar, bu çalışmada kullanılan MT doğal kilinin diğer birçok adsorbente göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca kil üzerinde yapılacak çeşitli modifikasyonların boya giderimini daha da arttıracığı öngörülmektedir (Puri ve Sumana, 2018). Bu açıdan ucuz ve kolay bulunabilen bir doğal materyal olan MT, adsorpsiyon prosesi açısından önemli bir potansiyel barındırmaktadır.

Çizelge 4. Çeşitli adsorbentlerin kristal menekşe adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent adı	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Hidrotalsit jel	11.2	(Tao ve ark., 2011)
Amino silika	40	(H. Yang ve ark., 2014)
<i>Artocarpus heterophyllus</i>	43.4	(Saha ve ark., 2012)
Kaolin	45	(Nandi ve ark., 2008)
YAM nano-alümina	254.3	(Zolgharnein ve ark., 2015)
İşlenmiş zencefil atıkları	277.7	(R. Kumar ve Ahmad, 2011)
γ -zirkonyum fosfat	320.2	(Alhendawi ve ark., 2012)
Modifiye montmorillonit	746.8	(Puri ve Sumana, 2018)
Montmorillonit	152.4	Bu çalışma

SONUÇ

Bu çalışmada, sulu ortamdaki KM boyasının MT doğal kiline adsorpsiyonu araştırılmıştır. Üç adet iki parametrelili ve üç adet üç parametrelili olmak üzere toplam altı adet klasik izoterm modeli incelenmiştir. Deneysel verilere en uygun izoterm parametreleri, beş adet hata fonksiyonu ile belirlenmiştir. İstatistiksel olarak en az hataya sahip model, en iyi tanımlayıcı izoterm modeli olarak seçilmiştir. Hata analizine göre izoterm modellerinin en iyiden en kötüye doğru uyum sıralaması aşağıdaki şekildedir:

Sips > Toth > Khan > Langmuir > Temkin > Freundlich

Sonuçlara göre, üç parametrelili izotermilerin iki parametrelilere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Tüm izoterm modelleri, çalışılan sistemin adsorpsiyon davranışını tahmin etmek için karşılaştırıldığında Sips izoterm modelinin en yüksek doğruluğa sahip olduğu görülmektedir. Langmuir ise iki parametrelili izotermiler arasında en iyi uyum gösteren izoterm modelidir. Hata fonksiyonlarının normalleştirilmesine göre, Langmuir için ARE ve diğer tüm modeller için HYBRID en başarılı hata fonksiyonlarıdır. Sips ve Langmuir izotermileri için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 152.229 ve 138.532 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bulgular, hata analizinin doğrusal olmayan izoterm modellerinin incelenmesinde güvenilir bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Bu alanı geliştirmeye yönelik daha fazla izoterm modelinin ve hata fonksiyonunun ele alındığı kapsamlı araştırmaların yapılması önerilir. Ek olarak, kristal menekşe boyasının sulu ortamdan adsorpsiyonunda montmorillonit doğal kilinin önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. MT'nin KM giderimi için düşük maliyetli, doğal ve bol bulunan bir kaynak olarak kullanılabilmesi ve daha maliyetli malzemelere alternatif olabileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makalenin planlanması, yürütülmesi ve yazılması esnasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Makalenin planlanmasının, yürütülmesinin ve yazılmasının makalenin tek yazarı olarak tarafımdan yapıldığını beyan ederim.

KAYNAKLAR

- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). *Physical chemistry of surfaces* (C. 150). Interscience publishers New York.
- Al Kausor, M., Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., & Chakraborty, D. (2022). Montmorillonite and Modified Montmorillonite as Adsorbents for Removal of Water Soluble Organic Dyes: A Review on Current Status of the Art. *Inorganic Chemistry Communications*, 109686.

- Aladağ, E., Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Sözüdoğru, O., & Yılmaz, A. E. (2014). Adsorption of methyl violet dye, a textile industry effluent onto montmorillonite—Batch study. *Journal of dispersion science and technology*, 35(12), 1737-1744.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Alhendawi, H. M., Brunet, E., Payán, E. R., Juanes, O., Ubis, J. C. R., & Al-Asqalany, M. (2012). Surfactant-assisted intercalation of crystal violet in layered γ -zirconium phosphate. Dye uptake from aqueous solutions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 73(1), 387-396.
- Al-Qodah, Z., Lafi, W., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., & Harahsheh, A. (2007). Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 217(1-3), 212-224.
- Alyasi, H., Mackey, H., & McKay, G. (2021). Novel model analysis for multimechanistic adsorption processes: Case study: Cadmium on nanochitosan. *Separation and Purification Technology*, 274, 117925.
- Bingul, Z., & Adar, E. (2021). 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*, 1-16.
- 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).
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials*, 115(3), 234-246.
- Chan, L., Cheung, W., Allen, S., & McKay, G. (2012). Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 535-542.
- Chanikya, P., Nidheesh, P., Babu, D. S., Gopinath, A., & Kumar, M. S. (2021). Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes. *Separation and Purification Technology*, 254, 117570.
- Disli, E., Ozturk, D., & Aladağ, E. (2021). Utilizing mining dam bottom sludge as a novel adsorbent for AuO removal from wastewaters: Batch and column studies. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 116644.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Fortunato, L., Elcik, H., Blankert, B., Ghaffour, N., & Vrouwenvelder, J. (2021). Textile dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation: Membrane performance and detailed fouling analysis. *Journal of Membrane Science*, 636, 119552.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, 57(385471), 1100-1107.
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M., & Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of hazardous materials*, 157(1), 34-46.
- Hassaan, M. A., El Nemr, A., El-Zahhar, A. A., Idris, A. M., Alghamdi, M. M., Sahlabji, T., & Said, T. O. (2022). Degradation mechanism of Direct Red 23 dye by advanced oxidation processes: A comparative study. *Toxin Reviews*, 41(1), 38-47.

- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, air, and soil pollution*, 141(1), 1-33.
- İrdemez, Ş., Özyay, G., Torun, F. E., Kul, S., & Bingül, Z. (2022). 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.
- Kapoor, A., & Yang, R. (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation & Purification*, 3(4), 187-192.
- Karri, R. R., Sahu, J., & Jayakumar, N. (2017). Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 472-487.
- Khan, A., Atallah, R., & Al-Haddad, A. (1997). Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of colloid and interface science*, 194(1), 154-165.
- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 288-292.
- Kumar, R., & Ahmad, R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265(1-3), 112-118.
- Kumar, V. (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 316-329.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Li, W., Mu, B., & Yang, Y. (2019). Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, 277, 157-170.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431-441.
- Miraboutalebi, S. M., Nikouzad, S. K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., & McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191-202.
- Myers, R. H. (1990). *Classical and modern regression with applications* (C. 2). Duxbury press Belmont, CA.
- Nandi, B., Goswami, A., Das, A., Mondal, B., & Purkait, M. (2008). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violet dye using kaolin as an adsorbent. *Separation Science and Technology*, 43(6), 1382-1403.
- Narayanan, N., Gupta, S., Gajbhiye, V., & Manjaiah, K. (2017). Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. *Chemosphere*, 173, 502-511.
- Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 207-212.

- Porter, J. F., McKay, G., & Choy, K. H. (1999). The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single-and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. *Chemical Engineering Science*, 54(24), 5863-5885.
- Puri, C., & Sumana, G. (2018). Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 166, 102-112.
- Reçber, Z. (2022). Adsorption of methylene blue onto spent *Alchemilla vulgaris* leaves: Characterization, isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6), 4803-4814.
- Saha, P. D., Chakraborty, S., & Chowdhury, S. (2012). Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 262-270.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138-163.
- Shahmohammadi-Kalalagh, S., & Babazadeh, H. (2014). Isotherms for the sorption of zinc and copper onto kaolinite: Comparison of various error functions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1), 111-118.
- Shoukat, R., Khan, S. J., & Jamal, Y. (2019). Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100804.
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys*, 16(429), 490-495.
- Tao, Y. F., Lin, W. G., Gao, L., Yang, J., Zhou, Y., Yang, J. Y., Wei, F., Wang, Y., & Zhu, J. H. (2011). Low-cost and effective phenol and basic dyes trapper derived from the porous silica coated with hydrotalcite gel. *Journal of colloid and interface science*, 358(2), 554-561.
- Temkin, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
- Tóth, J. (2000). Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(2), 378-383.
- Yang, H., Zhou, D., Chang, Z., & Zhang, L. (2014). Adsorption of crystal violet onto amino silica: Optimization, equilibrium, and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 52(31-33), 6113-6121.
- Yang, Y., Yu, W., He, S., Yu, S., Chen, Y., Lu, L., Shu, Z., Cui, H., Zhang, Y., & Jin, H. (2019). Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. *Applied Clay Science*, 168, 304-311.
- Zolgharnein, J., Bagtash, M., & Shariatmanesh, T. (2015). Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1016-1028.