

*Araştırma Makalesi - Research Article*

# Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kitosan ile Koagülasyonunda Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Uygulanması

## Application of Box-Behnken Statistical Design Method in Chitosan Coagulation of Olive Mill Wastewater

Ezgi Oktav Akdemir<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 13/10/2021*

*Revize / Revised: 11/02/2022*

*Kabul / Accepted: 24/03/2022*

### ÖZ

Zeytinyağı üretimi birçok Akdeniz ülkesi için en önemli tarımsal faaliyetlerden biridir ve ekonomik olarak önemlidir. Zeytinyağı endüstrisi atıksuyu (karasu), zeytinyağı üretim aşamalarında meydana gelen sayısız işlemde kaynaklanan önemli bir sıvı atıktır. Karasuyun bertarafı, özellikle yüksek organik madde, askıda katı madde, fenolik bileşik içeriği ve asidik pH değeri ile Akdeniz Bölgesinde ciddi bir çevresel sorundur. Bu çalışmada karasuyun kitosan koagülasyonu ile kimyasal olarak ön arıtımı araştırılmıştır. Kitosan ile koagülasyonun Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Katı Madde (TKM) giderme verimleri üzerindeki etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı ile belirlenmiştir. Bu yöntem, üç bağımsız değişkenin (kitosan konsantrasyonu, yavaş karıştırma ve çökeltme süresi) tepki fonksiyonları (KOİ ve TKM verimliliği) üzerindeki etkilerini araştırmak ve KOİ giderme verimini en üst düzeye çıkaran optimum koşulları belirlemek için kullanılmıştır. Çalışma kapsamında Design Expert programı kullanılmış, gözlemlenen ve tahmin edilen KOİ ve TKM giderme verimleri arasındaki korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla 0.979 ve 0.9585 olarak bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek KOİ giderme veriminin (%53) elde edildiği koşullar; 600 mg/L kitosan konsantrasyonu, 45 dakika yavaş karıştırma süresi ve 60 dakika çökeltim süresi olarak bulunmuştur. TKM giderimi için en yüksek giderme verimi (%73) ise, 600 mg/L kitosan konsantrasyonu, 45 dakika yavaş karıştırma süresi ve 120 dakika çökeltim süresinde elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** *Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarımı, Karasu, Kitosan, Zeytinyağı Endüstrisi*

### ABSTRACT

Olive oil production is one of the most important agricultural activities and is economically important for many Mediterranean countries. Olive oil mill wastewater (OMW) is an important liquid waste resulting from the numerous processes that occur during the olive oil production stages. OMW disposal is a serious environmental problem in the Mediterranean region, especially with its high organic matter, suspended solids, phenolic compound content and acidic pH value. In this study, chemical pretreatment of OMW by chitosan coagulation was investigated. The effect of chitosan coagulation on Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Solid (TS) removal efficiencies were determined by Box-Behnken statistical experiment design. This method has been used to investigate the effects of three independent variables (chitosan concentration, slow mixing and precipitation time) on the response functions (COD and TS removal efficiencies) and to determine optimum conditions that maximize COD and TS removal efficiencies. Within the scope of the study, the Design expert program was used,

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişimi: [ezgi.oktav@deu.edu.tr](mailto:ezgi.oktav@deu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-9513-3524>)  
Çevre Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İzmir, Türkiye

and the correlation coefficient ( $R^2$ ) between the observed and estimated COD and TS removal efficiencies was found to be 0.979 and 0.9585, respectively. As a result of the experimental studies, the conditions in which the highest COD removal efficiency (53%) were obtained were 600 mg/L chitosan concentration, 45 minutes slow mixing time and 60 minutes precipitation time. The highest removal efficiency (73%) for TS removal was obtained at a chitosan concentration of 600 mg/L, a slow mixing time of 45 minutes and a precipitation time of 120 minutes.

**Keywords- Box-Behnken Statistical Experiment Design, Olive Mill Wastewater, Chitosan, Olive Oil Industry**

## I. GİRİŞ

Zeytinyağı üretimi sırasında ana ürün olan zeytinyağı dışında sıvı atık olarak karasu ve katı atık olarak da pirina açığa çıkmaktadır. Zeytinyağı değerli bir ürün olmasına rağmen, üretim sırasında yüksek miktarlarda oluşan karasu, Akdeniz ülkelerindeki en önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır. Karasuyun kimyasal bileşimi, zeytin tipi, ağaç yaşı, yetiştirme biçimi, zeytin olgunluk seviyesi, coğrafi ve iklim koşulları, uygulanan yağ çıkarma işleminin türü, böcek ilacı ve gübre kullanımı gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde değişir [1]. Karasu koyu kahverengi renk, karakteristik hoş olmayan koku, düşük pH, yüksek askıda katı madde içeriği, yüksek bulanıklık ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir [2]. Genellikle biyolojik olarak bozunmaya dirençli fenolik bileşikler, polisakkaritler, şekerler, proteinler, lipitler, taninler, pektin ve organik asitler içerir. Bu maddeler çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Bu etkiler kötü kokular, su yaşamına yönelik tehditler, toprak doygunluğu, toprak kalitesindeki değişiklikler, doğal sularda renk değişimi, yüzey sularının ötrofikasyonu, yüzeysel ve yeraltı sularında kirlilik ve toksisite olarak sıralanabilir [3].

Karasuyun arıtımı amacıyla uygun ve etkili bir arıtma yöntemi oluşturmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden sıklıkla kullanılanı toprak üzerinde doğrudan uygulama veya lagünlerde buharlaşmadır. Biyolojik arıtma yöntemlerinde aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma yöntemleri ile kompostlama denenmiştir [4]. İleri oksidasyon yöntemleri arasında Fenton reaksiyonu, foto-Fenton reaksiyonu ve ozonlama karasuyun arıtımı için kullanılan diğer arıtma yöntemleridir [5,6]. Ayrıca membran filtrasyonu, koagülasyon/flokülasyon ve elektro koagülasyon gibi fiziko-kimyasal arıtma yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır [7].

Karasuyun kimyasal olarak arıtımının araştırıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur. Alüminyum sülfat ve ferrik klorür, nişasta, kitosan ve kireç gibi farklı koagülantlar veya bunların kombinasyonlarının kullanıldığı bir çalışmada elde edilen maksimum KOİ giderme verimi % 65.5'tir [8]. Başka bir çalışmada karasuyun katyonik ve anyonik polielektrolitler, kireç ve  $FeCl_3$  ile koagülasyon ve flokülasyonunu incelemiş, katı-sıvı ayrımı sağlamak için minimum pıhtılaştırıcı dozajın 2.5-3 g/L olduğu bulunmuştur. Bu dozda % 40 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve % 45 Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) giderme verimi elde edilmiştir [9]. Karasuyun arıtımında  $FeSO_4$  ve Fenton prosesinin kullanıldığı bir çalışmada ardışık koagülasyon ve Fenton işlemiyle % 65.5 gibi yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir [10]. Karasuyun arıtımı için yapılan bir diğer çalışmada, doğal organik bir koagülant olan kitosan ile koagülasyon ve ardından fotokataliz (PC), Fenton (F) veya foto-Fenton (PF) gibi ileri oksidasyon işlemleri uygulanmış ve karasuyun geri kazanılmasını ele almıştır. Bu çalışmada 400 mg/L kitosan dozunda ve 4.3 pH değerinde % 88 katı madde giderimi elde edilmiştir [11].

Kitosan doğal bir koagülanttir. Biyolojik olarak bozunabilmesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, antibakteriyel özelliklere sahip olması, tehlikeli olmayan bir koagülant olması nedeniyle, biyoteknoloji, biyotıp, mikrobiyoloji ve eczacılık gibi alanlarda kullanılmaktadır. Organik maddelerin ve patojenlerin, askıda katı maddelerin, bulanıklığın, KOİ ve BOİ'nin gideriminde bir bakterisit ve koagülant olarak görev almaktadır [12].

Bu çalışmada kitosan, zeytinyağı üretimi atık suyundan KOİ ve TKM giderimi amacıyla koagülant olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, değişik kitosan konsantrasyonlarında hızlı karıştırma (koagülasyon), yavaş karıştırma (flokülasyon) ve çökeltim süreçlerinden oluşan jar testi deneyleri yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılmış, kitosan konsantrasyonu, yavaş karıştırma ve çökeltim sürelerinin KOİ giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

## II. MATERYAL VE METOT

### A. Karasu Numunesi

Deneyler sırasında kullanılan karasu numunesi İzmir ilinde bulunan ve 3-fazlı üretim yapan bir zeytinyağı üretim tesisinden alınmıştır. Numuneler karanlık ortamda 4°C’de muhafaza edilmiştir. Ham karasu numunesine ait kirlilik karakteristikleri Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Ham karasu numunesinin karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	5.7
KOİ	mg/L	92000
TOK	mg/L	32500
TKM	mg/L	33200
Yağ-Gres	mg/L	10940

### B Jar Testi Deneyleri

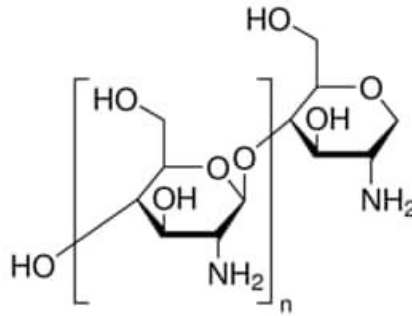
Deneyisel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli jar testi sistemi, VelpScientifica firmasından F105A0109 koduyla JLT 6 modeli olarak temin edilmiştir. Jar testi düzeneği Şekil 1’de gösterilmektedir. Önceden belirlenen dozlarda kitosan hassas terazide tartılarak 500 ml’lik beherlere alınmış ve üzerlerine ham karasu numunesi eklenmiştir. Önce 200 rpm karıştırma hızında 3 dakika hızlı karıştırma, sonra 40 rpm karıştırma hızında farklı sürelerde yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işlemi bitince numuneler farklı sürelerde çökeltme işlemine tabi tutulmuştur. Çökeltme işlemi sonunda beherlerin üst kısmından pipet yardımı ile örnekler alınarak Standart Medodlara göre [13]. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Katı Madde (TKM) deneyleri yapılmıştır.



Şekil 1. Jar testi deney düzeneği

### C. Kitosan

Kitosan bol miktarda bulunan ve yenilenebilir bir kaynaktır. Biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik değildir. Bu nedenle en çok tercih edilen katyonik doğal organik polimerdir [14]. Deneyisel çalışmalarda kullanılan kitosan yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Sigma-Aldrich firmasından 419419 ürün koduyla elde edilmiş, genel kimyasal yapısı Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Kitosanın genel kimyasal yapısı [14]

#### D. Box-Behnken Deneysel Tasarım Metodu

Değişkenlerin objektif veya yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla deneysel tasarım yapılırken, klasik yaklaşım olarak bir kerede bir değişken değiştirilmektedir. Ancak bu yaklaşım, özellikle çok değişkenli sistemler için zaman alıcı olmaktadır. Deneylerin istatistiksel tasarımı ise, gerçekleştirilecek deney sayısını azaltır, değişkenler arasındaki etkileşimleri dikkate alır ve çok değişkenli sistemlerde çalışma parametrelerinin optimizasyonu için kullanılabilir. Box-Behnken tasarımı olarak bilinen modifiye edilmiş merkezi kompozit deneysel tasarım, az sayıda çalışma yaparak yanıt fonksiyonunun hesaplanmasını sağlar. Örneğin, üç parametrelili bir deneysel tasarım için 15 çalışma yapmak yeterli olmaktadır. Ayrıca, incelenen aralıktaki herhangi bir deney noktasında sistem performansı da tahmin edilebilmektedir [15].

Bu çalışmada üç bağımsız değişkenin yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmak ve KOİ giderme verimini en üst düzeye çıkaran koşulları belirlemek için Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler kitosan konsantrasyonu ( $X_1$ ), yavaş karıştırma süresi ( $X_2$ ) ve çöktürme süresidir ( $X_3$ ). Bağımlı değişkenler (veya yanıt fonksiyon) ise KOİ giderme verimi ( $Y_1$ ) ile TKM giderme verimidir ( $Y_2$ ). Her bağımsız değişkenin düşük, orta ve yüksek seviyeleri Tablo 2'de gösterildiği gibi sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak belirlenmiştir. Deney noktalarını belirlemek için ön denemeler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlardan yararlanarak kitosan konsantrasyonu ( $X_1$ ) 100-600 mg/L, yavaş karıştırma süresi ( $X_2$ ) 30-45 dakika, çöktürme süresi ( $X_3$ ) 60-120 dakika aralığında seçilmiştir. Box-Behnken deney tasarımına göre toplamda 15 adet deney yapılmıştır.

Tablo 2. Deney noktalarının belirlenmesi

Bağımsız değişken	Sembolü	Kodlanmış hali		
		-1	0	+1
Kitosan konsantrasyonu, mg/L	$X_1$	100	350	600
Yavaş karıştırma süresi, dakika	$X_2$	30	37.5	45
Çöktürme süresi, dakika	$X_3$	60	90	120

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. Box-Behnken Deneysel Tasarım Metodu Sonuçları

Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin değerleri ile deneysel veriler her deney için Tablo 3'de sunulmaktadır. Merkez noktası (0, 0, 0) üç kez tekrarlanmış ve verilerin tekrarlanabilirliğini gösteren hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım metodu, yanıt fonksiyonu ile bağımsız değişkenler arasında ampirik bir ilişki sunmaktadır. Yanıt fonksiyonu ( $Y$ ) ve bağımsız değişkenler ( $X$ ) arasındaki matematiksel ilişki, aşağıdaki şekilde ikinci dereceden bir polinom denklemi ile tahmin edilebilir:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 \quad (1)$$

Burada  $Y$ : verim,  $b_0$ : sabit,  $b_1, b_2, b_3$ : doğrusal katsayılar,  $b_{12}, b_{13}, b_{23}$ : çapraz ürün katsayıları,  $b_{11}, b_{22}, b_{33}$ : ikinci dereceden katsayılarıdır.

Design Expert 7.0 regresyon programı kullanılarak bağımlı değişken için yanıt fonksiyonunun katsayıları, deneysel sonuçlar ile cevap fonksiyonları arasındaki korelasyon saptanmıştır. KOİ giderme verimi ( $Y_1$ ) ve TKM giderme verimi ( $Y_2$ ) için belirlenmiş katsayıları sahip yanıt fonksiyonları aşağıda eşitlik (2) ve (3)'de verilmiştir.

$$Y_1 = 69.665 + 0.0668 X_1 + 1.10333 X_2 - 0.3075 X_3 + 0.001867 X_1X_2 - 0.0002 X_1X_3 - 0.00556X_2X_3 + 0.000014x_{1^2} + 0.0111x_{2^2} - 0.000417x_{3^2} \quad (2)$$

$$Y_2 = 210.048 + 0.07797 X_1 + 3.51655X_2 + 2.10768 X_3 + 0.002907 X_1X_2 - 0.000356 X_1X_3 - 0.00365X_2X_3 + 0.0000248 x_{1^2} + 0.03399 x_{2^2} - 0.011734 x_{3^2} \quad (3)$$

Yanıt fonksiyonundaki katsayıların işaretleri ve büyüklükleri bağımsız değişkenlerin yanıt fonksiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Eşitlik (2)'ye bakıldığında zaman KOİ giderme veriminin çöktürme süresi ( $X_3$ ) ile azaldığı, kitosan konsantrasyonu ( $X_1$ ) ve yavaş karıştırma süresi ( $X_2$ ) ile ise arttığı görülmektedir. Eşitlik (3)'de ise TKM giderme veriminin bütün bağımsız değişkenler [kitosan konsantrasyonu ( $X_1$ ), yavaş karıştırma süresi ( $X_2$ ), çöktürme süresi ( $X_3$ )] ile arttığı görülmektedir.

**Tablo 3.** Box-Behnken deney tasarımına göre kodlanmış değerler ve cevap değerleri

Deney numarası	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (dakika)	$X_3$ (dakika)	$Y_1$ (%)	$Y_2$ (%)			
1	(-1)	100	(0)	37.5	(+1)	120	48	59
2	(0)	350	(0)	37.5	(0)	90	46	46
3	(-1)	100	(-1)	30	(0)	90	53	46
4	(+1)	600	(0)	37.5	(+1)	120	42	60
5	(-1)	100	(0)	37.5	(-1)	60	48	52
6	(0)	350	(-1)	30	(+1)	120	47	57
7	(0)	350	(0)	37.5	(0)	90	46	46
8	(0)	350	(+1)	45	(-1)	60	48	59
9	(+1)	600	(+1)	45	(0)	90	49	65
10	(-1)	100	(+1)	45	(0)	90	44	44
11	(0)	350	(-1)	30	(-1)	60	47	58
12	(0)	350	(0)	37.5	(0)	90	46	46
13	(+1)	600	(0)	37.5	(-1)	60	48	63
14	(+1)	600	(-1)	30	(0)	90	44	45
15	(0)	350	(+1)	45	(+1)	120	43	61

Yanıt (KOİ ve TKM giderme verimi) için varyans analizi (ANOVA) testleri de yapılmış ve sonuçları Tablo 4 ve 5'de sunulmuştur. Tablolardan görüldüğü gibi, Model F- değeri KOİ giderme verimi için 76.19, TKM giderme verimi için ise 12.82 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler modelin istatistiki açıdan önemli olduğunu göstermektedir. 0.05'den daha küçük Prob>F değerleri belirlenen değişkenlerinin istatistiki açıdan önemli olduğunu göstermektedir. Buna dayanarak KOİ giderme verimi için  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_1^2$  ve  $X_2^2$  terimlerinin önemli model terimleri olduğu söylenebilir. TKM giderme verimi için ise önemli model terimleri ise  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_1X_2$  ve  $X_3^2$ 'dir. KOİ giderimi için model  $R^2$  değeri 0.9928 olarak elde edilmiştir. Tahmini ve hesaplanmış  $R^2$  değerleri ise 0.8842 ve 0.9797 olarak hesaplanmış olup bu iki değer birbiri ile istatistiki açıdan yeterince uyumludur. Aynı uyum 0.8837 ve 0.9585 tahmini ve hesaplanmış  $R^2$ 'ler ile TKM giderimi için de geçerlidir. Elde edilen 3 boyutlu model grafiğinin uygunluk hassasiyeti (adeq. Prec.) değerinin 4'ten büyük olması gerekmektedir. Yapılan veri analizi neticesinde bu değer KOİ giderimi için 33.994, TKM giderimi için ise 10.256 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle tasarım alanı, sonuçların 3 boyutlu grafiksel gösterimi için uygundur.

Tablo 4. KOİ giderimi için varyans analizi (ANOVA)

Terimler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	102.85	9	11.43	76.19	< 0.0001
X <sub>1</sub>	12.50	1	12.50	83.33	0.0003
X <sub>2</sub>	6.13	1	6.13	40.83	0.0014
X <sub>3</sub>	15.13	1	15.13	100.83	0.0002
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	49.00	1	49.00	326.67	< 0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	9.00	1	9.00	60.00	< 0.0006
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	6.25	1	6.25	41.67	0.0013
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2.83	1	2.83	18.85	0.0074
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1.44	1	1.44	9.62	0.0268
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.52	1	0.52	3.46	0.1219
Residual	0.75	5	0.15		
Cor Toplam	103.60	14			

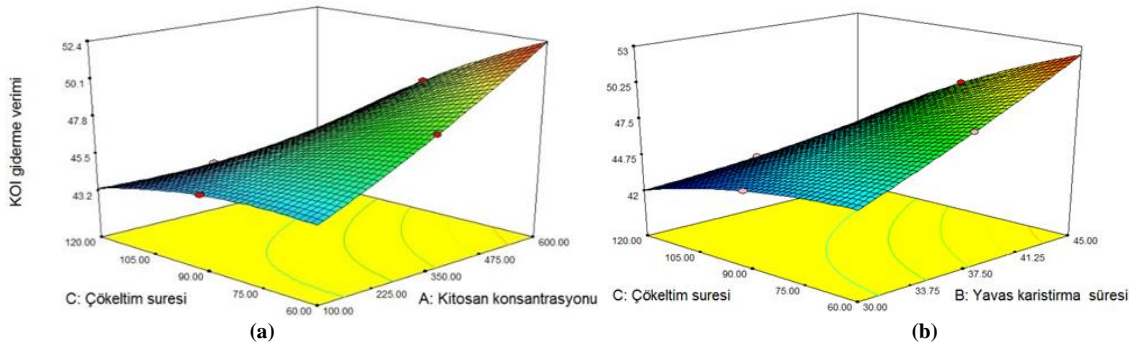
Tablo 5. TKM giderimi için varyans analizi (ANOVA)

Terimler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	768.77	9	85.42	12.82	0.0059
X <sub>1</sub>	134.28	1	134.28	20.15	0.0065
X <sub>2</sub>	64.57	1	64.57	9.69	0.0265
X <sub>3</sub>	2.04	1	2.04	0.31	0.6038
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	118.83	1	118.83	17.84	0.0083
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	28.47	1	28.47	4.27	0.0936
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2.70	1	2.70	0.41	0.5522
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	8.88	1	8.88	1.33	0.3006
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	13.50	1	13.50	2.03	0.2169
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	411.76	1	411.76	61.80	0.0005
Residual	33.31	3	11.10		
Cor Toplam	802.08	14			

### B. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderme Verimi

Yapılan deneysel çalışmalarda farklı dozlarda kitosan tartılarak 500 ml beherlere alınmış, üzerlerine ham karasu numunesi eklenmiştir. Önce 3 dakika hızlı karıştırma, sonra belirli sürelerde yavaş karıştırma ve son olarak da önceden belirlenmiş sürelerde çökeltim işlemi uygulanmıştır. Üst sudan numune alınmış, öncelikle KOİ analizi yapılarak KOİ giderme verimindeki değişiklikler incelenmiştir.

KOİ giderme veriminin kitosan konsantrasyonu ve çökeltim süresi ile değişimi Şekil 3 (a)'da görülmektedir. Yavaş karıştırma süresi 45 dakikada sabit tutulmuştur. Kitosan konsantrasyonundaki artış verimi de arttırmaktadır. Atıksuya eklenen biyolojik katyonik polimerin dozu arttıkça daha fazla katı ve organik madde çökeltilecek KOİ konsantrasyonu azalmış, dolayısıyla verim artmıştır. 100 mg/L kitosan konsantrasyonunda elde edilen KOİ giderme verimi %44 iken, 600 mg/L kitosanda verim %53'e çıkmıştır. Çökeltim süresindeki artış ise verim üzerinde çok etkili olmamıştır. Sürenin 60 dakikadan 120 dakika çıkması verimde % 1'lik bir azalmaya neden olmuştur. Dolayısıyla en yüksek KOİ giderme verimi 600 mg/L kitosan konsantrasyonunda ve 60 dakikalık çökeltim süresinde elde edilmiştir.



Şekil 3. KOİ giderme veriminin kitosan konsantrasyonu, yavaş karıştırma süresi ve çökeltim süresi ile değişimi

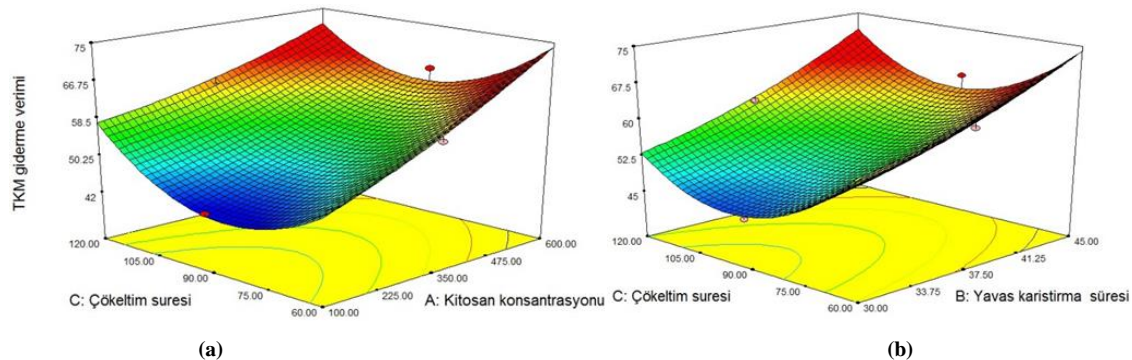
KOİ giderme veriminin yavaş karıştırma ve çökeltim süreleri ile değişimi ise Şekil 3 (b)'de verilmiştir. Kitosan konsantrasyonu en yüksek verimin elde edildiği konsantrasyon olan 600 mg/L'de sabit tutulmuştur. Yavaş karıştırma süresi arttıkça daha fazla yumak oluşumu gerçekleşmiş ve dolayısıyla daha fazla katı madde ile organik maddenin giderimi sağlanmıştır. 30 dakikalık yavaş karıştırma süresinde elde edilen KOİ giderme verimi % 42 iken bu sürenin 45 dakikaya çıkmasıyla verim de % 53'e çıkmıştır. Çökeltim süresindeki değişim ise, Şekil 3'deki grafikte benzer olarak, KOİ giderme verimini çok fazla değiştirmemiştir.

### C. Toplam Katı Madde (TKM) Giderme Verimi

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında, jar testi sonrası beherlerin üst suyundan alınan numunelerde TKM analizi yapılarak TKM giderme verimleri belirlenmiştir.

TKM giderme veriminin kitosan konsantrasyonu ve çökeltim süresi ile değişimi Şekil 4 (a)'da görülmektedir. KOİ giderme veriminde olduğu gibi deneysel çalışmaların bu aşamasında da yavaş karıştırma süresi 45 dakikada sabit tutulmuştur. Çökeltim süresinde 60 - 100 dakika aralığındaki artış verim üzerinde çok fazla etkili olmamıştır. Verim yaklaşık % 42 - 44'tür. Süre 120 dakikaya çıktığında ise verim % 58'e yükselmiştir. Kitosan konsantrasyonundaki artış da TKM giderme verimini arttırmaktadır. Karasuya eklenen kitosanın dozu arttıkça daha fazla katı madde çökelmiş ve bunun sonucu olarak TKM giderme verimi artmıştır. 100 mg/L kitosan konsantrasyonunda elde edilen TKM giderme verimi %42 iken, 600 mg/L kitosan konsantrasyonunda verim %65'e yükselmiştir. Bu çalışma sonucunda en yüksek TKM giderme verimi 600 mg/L kitosan konsantrasyonunda ve 120 dakika çökeltim süresinde elde edilmiştir.

TKM gideriminin, 600 mg/L sabit kitosan konsantrasyonunda, yavaş karıştırma ve çökeltim süreleriyle değişimi Şekil 4 (b)'de görülmektedir. 120 dakikalık çökeltim süresinde yavaş karıştırma süresi 30 dakika iken verim % 52.5'dir. Süre 45 dakikaya çıktığında verim de % 73'e yükselmektedir. Bu da elde edilen en yüksek TKM giderme verimidir.



Şekil 4. TKM giderme veriminin kitosan konsantrasyonu, yavaş karıştırma süresi ve çökeltim süresi ile değişimi

## IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sırasında sıvı atık olarak açığa çıkan karasudan koagülasyon-flokülasyon işlemi ile KOİ ve TKM giderimi amacıyla kitosanın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım metodunun kitosan koagülasyonu ile KOİ ve TKM giderimi için istatistiksel olarak güvenilir

sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Yapılan varyans analizi sonunda KOİ giderme verimi için tahmini ve hesaplanmış  $R^2$  değerleri sırasıyla 0.8842 ve 0.9797, TKM giderimi için ise 0.8837 ve 0.9585 olarak bulunmuştur. Yanıt fonksiyonundan elde edilen tahminler, kullanılan metodolojinin güvenilirliğini gösteren deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Bu da kullanılan yöntemin istatistiki açıdan uygun olduğunu göstermektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda KOİ giderme veriminin artan kitosan konsantrasyonu ve yavaş karıştırma süresi ile arttığı, çöktürme süresindeki artışın ise verim üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. En yüksek KOİ giderme veriminin (%53) elde edildiği koşullar 600 mg/L kitosan konsantrasyonu, 45 dakika yavaş karıştırma süresi ve 60 dakika çöktürme süresidir. TKM giderimi için en yüksek giderme veriminin elde edildiği koşullar ise, 600 mg/L kitosan konsantrasyonu, 45 dakika yavaş karıştırma süresi ve 120 dakika çöktürme süresidir. Bu durumda elde edilen TKM giderme verimi %73 olarak bulunmuştur.

#### KAYNAKLAR

- [1] Yay A. S. E., Oral H. V., Onay T. T., & Yenigün O. (2012). A Study on Olive Oil Mill Wastewater Management in Turkey: A Questionnaire and Experimental Approach. *Resource Conservation Recycling*, 60, 64-71.
- [2] Amor C., Lucas M. S., García J., Dominguez J. R., De Heredia J. B., & Peres J. A. (2015). Combined Treatment of Olive Mill Wastewater by Fenton's Reagent and Anaerobic Biological Process. *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 50, 161-168.
- [3] Ochando-Pulido J.M., & Martínez-Ferez P., (2017). Experimental Design Optimization of Reverse Osmosis Purification of Pretreated Olive Mill Wastewater. *Science of Total Environment*, 587-588, 414-422.
- [4] Paraskeva P., & Diamadopoulos E. (2006). Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485.
- [5] Mantzavinos D., & Kalogerakis N. (2005). Treatment of Olive Mill Effluents: Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes: An Overview. *Environmental International*, 31, 289-295.
- [6] Giannis A., Kalaitzakis M., & Diamadopoulos E. (2007). Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 663-671.
- [7] Iakovides I. C., Pantziaros A. G., Zagklis D. P., & Paraskeva C.A. (2016). Effect of Electrolytes/Polyelectrolytes on the Removal of Solids and Organics from Olive Mill Wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (1), 204-211.
- [8] Pelendridou K., Michailides M. K., Zagklis D. P., Tekerlekopoulou A. G., Paraskeva C. A., & Vayenas D. V. (2014). Treatment of Olive Mill Wastewater using a Coagulation-Flocculation Process either as a Single Step or as Post-Treatment after Aerobic Biological Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 1866-1874.
- [9] Sarika R., Kalogerakis N., & Mantzavinos D. (2005). Treatment of Olive Mill Effluents. Part II. Complete Removal of Solids by Direct Flocculation with Polyelectrolytes. *Environmental International*, 31, 297-304.
- [10] Alver A., Bastürk E., Kılıç A., & Karatas M. (2015). Use of Advance Oxidation Process to Improve the Biodegradability of Olive Oil Mill Effluents. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 319-324.
- [11] Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., & Belgiorno V. (2008). Pretreatment of Olive Mill Wastewater by Chitosan Coagulation and Advanced Oxidation Processes. *Separation and Purification Technology*, 63, 648-653.
- [12] Bergamasco R., Konradt-Moraes L. C., Vieira M. F., Fagundes-Klen M. R., & Vieira A. M. S. (2011). Performance of a Coagulation-Ultrafiltration Hybrid Process for Water Supply Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 166, 483-489.
- [13] Rice E. W., Baird R. B., & Eaton A. D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd Edition)*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [14] Syafalni S., Abustan A., Zakaria S. N. F., Zawawi M. H., & Rahim R. A. (2012). Raw Water Treatment using Bentonite-Chitosan as a Coagulant. *Water Supply*, 12 (4), 480-488.
- [15] Ay F., Catalkaya E. C., & Kargı F. (2009). A statistical Experiment Design Approach for Advanced Oxidation of Direct Red Azo-Dye by Photo-Fenton Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 230-236.