

Box-Behnken deneysel tasarım metodunun boyalı sulardan kitosan koagülasyonu ile renk giderimine uygulanması

Ezgi Oktav Akdemir^{1*} 

^{*1} Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

*Corresponding author : ezgi.oktav@deu.edu.tr
Orcid No: <https://orcid.org/0000-0001-9513-3524>

Received : 19/08/2020
Accepted : 05/02/2021

Özet: Boyalı atıksular önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, atık karides kabuklarından elde edilen bir biyolojik polimer olan kitosanın, sulu çözeltideki reaktif boyadan (C.I. reaktif mavi 221) renk giderimi amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda Box Behnken deneysel tasarım metodu kullanılmış, kitosan konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve koagülasyon-flokülasyon sonrası çökeltme süresinin renk giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kitosan konsantrasyonu 50-200 mg/L, boya konsantrasyonu 50-200 mg/L ve çökeltme süresi 30-120 dakika aralığında seçilmiştir. Yapılan varyans analizi sonunda Model R² değeri 0.9923, tahmini ve hesaplanmış R² değerleri ise 0.8763 ve 0.9784 olarak hesaplanmıştır. Bu da kullanılan yöntemin istatistiki açıdan yeterince uyumlu olduğunu göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 125 mg/L kitosan konsantrasyonu, 50 mg/L boya konsantrasyonu ve 30 dakika çökeltme süresi koşullarında % 67 renk giderme veriminin elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Box-Behnken deneysel tasarım metodu, boya, kitosan, koagülasyon.

Application of Box-Behnken experimental design method to color removal from dyeing wastewaters by chitosan coagulation

Abstract: Dyeing wastewater is among the most important environmental pollutants. In this study, the usability of chitosan, which is a biological polymer obtained from shrimp shells, was used to remove color from reactive dye (C.I. reactive blue 221) in aqueous solution. In experimental studies, Box-Behnken experimental design method was used, and the effects of chitosan concentration, dye concentration and precipitation time after coagulation-flocculation on color removal efficiency were examined. The chitosan concentration was selected between 50-200 mg/L, the dye concentration 50-200 mg/L, and the precipitation time between 30 and 120 minutes. After the analysis of variance, Model R² value was calculated as 0.9923, estimated and calculated R² values were calculated as 0.8763 and 0.9784. This shows that the method used is statistically sufficiently compatible. As a result of experimental studies, it was observed that 67% color removal efficiency was obtained under 125 mg/L chitosan concentration, 50 mg/L dye concentration and 90 minutes precipitation time.

Key Words: Box-Behnken experimental design method, dye, chitosan, coagulation.

1. Giriş

Üretim süreçleri sırasında boya kullanan endüstriler, atıksularında yüksek konsantrasyonlarda boya içeriğine sahiptirler. Tekstil endüstrisi, üretimde kullanılan boyanın % 10-15'inin atıksuya karıştığı endüstrilerden biridir. Bu endüstriden kaynaklanan boyalı atıksular alıcı ortamlarda yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), artan toksisite, biyo-bozunurluğun azalması ve biyotanın büyümesi gibi çeşitli problemlere neden olur. Bu nedenle tekstil endüstrisi

atıksularından boya giderimi gerekmektedir (Mohammed ve ark. 2014, Karthik ve ark. 2014).

Genel olarak boyalı atıksuların arıtımı, ışığa ve oksitleyici maddelere karşı stabil olmaları ve düşük biyo-bozunabilirlikleri nedeniyle güç olmaktadır (Buscio ve ark. 2016). Çoğu tekstil endüstrisi arıtma tesisinde BOİ ve KOİ giderimi için biyolojik arıtma yöntemleri kullanılsa da, genellikle tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeden kaynaklanan renk bu yöntemlerle tamamen giderilemez

(Sadhasivam ve ark. 2005). Bu nedenle, atıksudaki rengi gidermek için biyolojik işlemlere kimyasal arıtım, adsorpsiyon veya ileri oksidasyon gibi bazı yöntemler eklenmelidir.

Pıhtılaşma, yumaklaştırma ve çökeltim süreçlerinden oluşan kimyasal arıtma yöntemlerinin, disperse boya gibi çözünmeyen boyaların renklerinin giderilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Tekstil atıksu arıtımında alum, polialüminyum klorür, demir-II-sülfat (FeSO_4), demir-III-klorür (FeCl_3) ve kireç gibi bilinen geleneksel koagülantlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Robinson ve ark. 2001). Bununla birlikte, bu kimyasalların kullanımı ile oluşan toksik çamurlar suda yaşayan organizmaları ve dolaylı olarak insan sağlığını etkileyebilmektedir (Nayef 2006).

Boyalı suların doğrudan FeCl_3 kullanımı ile arıtımında sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Papic ve ark. (2000), reaktif boya içeren atıksuların koagülasyon-flokülasyon işlemi ile arıtımında koagülant olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanmışlar ve bu işlemle % 99.5 renk giderme verimi elde etmişlerdir. Boyalı suların arıtımı için yapılan bir başka çalışmada, FeCl_3 ile kimyasal koagülasyon ve Fenton oksidasyonu kombinasyonu ile en yaygın kullanılan dispers ve reaktif boya maddelerinin bazılarının renk giderimi incelenmiştir. Fe^{+3} koagülasyonu ile birlikte Fenton oksidasyonunun COD ve boya gideriminde çok etkili olduğu bulunmuş, optimum koşullarda % 90 KOİ ve % 99 renk giderme verimi elde edilmiştir (Kim ve ark. 2004). Yapılan bir başka çalışmada, FeCl_3 'ü yeşil, sarı ve kırmızı gibi üç farklı güneş geçirmez boyanın giderimi için koagülant olarak kullanılmıştır. Optimum FeCl_3 konsantrasyonun 2 g/l olarak bulunduğu bu çalışmada yeşil, sarı ve kırmızı renk boyalar için bulanıklık giderme verimleri sırasıyla % 86.2, % 83.6, % 93.4 iken renk giderme verimleri ise % 82.7, % 61.4 ve % 79.0 olarak bulunmuştur (Tian ve ark. 2013).

Gerçek tekstil atıksuyunun arıtımı için koagülasyon/flokülasyon işlemlerini uygulamanın fizibilitesinin araştırıldığı bir çalışmada koagülant olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda KOİ, TKM ve renk gideriminde en etkili kimyasal olarak FeCl_3 bulunmuştur. FeCl_3 koagülasyonunun optimum deney koşulları; 150 rpm'de 1 dakika hızlı karıştırma, 30 rpm'de 20 dk yavaş karıştırma ve 30 dakika çökeltim süresi olarak belirlenmiştir (Karam ve ark. 2020)

Boyalı suların arıtımında kullanılan bir diğer kimyasal FeSO_4 'dür. Rodrigues ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada pamuk, akrilik ve polyester içeren sentetik boyalı sulardan organik bileşiklerin ve rengin giderimi araştırılmıştır. Koagülant olarak FeSO_4 kullanılmış, her üç madde için farklı giderme verimleri elde edilmiştir. Polyester ve pamuk için optimum FeSO_4 dozu 200 mg/l iken akrilik için bu doz 3000 mg/l olarak bulunmuştur. Optimum kimyasal dozlarında elde edilen maksimum renk giderme verimleri pamuk, akrilik ve polyester için sırasıyla % 91, % 94 ve % 99 iken çözünmüş organik karbon giderme

verimleri ise sırasıyla % 45, %28 ve % 33 olarak bulunmuştur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, çevre dostu koagülantların atıksu arıtımında uygulanabilirliği araştırılmış, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen doğal koagülantlar üzerinde yoğunlaşmıştır. En popüler doğal bazlı koagülantlardan biri karides işleminin bir atık ürünü olarak ortaya çıkan kitosandır. Kitosan genellikle kirletici parçacıklar ile güçlü bir şekilde reaktif olabilecek bir miktar serbest amin ve hidroksil grubu içermektedir (Guibal 2004, Akdemir 2012).

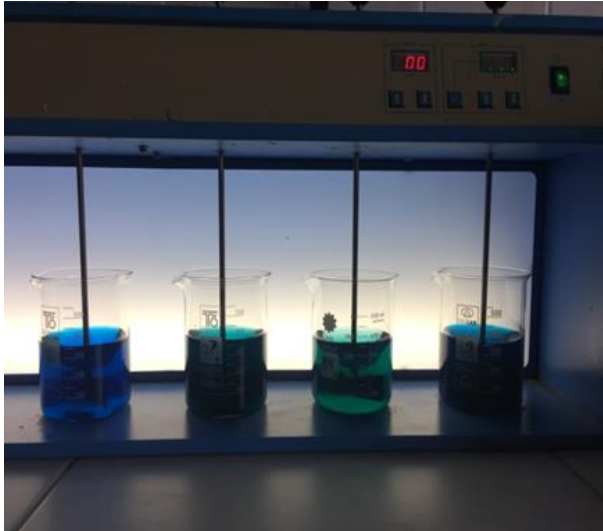
Literatürdeki çalışmalar incelendiği zaman değişik boyaların kitosan ile kimyasal arıtımı araştırılmıştır. Kongo Kırmızı boyasının kitosanla arıtımının incelendiği bir çalışmada optimum doz 25 mg/L olarak bulunmuş, bu durumda elde edilen renk giderme verimli % 75 olmuştur (Patel ve ark. 2012). Bir anyonik boya olan Asit Mavi 92'nin (AB92) kitosan koagülasyonu ile gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ise boya konsantrasyonu 25-100 mg/L, kitosan konsantrasyonu ise 20-150 mg/L aralığında alınmış, düşük boya ve kitosan konsantrasyonlarında %99'a varan renk giderme verimleri elde edilmiştir (Szygula ve ark. 2009). Bui ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada kitosan koagülasyonu ile sulu çözeltideki reaktif kırmızı 24 (Suncion Red P-2B) boyasının başarıyla giderildiğini belirtmişlerdir. Nötr koşullar altında 80 mg/L kitosan dozunda 60 rpm çalkalama hızında 30 dakika sonunda % 99.5 renk ve % 72.7 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Asit kırmızı 95 (AR95) boyasının kitosan koagülasyonu ile gideriminin araştırıldığı bir çalışmada en yüksek renk giderme veriminin (%70) elde edildiği boya konsantrasyonu 50 mg/L, kitosan konsantrasyonu 125 mg/L ve çökeltme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. KOİ giderimi incelendiğinde ise 200 mg/L boya konsantrasyonu, 200 mg/L kitosan konsantrasyonu ve 30 dakika çökeltme süresinde en yüksek KOİ giderme verimi (%60) elde edilmiştir (Akdemir 2018).

Bu çalışma kapsamında, bir deniz ürünü atığı olan kitosanın sulu çözeltilerden C.I. reaktif mavi 221 boyar maddesinin gideriminde koagülant olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Reaktif mavi 221 boyarmaddesinin seçilmesinin nedeni Türk tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir boyar madde olmasıdır. Koagülant olarak seçilen kitosan ise biyolojik bir polimerdir ve uygulanan yöntem sırasında oluşan çamur toksik madde içermemektedir. Deneysel çalışmalarda farklı boyar madde ve 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 kullanılmıştır. Çalışma bu yönüyle literatüre katkı sağlayacaktır. Kitosan konsantrasyonu, boyar madde konsantrasyonu ve çökeltim sürelerinin renk giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Renk giderme verimlerini en iyi hale getiren boya, kitosan konsantrasyonları ile çökeltim süreleri belirlenerek çalışma kapsamında sunulmuştur.

2. Materyal ve Metod

2.1. Jar testi deneyleri

Deneyel 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 boya ve kitosan dozları hassas terazide tartılarak 500 ml'lik beherlere alınmış ve üzerlerine saf su eklenmiştir. Önce 200 rpm karıştırma hızında 3 dakika hızlı karıştırma, sonra 40 rpm karıştırma hızında 45 dakika yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işlemi bitince numuneler farklı sürelerde çökelme işlemine tabi tutulmuştur. Çökelme işlemi sonunda beherlerin üst kısmından pipet yardımı ile örnekler alınarak renk ölçümleri yapılmıştır. Renk ölçümlerinde HACH Lange marka DR 5000 model spektrofotometre kullanılmış ve ölçümler 456 nanometre dalga boyunda yapılmıştır.

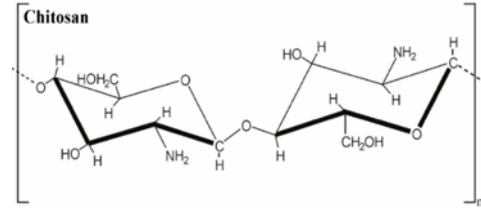


Şekil 1. Jar testi deney düzeneği

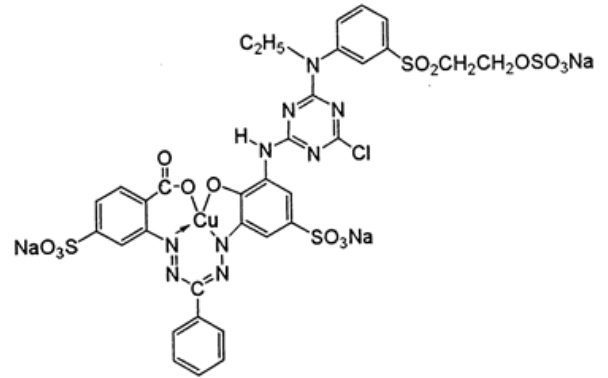
2.2. Kitosan ve boya

Kitosan bol miktarda ve yenilenebilir bir kaynaktır. Biyolojik olarak parçalanabilir, petrol bazlı ve toksik

değildir. Bu nedenle en çok tercih edilen katyonik doğal organik polimerdir (Syafalni ve ark. 2012). Deneyel çalışmalarda kullanılan kitosan yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Sigma-Aldrich firmasından 419419 ürün koduyla elde edilmiş, genel kimyasal yapısı Şekil 2'de verilmiştir. C.I. reaktif mavi 221 boyası ise tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan bir boyadır ve Denizli ili Sarayköy ilçesinde bulunan bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Bu boyanın genel kimyasal yapısı Şekil 3'de verilmektedir.



Şekil 2. Kitosanın genel kimyasal yapısı (Syafalni ve ark. 2012)



Şekil 3. C.I. reaktif mavi 221 boyasının genel kimyasal yapısı

2.3. Box-Behnken deneyel tasarım metodu

Değişkenlerin objektif veya yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla deneyel tasarım yapılırken, klasik yaklaşım olarak bir kerede bir değişken değiştirilmektedir. Ancak bu yaklaşım, özellikle çok değişkenli sistemler için ve ayrıca birden fazla yanıt düşünüldüğünde zaman alıcı bir yöntem 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 deneyel tasarım, az sayıda çalışma yaparak (örneğin, üç parametrelili bir deneyel tasarım için 15 çalışma) yanıt fonksiyonunun hesaplanmasını ve incelenen aralıktaki herhangi bir deney noktasında sistem performansının tahmin edilmesini sağlar (Ay ve ark. 2009).

Bu çalışmada üç bağımsız değişkenin yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmak ve renk giderme verimini en üst düzeye çıkaran koşulları belirlemek için Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılmıştır. Bağımsız

değişkenler kitosan konsantrasyonu (X_1), boya konsantrasyonu (X_2) ve çöktürme süresidir (X_3). Bağımlı değişken (veya yanıt fonksiyon) ise renk giderme verimidir (Y_1). Her bağımsız değişkenin düşük, orta ve yüksek seviyeleri Tablo 1'de gösterildiği gibi sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak belirlenmiştir. Kitosan konsantrasyonu (X_1) 50-200 mg/L, boya konsantrasyonu (X_2) 50-200 mg/L, çöktürme süresi (X_3) 30-120 dakika aralığında seçilmiş ve toplamda 15 adet deney yapılmıştır.

Tablo 1. Deney noktalarının belirlenmesi

Bağımsız değişken	Sembolü	Kodlanmış hali		
		-1	0	+1
Kitosan konsantrasyonu, mg/L	X_1	50	125	200
Boya konsantrasyonu, mg/L	X_2	50	125	200
Çöktürme süresi, dakika	X_3	30	75	120

3. Bulgular ve Tartışma

Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin değerleri ile deneysel veriler her deney için Tablo 2'de sunulmaktadır. Merkez noktası (0, 0, 0) üç kez tekrarlanmış ve verilerin tekrarlanabilirliğini gösteren hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir.

3.1. Box-Behnken deneysel tasarım metodu sonuçları

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. Renk giderme verimi (Y_1) için belirlenmiş katsayılarla sahip yanıt fonksiyonu eşitlik (2)'de verilmiştir.

$$Y_1 = 98.26118 - 0.12286 X_1 - 0.00090971 X_2 + 0.7707 X_3 + 0.000598 X_1 X_2 + 0.0057524 X_1 X_3 - 0.0003064 X_2 X_3 - 0.0024686 x_{1^2} + 0.00055797 x_{2^2} + 0.0005262 x_{3^2} \quad (2)$$

Yanıt fonksiyonundaki katsayıların işaretleri ve büyüklükleri bağımsız değişkenlerin yanıt fonksiyonu

üzerindeki etkisini göstermektedir. Eşitlik (2)'ye bakıldığında zaman renk giderme veriminin çöktürme süresi (X_3) ile arttığı, kitosan (X_1) ve boya konsantrasyonları (X_2) ile ise azaldığı görülmektedir. Boya konsantrasyonu katsayısı diğer katsayılardan 10^3 kat küçük olduğu için verim üzerinde etkisinin çok düşük olduğu söylenebilir.

Yanıt (renk giderme verimi) için varyans analizi (ANOVA) testleri de yapılmış ve sonuçları Tablo 3'de sunulmuştur. Tablo 3'de görüldüğü gibi, Model F- değeri 71.31 olarak hesaplanmıştır. Bu değer modelin istatistiki açıdan önemli olduğunu göstermektedir. 0.05'den daha küçük Prob>F değerleri belirlenen değişkenlerinin istatistiki açıdan önemli olduğunu göstermektedir. Buna dayanarak X_1 , X_3 , $X_1 X_2$, $X_1 X_3$, X_1^2 ve X_2^2 terimlerinin önemli model terimleri olduğu söylenebilir. Model R^2 değeri 0.9923 olarak elde edilmiştir. Tahmini ve hesaplanmış R^2 değerleri ise 0.8763 ve 0.9784 olarak hesaplanmış olup bu iki değer birbiri ile istatistiki açıdan yeterince uyumludur. Elde edilen 3 boyutlu model grafiğinin uygunluk hassasiyeti (adeq. Prec.) değerinin 4'ten büyük olması gerekmektedir. Yapılan veri analizi neticesinde bu değer 31.132 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle tasarım alanı, sonuçların 3 boyutlu grafiksel gösterimi için uygundur.

3.2. Renk giderme verimi

Yapılan deneysel çalışmalarda farklı dozlarda boya ve kitosan tartılarak 500 ml beherlere alınmış, üzerlerine saf su eklenmiştir. Önce 3 dakika hızlı karıştırma, sonra 45 dakika yavaş karıştırma ve son olarak belirli sürelerde çöktürme uygulanmıştır. Üst sudan numune alınmış, renk ölçümü yapılarak renk giderme veriminin değişimi incelenmiş, sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.

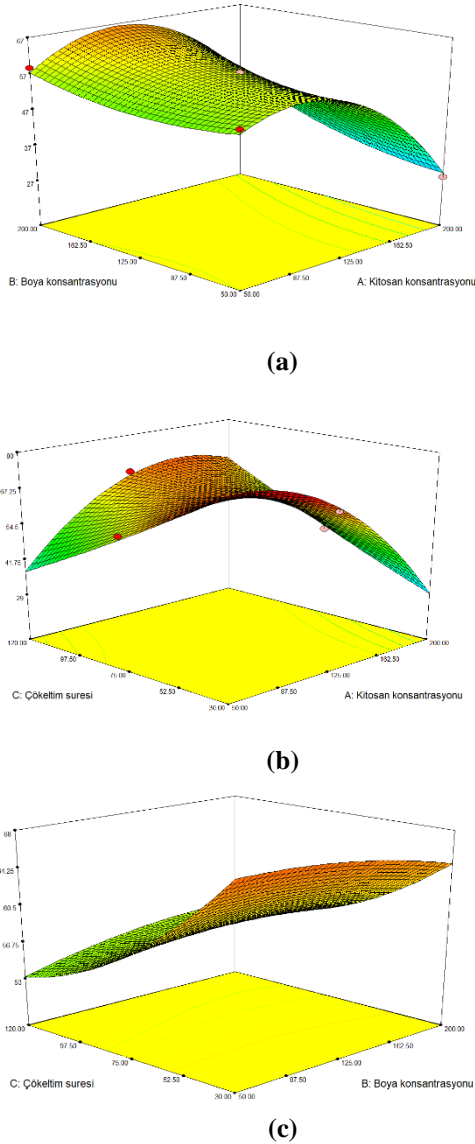
Şekil 4 (a) incelendiğinde, bütün boya konsantrasyonları için renk giderme veriminin belli bir kitosan konsantrasyonuna kadar artarak maksimum değere ulaştığı, daha sonra da sistematik olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum yük nötralizasyon mekanizması tarafından kontrol edilen bir koagülasyon-flokülasyon sisteminin tipik eğrisidir. Düşük kitosan konsantrasyonlarında, kitosanın protonlanmış amin grupları sülfonik gruplar taşıyan anyonik boya tarafından elektrostatik olarak çekilir. Bu reaksiyon sayesinde boyaların anyonik yükleri nötrale edilmiş olur. Protonlanmış amin gruplarının miktarı anyonik yükleri tamamen nötrale ettiğinde, boya giderme verimi maksimuma ulaşır. Bu çalışma için 125 mg/L kitosan dozunda maksimum verim elde edilmiştir. Çözeltiye 125 mg/L'den fazla kitosan eklendiği zaman ise aşırı miktardaki protonlanmış amin grupları çözeltide yeniden stabilize hale gelir ve verimi düşürür (Guibal ve ark. 2004, Akdemir 2012). 200 mg/L sabit boya konsantrasyonu için renk giderme verimleri incelenecek olursa, kitosan konsantrasyonu 50 mg/L iken verim % 57.2'dir. Konsantrasyon 125 mg/L'ye çıktığında verim de %66.6'ya çıkmıştır. 200 mg/L kitosan dozunda elde edilen verim ise % 47.1'dir.

Tablo 2. Box-Behnken deney tasarımına göre kodlanmış değerler ve cevap değerleri

Deney numarası	X ₁ (mg/L)	X ₂ (mg/L)	X ₃ (dakika)	Y ₁ (%)			
1	(-1)	50	(0)	125	(+1)	120	31.2
2	(0)	125	(0)	125	(0)	75	57.5
3	(-1)	50	(-1)	50	(0)	75	55.2
4	(+1)	200	(0)	125	(+1)	120	54.6
5	(-1)	50	(0)	125	(-1)	30	73.6
6	(0)	125	(-1)	50	(+1)	120	58.3
7	(0)	125	(0)	125	(0)	75	57.5
8	(0)	125	(+1)	200	(-1)	30	67.1
9	(+1)	200	(+1)	200	(0)	75	45.0
10	(-1)	50	(+1)	200	(0)	75	58.7
11	(0)	125	(-1)	50	(-1)	30	54.8
12	(0)	125	(0)	125	(0)	75	57.5
13	(+1)	200	(0)	125	(-1)	30	19.2
14	(+1)	200	(-1)	50	(0)	75	28.0
15	(0)	125	(+1)	200	(+1)	120	66.5

Tablo 3. Renk giderimi için varyans analizi (ANOVA)

Terimler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	3208.76	9	356.53	71.31	< 0.0001
X ₁	648.73	1	648.73	129.74	< 0.0001
X ₂	210.59	1	210.59	42.12	0.5548
X ₃	2.00	1	2.00	0.40	0.0013
X ₁ X ₂	45.27	1	45.27	9.05	0.0298
X ₁ X ₃	1507.66	1	1507.66	301.53	< 0.0001
X ₂ X ₃	4.28	1	4.28	0.86	0.3974
X ₁ ²	711.97	1	711.97	142.39	< 0.0001
X ₂ ²	36.37	1	36.37	7.27	0.0429
X ₃ ²	4.18	1	4.18	0.84	0.4023
Residual	25.00	5	5.00		
Cor Toplam	3233.76	14			



Şekil 4. Renk giderme veriminin boya konsantrasyonu, kitosan konsantrasyonu ve çöktürme süresi ile değişimi **a)** çöktürme süresi: 75 dakika **b)** boya konsantrasyonu: 200 mg/L **c)** kitosan konsantrasyonu: 125 mg/L.

200 mg/L boya konsantrasyonu için renk giderme veriminin çöktürme süresi ve kitosan konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4 (b)'de görülmektedir. Bu boya konsantrasyonu için renk giderme verimi 30 dakikalık çöktürme süresinde maksimum seviyededir. Sürenin artmasıyla birlikte verimde azalmalar gözlenmiştir. 30 dakikadan itibaren oluşan floklar yeniden stabilize hale geldiği için kitosan ile boya daha az etkileşime girmektedir. Dolayısıyla renk giderme verimi de düşmektedir (Bui ve ark. 2016). 30 dakikalık çöktürme süresinde renk giderme verimi % 67 iken süre 120 dakikaya çıkarıldığında verim % 40'a düşmüştür. Renk giderme veriminin boya konsantrasyonu ile değişimi incelendiği zaman ise, boya konsantrasyonunun verim üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 4 (a) ve (c)). 125 mg/L kitosan konsantrasyonu ve 30 dakika çöktürme süresi için 50

mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonlarında % 67 renk giderme verimi elde edilmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, C.I. reaktif mavi 221 boyasını içeren sentetik sudan koagülasyon-flokülasyon işlemi ile renk giderimi amacıyla kitosanın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım metodunun kitosan koagülasyonu ile renk giderimi için istatistiksel olarak güvenilir sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Yapılan varyans analizi sonunda Model R^2 değeri 0.9923, tahmini ve hesaplanmış R^2 değerleri ise 0.8763 ve 0.9784 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 renk giderme veriminin artan kitosan konsantrasyonu ile arttığı, 125 mg/L'nin üzerindeki kitosan konsantrasyonunda ise verimin azalmaya başladığı gözlenmiştir. Boya konsantrasyonundaki değişiklik verimi çok fazla etkilememektedir. Çöktürme süresindeki artış ise renk giderme veriminde azalmaya neden olmaktadır. Sonuç olarak en yüksek renk giderme veriminin (% 67) elde edildiği koşullar 50 mg/L boya konsantrasyonu, 125 mg/L kitosan konsantrasyonu ve 30 dakika çöktürme süresidir.

Kaynaklar

- Akdemir EO. 2012. A statistical experiment design approach for decolorization of textile dyestuff by coagulation with chitosan. *Fres Environ Bul.* 21 (6): 1461-1467
- Akdemir EO. 2018. Boyalı suların çitosan koagülasyonu ile arıtımında box-wilson istatistiksel tasarım yönteminin kullanılması. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Müh. Der.* 20 (59): 612-627
- Ay F, Catalkaya EC, Kargı F. 2009. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of direct red azo-dye by photo-fenton treatment. *J Hazard Mat.* 162: 230-236
- Bui HM, Duong HTG, Nguyen CD. 2016. Applying an artificial neural network to predict coagulation capacity of reactive dyeing wastewater by chitosan. *Polish J Environ Stud.* 25 (2): 545-555
- Buscio V, Crespi M, Gutierrez-Bouzan C. 2016. Application of pvdf ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater. *Des Water Treat* 57: 8090-8096
- Guibal E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan based sorbents: A review. *Sep Purif Technol.* 38: 43-74
- Karam A, Bakhroum ES; Zaher K. 2020. Coagulation/flocculation process for textile mill effluent treatment: experimental and numerical perspectives. *Int J Sust Eng.* (in press)
- Karthik V, Saravanan K, Bharathi P, Dharanya V, Meiaraj C. 2014. An overview of treatments for the removal of textile dyes. *J Chem Pharma Sci.* 7 (4): 1215-1220

- Kim TH, Park C, Yang J, Kim S. 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J Hazard Mat.* 112: 95-102
- Mohammed MA, Shitu A, Ibrahim A. 2014. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: A review. *Res J Chem. Sci.* 4 (1): 91– 102
- Nayef ZAM. 2006. Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Ecotox Environ Safety.* 65 (1): 74-83
- Papic S, Koprivanac N, Bozic AL. 2000. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant. *Color Technol.* 116: 352-360
- Patel H, Vashi RT. 2012. Removal of congo red dye from its aqueous solution using natural coagulants. *J Saudi Chem Soci.* 16: 131–136
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.* 77: 247–255
- Rodrigues CSD, Madeira LM, Boaventura RAR. 2013. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environ Technol* 34(6): 719-729
- Sadhasivam S, Saritha E, Savitha S, Swaminathan K. 2005. Comparison of the efficiency of live and autoclaved mycelium of *Trichoderma harzianum* on the removal of trypan blue. *Bull Environ Contam Toxicol.* 75 (5): 1046-1053
- Syafalni S, Abustan A, Zakaria SNF, Zawawi MH, Rahim RA. 2012. Raw water treatment using bentonite-chitosan as a coagulant. *Water Sup.* 12 (4): 480–488
- Szygula A, Guibal E, Palacin M, Ruiz M, Sastre AM. 2009. Removal of an anionic dye (acid blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *J Environ Manag.* 90 (10): 2979-2986
- Tian YP, Wang B. 2013. Experimental study of optimal coagulation effect on three kinds of direct sun-proof dyes by FeCl₃. *Adv Mat Res.* 690: 1504-1510