



# Box Behnken istatistiksel deney tasarımının peyniraltı sularının mikrofiltrasyon ile ön arıtımında uygulaması

## Application of Box Behnken statistical experimental design to the pretreatment of cheese whey by microfiltration

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

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

### Öz

Bu çalışmada, peynir üretimi sırasında açığa çıkan peyniraltı suyunun mikrofiltrasyon prosesiyle ön arıtımı incelenmiştir. Mikrofiltrasyon verimini arttırmak için biyolojik olarak parçalanabilen, çevre dostu bir polimer olan kitosan kullanılmıştır. Membran çalışmalarında kitosan konsantrasyonu, membran basıncı, mikrofiltrasyon süresi gibi önemli işletme parametrelerinin süzüntü akışı ve KOİ giderme verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminden yararlanılmıştır. Yapılan varyans analizi sonunda tahmini ve hesaplanmış korelasyon katsayıları sırasıyla, süzüntü akışı için 0.9981 ve 0.9805, KOİ giderme verimi için 0.9974 ve 0.9953 olarak bulunmuştur. Çalışmada kullanılan Box-Behnken istatistiksel deney tasarım metodunun, peyniraltı suyunun mikrofiltrasyonunda akı ve KOİ giderimi için istatistiksel olarak güvenilir sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 22.8 l/m<sup>2</sup>.sa'lık maksimum akı değerine 5 mg/l kitosan, 2 bar basınç ve 30 dakika mikrofiltrasyon süresinde ulaşılmıştır. Diğer taraftan, maksimum Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderme verimi (%67.5) ise 15 mg/l kitosan konsantrasyonu, 1 bar basınç, 30 dakika mikrofiltrasyon süresinde elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Peyniraltı suyu, Kitosan, Mikrofiltrasyon, Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi

### 1 Giriş

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuları, doğal su ortamlarının önemli ölçüde kirlenmesine neden olan kirletici kaynakları arasında yer almaktadır [1]. Peyniraltı suyu, süt ürünleri endüstrisinde peynir yapımı sırasında oluşan, süt kazeinin çökmesi ve uzaklaştırılmasından kaynaklanan yeşil-sarımsı bir sıvıdır. Yüksek organik yükü sahiptir ve büyük hacimlerde üretilmektedir. Bu nedenle süt endüstrisi atık suyu en önemli kirletici olarak kabul edilir [2].

Peyniraltı suyunun temel fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, Biyolojik Oksijen İhtiyacı 27-60 g/l, Kimyasal Oksijen İhtiyacı ise 50-102 g/l aralığında değişmektedir. Askıda Katı Madde konsantrasyonları 1.3–

### Abstract

In this study, pre-treatment of cheese whey effluent released during cheese production by microfiltration process was investigated. Chitosan, a biodegradable, environmentally friendly polymer, was used to increase the microfiltration efficiency. The Box-Behnken statistical experiment design method was applied to investigate the effects of important operating parameters; chitosan concentration, membrane pressure, microfiltration time on permeate flux and COD removal efficiency in membrane studies. As a result of the analysis of variance, the predicted and calculated correlation coefficients were found to be 0.9981 and 0.9805 for the permeate flux, and 0.9974 and 0.9953 for the COD removal efficiency, respectively. With the Box-Behnken statistical experiment design method used in the study, it has been proven that it gives statistically reliable results for permeate flux and COD removal in cheese whey effluent microfiltration. As a result of the studies, the maximum flux value of 22.8 l/m<sup>2</sup>.h was achieved at 5 mg/l chitosan concentration, 2 bar pressure and 30 minutes microfiltration time. Maximum Chemical Oxygen Demand (COD) removal efficiency (67.5%) was obtained at 15 mg/l chitosan concentration, 1 bar pressure, 30 minutes microfiltration time.

**Keywords:** Cheese whey effluent, Chitosan, Microfiltration, Box-Behnken statistical experiment design method

22.0 g/l aralığındadır. Ayrıca, düşük pH değerlerine sahiptir [3].

Peyniraltı suyu üretimi en sık karşılaşılan endüstriyel faaliyetlerden biridir. Yüksek kirletici içeriğine sahip olduğu için önemli çevre sorunlarından biri sayılmaktadır. Peyniraltı suyu yeniden değerlendirilmek istenirse, ultrafiltrasyon prosesiyle protein ve laktoz kazanımı sağlanabilir, sprey kurutma ile tozlaştırılarak kullanılabilir. Direkt olarak hayvan besisi maddesi olarak kullanılması da mümkündür [4]. Ancak, peynir üretimi genellikle orta ve küçük ölçekli yerel tesislerde yapılmaktadır. Yerel üreticilerin ekonomik ve sağlık sebeplerinden dolayı peynir üretimi yapılan tesislerde peyniraltı suyunun değerlendirilmesi çok da mümkün olmamaktadır [5]. Bu nedenle peyniraltı suyu, arıtılması gereken bir atıksu çeşidi olarak ortaya çıkmaktadır.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ezgi.oktav@deu.edu.tr (E. Oktav Akdemir)  
Geliş / Received: 06.04.2023 Kabul / Accepted: 01.09.2023 Yayımlanma / Published: 15.10.2023  
doi: 10.28948/ngumuh.1278364

Süt endüstrisi atıksularını arıtmak için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Peyniraltı suyu gibi tesis içi süt ürünleri atıksu arıtımında mekanik ve fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, ters ozmoz, membran filtrasyonu), biyolojik yöntemler (aerobik ve anaerobik) kullanılmaktadır. Bunların arasında koagülasyon/flokülasyon, süt ürünleri atıksularındaki çözülmüş organik bileşiklerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılan arıtma teknolojisidir [6].

Membran prosesleri, su arıtımı ve endüstriyel atıksu arıtımı için diğer uygulamalar içinde en etkili tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir. Yüksek verimlilik ve üretim kolaylığı gibi nedenler bu teknolojiyi su arıtmanın önemli bir bileşeni haline getirmiştir. Ayrıca bu teknoloji, gıda, süt ürünleri ve ilaç endüstrilerinde laktoz ve protein gibi önemli maddelerin geri kazanılması için uygulanabilir. Membran prosesler yüksek oranda tehlikeli maddeyi sudan uzaklaştırarak çevre kirliliği sorunlarını da çözebilir [7].

Peyniraltı suyunun membran prosesleri ile arıtılması amaçlanıyorsa en büyük sorun, membranın geçirgenlik etkinliğini büyük ölçüde azaltan ve aynı zamanda seçiciliğini değiştiren membran kirlenmesidir. Kirlenmeyi kontrol etmek, membranların üretkenliğini ve ömrünü iyileştirmek için membran uygulamasından önce kimyasal arıtım uygulanabilmektedir [8]. Demir klorür ve alüm gibi geleneksel kimyasallar, arıtım sonrasında oluşan çamurda yüksek oranda metal içeriğine neden olur [9]. Bu nedenle daha çevreci koagülantların kullanımı ön plana çıkmıştır. Karboksi Metil Selüloz (CMC) bu koagülantlardan biridir. pH=4 gibi asidik pH'larda çalışmaktadır. Süt endüstrisi atıksularının arıtılması için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yaygın olarak kullanılır [10]. Bazı araştırmacılar, peyniraltı suyunun ön arıtımı olarak CMC ile koagülasyona alternatif olarak biyolojik katyonik bir polimer olan kitosanın kullanılabilirliğini araştırmışlardır [11]. Bir çalışmada farklı pH değerlerinde (4.5-5.25) süt endüstrisi atık sularının koagülasyon yoluyla arıtılması için kitosan kullanılmış, pH=5.25'te %60 fosfat, %60 Kimyasal Oksijen İhtiyacı ve %90 Askıda Katı Madde giderme verimi elde edilmiştir [12]. Kitosan, 5.25'e kadar yüksek pH aralıklarında bile verimli bir şekilde işlev görebilirken, CMC gibi diğer kimyasal polimerler yalnızca 4.5'in altındaki pH'larda verimli olmaktadır. Kitosan kullanımında pH ayarlaması için başka bir kimyasal kullanımına gerek kalmamaktadır. Ayrıca oluşacak çamurdan protein geri kazanımı da amaçlanıyorsa kitosan bu amaçla kullanıma uygundur [13]. Bir çalışmada süt ürünleri atıksuyunda kitosan koagülasyonu sonrası çözülmüş hava flotasyonunu uygulanmış bulanıklık, KOİ ve UV<sub>254</sub>'ün giderilmesini sağlamıştır. Kirleticilerin giderimi için pH 5'de 73.34 mg/l'lik bir kitosan dozunun optimum olduğu bulunmuştur. Bu koşullarda KOİ, bulanıklık ve UV<sub>254</sub> giderimleri sırasıyla %77.5, %97.6 ve %88.8 olmuştur [14].

Süt endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımının incelendiği bir çalışmada, demir klorür ile koagülasyon ve sonrasında membran ayırma prosesleri uygulanmıştır. 0.7 g/l dozunda demir klorür ilavesi ile yapılan koagülasyonda %40.8 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Koagülasyon sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi

ile verim %47.5'e yükselmiştir [15]. Bir başka çalışmada ise peyniraltı suyuna önce kitosan ile koagülasyon uygulanmış, koagülasyon sonrası peyniraltı suyu mikrofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Çalışmada farklı kitosan konsantrasyonu, membran basıncı ve işletme zamanlarında deneyler yapılmıştır. 15 mg/l kitosan konsantrasyonu ve 1 bar basınçta %68.1 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [16].

Bu çalışmanın temel amacı, peyniraltı suyunun mikrofiltrasyon işlemi ile ön arıtımdır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak koagülasyon işlemi mikrofiltrasyon öncesinde ayrı olarak uygulanmamış, membran besleme tankındaki ham atıksuya farklı konsantrasyonlarda kitosan eklendikten sonra mikrofiltrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu da çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında, peyniraltı suyuna eklenen kitosan konsantrasyonu, sistem basıncı ve mikrofiltrasyon süresi gibi önemli işletme parametrelerinin süzünü akısı ve KOİ giderme verimine etkilerini araştırmak ve optimizasyon yapmak için istatistiksel deney tasarımı yöntemlerinden biri olan Box-Behnken metodu kullanılmıştır.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Peyniraltı suyu numunesi

Deneyler sırasında kullanılan peyniraltı suyu numunesi Ege Üniversitesi Ziraat Mühendisliği Bölümünden temin edilmiş ve karanlık ortamda 4°C'de saklanmıştır. Deneylere başlamadan önce numune buzdolabından çıkarılarak çalkalanmış ve homojen hale getirilmiştir. Ham peyniraltı suyuna ait özellikler Tablo 1'de verilmektedir.

**Tablo 1.** Peyniraltı suyu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Değer
pH	-	4.7
KOİ	mg/l	63500
AKM	mg/l	2513
TOK	mg/l	22150
Yağ ve Gres	mg/l	1500

### 2.2 Kitosan

Kitosan, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda bulunan kitinden elde edilen, yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir. Toksik değildir, bu nedenle biyolojik olarak parçalanabilir. Deneysel çalışmalarda en çok tercih edilen organik polimerlerdendir [17]. Bu çalışmada, yüksek molekül ağırlığına sahip kitosan kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından 419419 ürün koduyla temin edilmiştir.

### 2.3 Analitik metodlar

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM) ve yağ-gres analizlerinde Standart Metodlardan yararlanılmıştır [18]. pH ölçümünde 890 MD pH-metre kullanılmıştır. Toplam Organik Karbon (TOK) analizi DOHRMANN DC-190 markalı TOK ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

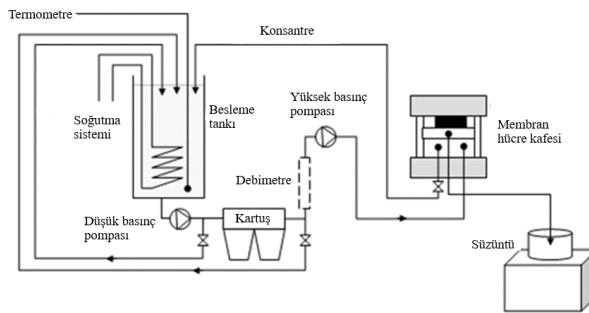
#### 2.4 Mikrofiltrasyon membranı ve deney düzeneği

Deneyel çalışmalarda Osmonics firmasından temin edilen JX kodlu mikrofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Polivinilidenflorit malzemeden üretilen membran, 2-11 pH aralığına ve maksimum 3 bar basınca dayanabilmektedir. Etkili membran yüzey alanı 15.5 cm<sup>2</sup>'dir.

Mikrofiltrasyon denemeleri plaka çerçeve modüllü Osmonics Sepa CF II membran sisteminde yapılmıştır. Sistemde, düşük basınç pompası, kartuş filtre, debimetre, üç fazlı elektrik akımıyla çalışan yüksek basınç pompası, membran hücre kafesi, basınç kontrol vanası, soğutma sistemi ve 25 litrelik besleme tankı bulunmaktadır. Deneylerin başlangıcında hidrolik el pompasıyla membran hücre kafesi sıkıştırılmış, mikrofiltrasyon sırasında uygulanacak basınca dayanıklı olması sağlanmıştır. Besleme tankından alınan peyniraltı suyu, düşük basınç pompası yardımıyla kartuş filtreye gönderilmiş, burada peyniraltı suyunun içindeki kaba tanelerin tutulması sağlanmıştır. Kartuş filtreden geçen peyniraltı suyu basınçlandırılmak üzere yüksek basınç pompasına alınmış, buradan da membran hücresine gönderilmiştir. Membran hücresindeki akım, konsantre akım ve süzüntü olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Konsantre akım besleme tankına geri devrettirilmiş, süzüntü ise hassas terazi üzerindeki beherde biriktirilmiştir. Akı hesaplamaları biriktirilen süzüntü ile yapılmıştır. Sistemin soğutma tertibatı olarak spiral şekilde sarılmış ve içinden çeşme suyu geçirilmiş bakır boru kullanılmıştır. Besleme tankına yerleştirilen soğutma sistemi ile tanktaki peyniraltı suyunun sıcaklığı 22 °C ± 1 °C'de sabit tutulmuştur.

Mikrofiltrasyon işlemi peyniraltı suyuna belirlenen dozlarda kitosan eklendikten sonra yapılmıştır. Her deneyden önce ve sonra saf su ile filtrasyon yapılarak deney düzeneği temizlenmiştir.

Laboratuvar ölçekli membran sistemi Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Laboratuvar ölçekli mikrofiltrasyon membran sistemi

#### 2.5 Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi, bağımsız değişkenler ile yanıt fonksiyonları arasındaki ilişkiyi araştırmak ve optimum koşulları tahmin etmek amacıyla geliştirilmiş bir deney tasarım modelidir. Bu yöntem, diğer yanıt yüzeyi metodolojisi tasarımlarına göre

daha az çalışmaya ihtiyaç duyar, deneysel olarak çalışılmamış orta düzeylerde verimlilik sağlar ve gösterir [19]. Bu çalışmada, üç faktörlü ve üç seviyeli Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı kullanılarak, peyniraltı suyunun mikrofiltrasyonu sırasında seçilen bağımsız değişkenlerin optimizasyonu amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında Design Expert 13.0 (deneme sürümü) kullanılmıştır.

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi işletme parametrelerinin süzüntü akısı ve KOİ giderme verimleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Optimizasyon için belirlenen bağımsız değişkenler kitosan konsantrasyonu (X<sub>1</sub>), membran basıncı (X<sub>2</sub>) ve mikrofiltrasyon süresidir (X<sub>3</sub>). Bağımsız değişkenler için çalışma aralığı ön deneylere göre belirlenmiştir. Her değişken, -1, 0 ve 1 arasında üç seviyede kodlanmış ve Tablo 2'de gösterilmiştir. Bu kodlamalar düşük, orta ve yüksek seviyeleri temsil etmektedir. Deney tasarımı sonucunda, 3 merkezi kodlama seviyesine sahip 12 farklı birleşik kodlanmış seviye ile 15 deney yapılmıştır. Bütün bağımsız değişkenlerin orta seviyede olduğu merkez noktasında (0,0,0) deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

Tablo 2. Box-Behnken deney tasarımı için bağımsız değişkenler ve değerleri

Bağımsız değişken	Sembolü	Kodlanmış seviyesi		
		-1	0	+1
Kitosan konsantrasyonu (mg/l)	X <sub>1</sub>	5	15	25
Membran basıncı (bar)	X <sub>2</sub>	1	1.5	2
Mikrofiltrasyon süresi (dakika)	X <sub>3</sub>	30	75	120

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım metodu sayesinde, yanıt fonksiyonu (Y) ile seçilen bağımsız değişkenler (X) arasında matematiksel bir ilişki kurulmaktadır. Bu ilişki, Denklem (1)'de gösterildiği gibi ikinci dereceden bir polinom denklemi ile ifade 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<sub>0</sub>: sabit, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>: doğrusal katsayılar, b<sub>12</sub>, b<sub>13</sub>, b<sub>23</sub>: çapraz ürün katsayıları, b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub>, b<sub>33</sub>: ikinci dereceden katsayılarıdır.

### 3 Bulgular ve tartışma

#### 3.1 Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi sonuçları

Box-Behnken deneysel tasarım metoduna göre düşük, orta ve yüksek seviyelerde belirlenen bağımsız değişkenlerin değerleri ile belirlenen koşullarda yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Deneyler sonucunda merkez noktasında hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 3, Deney no 2, 7 ve 12). Bu durum verilerin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

DeneySEL çalışmalar yapıldıktan sonra, Box-Behnken istatistiksel yaklaşımıyla tahmin edilen sonuçlar da belirlenir. Gözlemlenen ve tahmin edilen sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı, Box-Behnken yönteminin uygulanabilirliğini belirlemek açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmadaki korelasyon katsayıları Design Expert 13.0 regresyon programı kullanılarak belirlenmiştir. Aynı programla süzüntü akısı ( $Y_1$ ) ve KOİ giderme verimi ( $Y_2$ ) için bağımsız değişken katsayıları da belirlenmiştir. Belirlenen katsayılara göre düzenlenen yanıt fonksiyonları **Denklem (2)** ve **(3)**'de verilmektedir.

$$Y_1(\text{Süzüntü akısı}) = + 9.70440 - 0.135833 X_1 + 11.21667 X_2 + 0.009383 X_3 + 0.030000 X_1X_2 + 0.000444 X_1X_3 - 0.035556 X_2X_3 + 0.000583 x_{1^2} - 1.76667 x_{2^2} - 0.000070 x_{3^2} \quad (2)$$

$$Y_2(\text{KOİ giderimi}) = + 53.78981 + 2.68000 X_1 - 13.85000 X_2 + 0.066605 X_3 + 0.225000 X_1X_2 - 0.002500 X_1X_3 + 0.013333 X_2X_3 - 0.085667 x_{1^2} + 2.03333 x_{2^2} - 0.000218 x_{3^2} \quad (3)$$

Denklemlerden yararlanarak bağımsız değişkenlerin (kitosan konsantrasyonu, basınç ve mikrofiltrasyon süresi) yanıt fonksiyonları (süzüntü akısı ve KOİ giderme verimi) üzerindeki etkileri hakkında yorum yapılabilir. Yorum yapılırken yanıt fonksiyonundaki katsayıların işaret ve büyüklükleri dikkate alınır. **Denklem (2)**'ye göre süzüntü akısı basınç ve mikrofiltrasyon süresiyle artmakta, kitosan konsantrasyonu ile azalmaktadır. En büyük katsayıya sahip olan değişken ( $X_2$ ) basınçtır. Dolayısıyla süzüntü akısının en çok arttıran değişken basınç olacaktır. **Denklem (3)**'e göre KOİ giderme verimi kitosan konsantrasyonu ve mikrofiltrasyon süresi ile artmakta, basınç ile azalmaktadır. Süzüntü akısında olduğu gibi KOİ gideriminde de en etkili parametre basınçtır.

Süzüntü akısı ve KOİ giderme verimleri için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. ANOVA, yapılan analizlerin istatistiksel önemini belirlemek için kullanılmaktadır. ANOVA ile hesaplanan tahmini korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ve hesaplanmış korelasyon katsayısı ile model tarafından belirlenen ve deneysel olarak bulunan değerler arasındaki uyum belirlenir. p değerleri, uygulanan modelin ve model terimlerinin anlamlı olup olmadığı ile ilgili bilgi vermektedir. Model p değerinin 0.05'ten küçük ( $<0.05$ ) olması uygulanan modelin deney sonuçlarını yorumlamak için anlamlı olduğunu gösterir [20]. Model terimleri için p değerlerinin 0.1000'den büyük olması ise ( $> 0.1000$ ) model terimlerinin anlamlı olmadığını ifade etmektedir [21].

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

Deney numarası	Kitosan konsantrasyonu (mg/l)	Membran basıncı (bar)	Mikrofiltrasyon süresi (dakika)	Süzüntü akısı (l/m <sup>2</sup> .sa)	KOİ giderimi (%)			
1	(-1)	5	(0)	1.5	(+1)	120	16.1	56.2
2	(0)	15	(0)	1.5	(0)	75	18.1	66.0
3	(-1)	5	(-1)	1	(0)	75	16.5	58.3
4	(+1)	25	(0)	1.5	(+1)	120	15.8	59.5
5	(-1)	5	(0)	1.5	(-1)	30	20.7	52.3
6	(0)	15	(-1)	1	(+1)	120	14.3	68.2
7	(0)	15	(0)	1.5	(0)	75	18.2	66.0
8	(0)	15	(+1)	2	(-1)	30	22.4	63.4
9	(+1)	25	(+1)	2	(0)	75	19.3	59.9
10	(-1)	5	(+1)	2	(0)	75	19.9	52.8
11	(0)	15	(-1)	1	(-1)	30	17.1	67.5
12	(0)	15	(0)	1.5	(0)	75	18.1	66.1
13	(+1)	25	(0)	1.5	(-1)	30	19.6	60.1
14	(+1)	25	(-1)	1	(0)	75	15.3	60.9
15	(0)	15	(+1)	2	(+1)	120	16.4	65.3

Süzüntü akısı ve KOİ giderme verimleri için yapılan varyans analizi sonuçları **Tablo 4**'te verilmektedir.

**Tablo 4.** Yanıtlar (Süzüntü akısı ve KOİ giderimi) için ANOVA sonuçları

Terimler	Süzüntü akısı		KOİ giderimi	
	F değeri	p değeri	F değeri	p değeri
Model	824.41	< 0.0001	593.70	< 0.0001
X <sub>1</sub> (kitosan konsantrasyonu)	137.14	< 0.0001	785.67	< 0.0001
X <sub>2</sub> (basınç)	2933.57	< 0.0001	330.96	< 0.0001
X <sub>3</sub> (süre)	3962.14	< 0.0001	63.21	0.0005
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	9.64	0.0267	73.55	0.0004
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	17.14	0.0090	73.55	0.0004
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	274.29	< 0.0001	5.23	0.0709
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1.35	0.2983	3936.61	< 0.0001
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	77.17	0.0003	13.86	0.0137
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	7.94	0.0372	10.46	0.0231
R <sup>2</sup> (tahmini)	0.9981		0.9974	
R <sup>2</sup> (hesaplanmış)	0.9805		0.9953	

**Tablo 4** incelendiğinde, model p değerlerinin akı ve KOİ giderimi için 0.0001'den küçük olduğu görülmektedir. Bu da seçilen tüm bağımsız değişkenlerin anlamlı olduğunu ve kullanılan modelin deneysel değerlerin tahmini için uygun bir model olabileceğini göstermektedir.

Süzüntü akısı için 824.41 olan model F değeri, modelin istatistikî açıdan anlamlı olduğunu ifade etmektedir. 0.05'ten küçük p değeri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Buna göre modelin 0.0001'den düşük olan p değeri, sunulan modelin akı için uygunluğunu ifade etmektedir. Süzüntü akısı için X<sub>1</sub><sup>2</sup> dışındaki bütün model terimlerinin önemli olduğu söylenebilir. 0.9981 ve 0.9805 olarak bulunan tahmini ve hesaplanmış korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri modelin istatistikî açıdan deneysel sonuçlara uygun olduğunu göstermektedir.

Model F değeri KOİ giderme verimi için 593.70, p değeri <0.0001 olarak hesaplanmıştır. Bu durum seçilen modelin istatistikî olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model p değerleri dikkate alındığında KOİ giderimi için X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup>, X<sub>3</sub><sup>2</sup> terimlerinin önemli olduğu söylenebilir. Tahmini ve hesaplanmış korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri (0.9974 ve 0.9953) modelin deneysel sonuçlara kesinlikle uygun olduğunu göstermiştir.

Deneysel verilerin 3 boyutlu grafiğinin çizilebilmesi için uygunluk hassasiyeti değerinin en az 4 olması gerekmektedir [17]. Design Expert 13.0 programıyla yapılan veri analizi sonucunda uygunluk hassasiyeti değeri süzüntü akısı için 101.42, KOİ giderimi için ise 73.12 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple süzüntü akısındaki ve KOİ giderme verimindeki değişimlerin grafikleri 3 boyutlu olarak çizilmiştir.

### 3.2 Süzüntü akısındaki değişim

Bağımsız değişkenlerdeki değişimin yanıt fonksiyonları üzerindeki etkileri Design Expert 13.0 programına göre 3 boyutlu yüzey çizimleri yapılarak değerlendirilmiştir. Grafikler çizilirken bağımsız değişkenlerden bir tanesi sabit seviyede tutulmuştur. Kitosan konsantrasyonu, basınç ve mikrofiltrasyon süresinin süzüntü akısı üzerindeki etkileri **Şekil 2**'de gösterilmektedir. **Şekil 2 (a)**'de mikrofiltrasyon süresi 75 dakikada sabit tutulurken **Şekil 2 (b)**'de kitosan konsantrasyonu 15 mg/l'de, **Şekil 2 (c)**'de ise basınç 1 bar'da sabitlenmiştir.

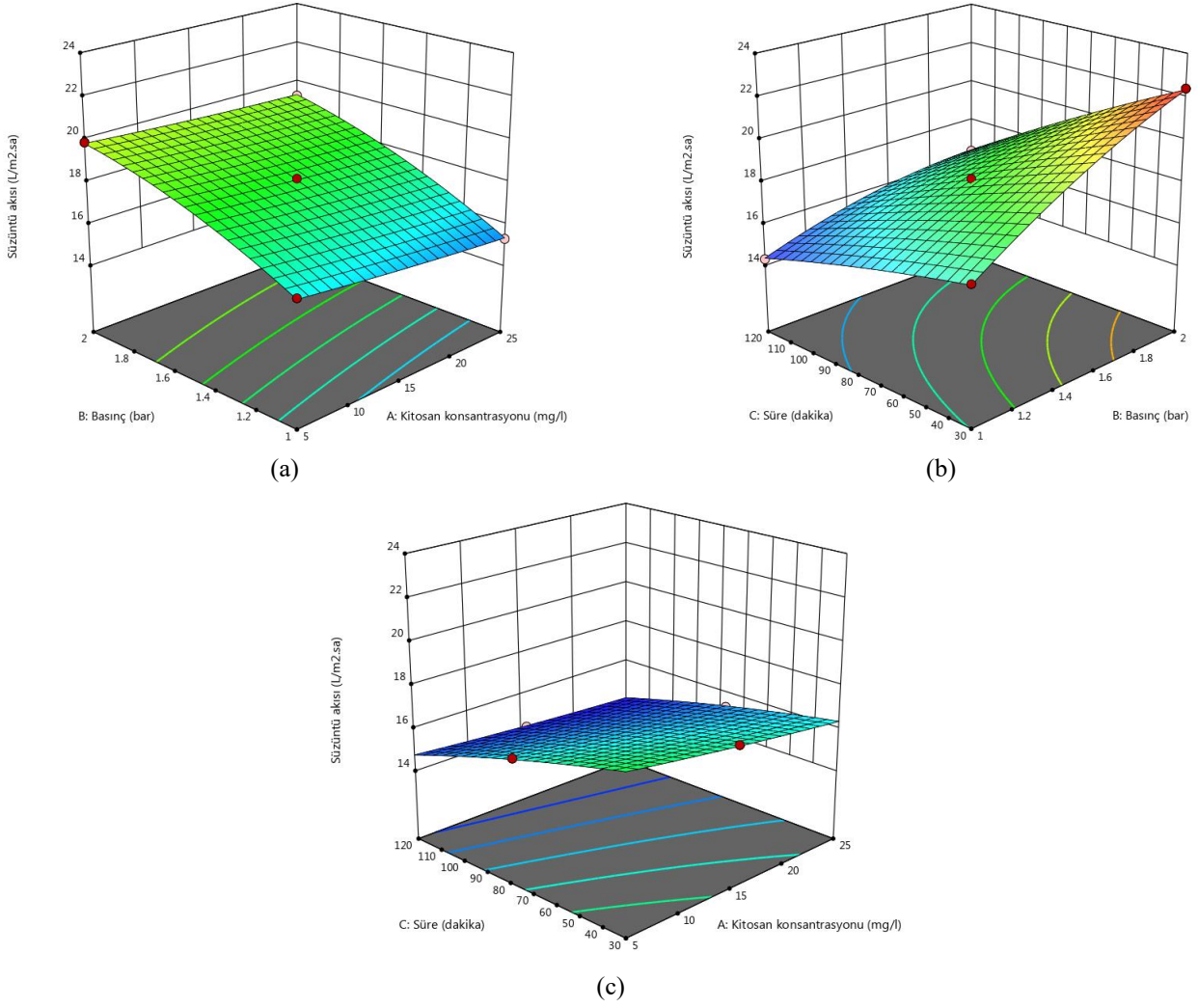
Süzüntü akısının kitosan konsantrasyonu ile değişimi incelenecek olursa, artan kitosan konsantrasyonu ile akının azaldığı görülebilir (**Şekil 2a ve 2c**). 1 bar basınçta yapılan mikrofiltrasyon deneylerinde, 5 mg/l kitosan konsantrasyonunda elde edilen süzüntü akısı 16.5 l/m<sup>2</sup>.sa iken, kitosan 25 mg/l'ye çıktığında akı 15.3 l/m<sup>2</sup>.sa'e düşmüştür. Aynı durum diğer basınç değerlerinde de gözlenmiştir. Peyniraltı suyuna eklenen kitosan konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyi kitosan ile kaplanmakta ve bu durumda süzüntü akısı azalmaktadır [22].

Süzüntü akısı artan mikrofiltrasyon süresi ile azalmaktadır (**Şekil 2b ve 2c**). 1 bar basınçta 30 dakikada ölçülen akı değeri 17.1 l/m<sup>2</sup>.sa iken 120 dakikada ölçülen akı 14.3 l/m<sup>2</sup>.sa olmuştur. Aynı süreler için 2 bar basınçta ölçülen akı değerleri sırasıyla 22.4 l/m<sup>2</sup>.sa ve 16.4 l/m<sup>2</sup>.sa'dır.

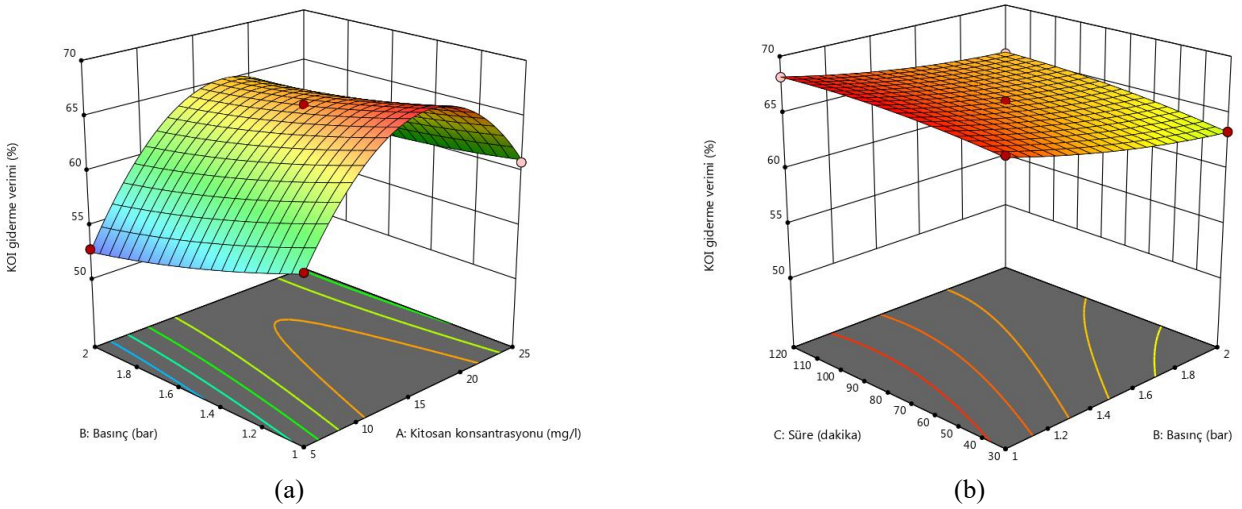
Süzüntü akısındaki en büyük değişim basınç etkisiyle gerçekleşmiştir. **Şekil 2 (a)** ve **(b)**'den de görüleceği gibi, basınçtaki artış süzüntü akısını da arttırmaktadır. Kitosan konsantrasyonu 15 mg/l, mikrofiltrasyon süresi 30 dakika ve basınç 1 bar iken akı 17.1 l/m<sup>2</sup>.sa olmuştur. Kitosan konsantrasyonu ve süre sabit tutulup basınç 2 bar'a çıktığında ise akı 22.4 l/m<sup>2</sup>.sa'e yükselmiştir. Darcy yasasına göre, artan basınç gradyanı süzüntü akısını da arttırmaktadır. Palmiye yağı atıksularıyla yapılan bir ultrafiltrasyon çalışmasında 30 dakikalık ultrafiltrasyon süresinde 1 bar basınçta 40 l/m<sup>2</sup>.sa süzüntü akısı elde edilirken, basıncın 2 bara çıkmasıyla akının 55 l/m<sup>2</sup>.sa'e yükseldiği görülmüştür [23]. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının ultrafiltrasyon membranıyla arıtımının incelendiği bir çalışmada ise 30 dakikalık ultrafiltrasyon süresinde 1 ve 3 bar basınçta elde edilen süzüntü akısı değerleri sırasıyla 7 l/m<sup>2</sup>.sa ve 25 l/m<sup>2</sup>.sa olmuştur [24]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar diğer yazarların bulgularıyla uyumludur.

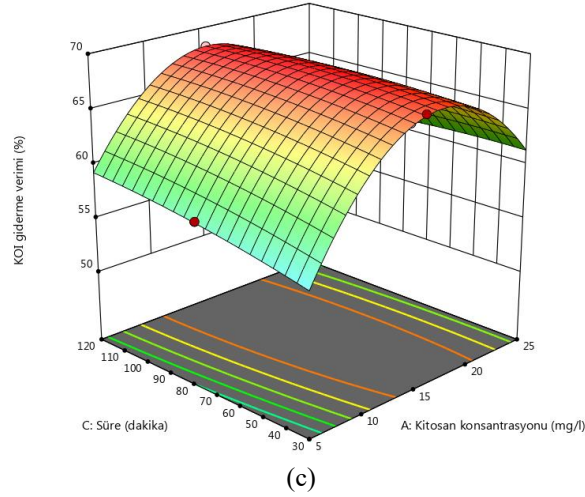
### 3.3 KOİ giderme verimindeki değişim

Çalışmanın ikinci bölümünde kitosan konsantrasyonu, basınç ve mikrofiltrasyon süresinin KOİ giderme verimi üzerindeki etkileri araştırılmış, sonuçlar 3 boyutlu grafik olarak **Şekil 3 (a), (b)** ve **(c)**'de verilmiştir.



**Şekil. 2.** Süzüntü akısının (a) 75 dakika mikrofiltrasyon süresinde kitosan konsantrasyonu ve basınçla (b) 15 mg/l kitosan konsantrasyonunda basınç ve mikrofiltrasyon süresiyle (c) 1 bar basınçta mikrofiltrasyon süresi ve kitosan konsantrasyonu ile değişimi





**Şekil 3.** KOİ giderme veriminin (a) 75 dakika mikrofiltrasyon süresinde kitosan konsantrasyonu ve basınçla (b) 15 mg/l kitosan konsantrasyonunda basınç ve mikrofiltrasyon süresiyle (c) 1 bar basınçta mikrofiltrasyon süresi ve kitosan konsantrasyonu ile değişimi

Kitosan yapısı gereği amino grupları içermektedir. Bu gruplar kitosanı kationik bir polielektrolit ( $pK_a \approx 6.5$ ) yapar. Bu nedenle kitosan  $pH < 6.5$ 'te sulu asidik ortamda çözünür ve çözündüğünde tek bağ  $NH_3^+$  grupları üzerinde yüksek bir pozitif yüke sahiptir. Peyniraltı suyunda bulunan negatif yüklü protein moleküllerini çeker ve organik madde içeriğini önemli ölçüde azaltır [25].

KOİ giderme veriminin kitosan konsantrasyonu ile değişimi incelendiği zaman (Şekil 3a ve 3c), verimin öncelikle artan kitosan konsantrasyonu ile arttığı, 15 mg/l gibi bir konsantrasyondan sonra ise kitosandaki artış ile verimin azaldığı görülmüştür. 1 bar basınçta 5, 15 ve 25 mg/l kitosan konsantrasyonları için elde edilen KOİ giderme verimleri sırasıyla %58, %66 ve %61'dir. Düşük kitosan konsantrasyonu, KOİ giderim verimliliği üzerinde daha az etkilidir. Yüksek konsantrasyonda kitosan kullanımında ise kitosanın organik içeriği nedeniyle KOİ konsantrasyonu da artmıştır. İncelenen bütün basınçlarda maksimum KOİ giderme verimleri 15 mg/l kitosan konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bir çalışmada kitosan koagülasyonu ve mikrofiltrasyon kullanılmış, 15 mg/l kitosan konsantrasyonu ve 1 bar basınçta %68.1 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [16]. Yaptığımız çalışmada elde edilen sonuç, bu çalışmayla uyum içindedir.

Membranın performansını değerlendirmek için, farklı basınç değerlerinde süzüntüdeki KOİ giderim verimleri de incelenmiştir. Şekil 3 (a) ve 3 (b)'den de görüldüğü gibi, basınçtaki artış artırılmış sudaki KOİ giderme verimini düşürmektedir. Kitosan konsantrasyonunun 15 mg/l ve mikrofiltrasyon süresinin 30 dakikada sabit tutulduğu koşullarda, 1 bar basınçta KOİ giderme verimi %68 iken 2 bar basınçta verim %63'e düşmüştür. Bunun nedeni, daha yüksek basınçlarda basınç etkisinin gözenek boyutu etkisinden baskın olmasıdır. Sonuç olarak membrandan daha fazla organik bileşik geçmektedir [26]. Süzüntüdeki KOİ konsantrasyonu arttıkça KOİ giderme verimi azalmaktadır.

KOİ giderme veriminin basıncın bir fonksiyonu olarak mikrofiltrasyon süresi ile değişimi Şekil 3 (b)'de verilmiştir.

Tüm mikrofiltrasyon periyodu boyunca KOİ giderme veriminde önemli bir fark gözlenmemiştir. 2 bar basınçta 30 dakika mikrofiltrasyon süresinde elde edilen KOİ giderim verimi %67.5 iken, 120 dakika filtrasyon süresinde verim %67.8 olmuştur. Mikrofiltrasyon süresindeki artış işletme masrafını arttıracığı için 30 dakikalık filtrasyon süresi yeterli olacaktır.

### 3.4 Optimizasyon

Peyniraltı sularının kitosan koagülasyonu ile mikrofiltrasyonunu daha detaylı incelemek için kullanılan, Design Expert 13 programı ile gerçekleştirilen yanıt yüzey yöntemi olan Box Behnken tasarımı ile maksimum süzüntü akısı ve KOİ giderme verimine karşılık bağımsız değişkenlerin optimizasyonu yapılmış ve sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Tablo 5'e göre optimum proses değişkenleri kitosan konsantrasyonu, basınç ve mikrofiltrasyon süresi için sırasıyla 17.47 mg/l, 2 bar ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu proses koşullarında süzüntü akısı  $22.24 \text{ l/m}^2 \cdot \text{sa}$  ve KOİ giderme verimi %64.05'tir. Box-Behnken tasarımı için Design Expert 13 tarafından hesaplanan arzu edilebilirlik değeri ise 0.951 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.** Süzüntü akısı ve KOİ giderimi için optimum standartlar ve optimizasyon değerleri

	Optimizasyon standardı					
	Hedef aralık	Alt sınır	Üst sınır			
A: Kitosan konsantrasyonu	5 - 25	5	25			
B: Basınç	1 - 2	1	2			
C: Süre	30 - 120	30	120			
Süzüntü akısı	maksimum	14.3	22.4			
% KOİ giderme verimi	maksimum	52.3	68.2			
Optimum değerler						
Sayı	Kitosan konsantrasyonu (mg/l)	Basınç (bar)	Süre (dakika)	Süzüntü akısı ( $\text{l/m}^2 \cdot \text{s}$ )	KOİ giderim (%)	Arzu edilebilirlik
1	17.47	2	30	22.24	64.05	0.951

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada, peynir üretimi sırasında açığa çıkan peyniraltı suyu mikrofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Mikrofiltrasyon işlemi ham peyniraltı suyuna belirlenen dozlarda kitosan eklendikten sonra yapılmıştır. Kitosan konsantrasyonu, membran basıncı ve mikrofiltrasyon süresi gibi temel işletim parametrelerinin süzüntü akısı ve KOİ giderme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada Box-Behnken deneysel tasarım metodunun peyniraltı suyunun mikrofiltrasyonunda akı ve KOİ giderimi için uygulanabileceği kanıtlanmıştır. Yapılan varyans analizi sonunda tahmini ve hesaplanmış R<sup>2</sup> değerleri sırasıyla, süzüntü akısı için 0.9981 ve 0.9805, KOİ giderme verimi için 0.9974 ve 0.9953 olarak bulunmuştur. Bu da yanıt fonksiyonundan elde edilen tahminler ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarının uyum içinde olduğunu göstermektedir. Kullanılan Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi istatistikî açıdan uygundur.

Yapılan çalışmalar sonucunda süzüntü akısının basınç ile arttığı, kitosan konsantrasyonu ve mikrofiltrasyon süresi ile azaldığı görülmüştür. En yüksek KOİ giderme verime ulaşılan koşullar ise 15 mg/l kitosan konsantrasyonu, 1 bar basınç ve 30 dakika mikrofiltrasyon süresi olmuştur.

Design Expert 13 programı ile hesaplanan optimum kitosan konsantrasyonu, basınç ve mikrofiltrasyon süresi sırasıyla 17.47 mg/l, 2 bar ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarında süzüntü akısı 22.24 l/m<sup>2</sup>.sa ve KOİ giderme verimi %64.05 olarak hesaplanmıştır.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %14

#### Kaynaklar

- [1] T.T. Bayram, A. Nuhuğlu, Süt endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımında mikroorganizma konsantrasyonu ile akı profilinin değişimi ve kullanılan membranın temizlenmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2 (2), 9-20, 2013. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.239377>.
- [2] M.I.G. Siso, The biotechnological utilization of cheese whey: A review, Bioresource Technology, 57 (1): 1-11, 1996. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00036-3](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00036-3).
- [3] F. Carvalho, A.R. Prazeres, J. Rivas, Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. Science of The Total Environment, 445-446, 385-396, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>.
- [4] S.V. Kalyuzhnyi, E.P. Martinez, R. Martinez, Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors, Bioresource Technology, 60, 59-65, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00176-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00176-9).
- [5] G. Güven, A. Perendeci, A. Tanyolaç, Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology, Journal of Hazardous Materials, 157, 69-78, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.082>.
- [6] B. Ekka, I. Mierin, T. Juhna, K. Kokina, M. Turks, Synergistic effect of activated charcoal and chitosan on treatment of dairy wastewaters, 31, 103477, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103477>.
- [7] E.S. Mansor, E.A. Ali, A.M. Shaban, Tight ultrafiltration polyethersulfone membrane for cheese whey wastewater treatment, Chemical Engineering Journal, 407, 127175, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127175>.
- [8] B. Sarkar, P.P. Chakrabarti, A. Vijaykumar, V. Kale, Wastewater treatment in dairy industries —Possibility of reuse, Desalination, 195, 141-152, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.015>.
- [9] H. Odegard, Optimization of flocculation/flotation in chemical wastewater treatment, Water Science and Technology, 19, 1233-1237, 1995. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)99878-8](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)99878-8).
- [10] B. Rusten, Chemical pretreatment of dairy wastewater, Water Science and Technology, 28, 67-72, 1993. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0078>.
- [11] R. Mukhopadhyay, D. Talukdar, B. Chatterjee, A. Guha, Whey processing with chitosan and isolation of lactose. Process Biochemistry, 39, 381-385, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00126-2).
- [12] E.S. Olsen, H.C. Ratnaweera, R. Pehrson, A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste, Water Science and Technology, 34, 33-40, 1996. <https://doi.org/10.2166/wst.1996.0260>.
- [13] A.R. Prazeres, F. Carvalho, J. Rivas, Cheese whey management: A review, Journal of Environmental Management, 110, 48-68, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>.
- [14] G.L. Munizz, A.C. Borges, T.C. F. Silva, R.O. Batista, S.R. Castro, Chemically enhanced primary treatment of dairy wastewater using chitosan obtained from shrimp wastes: optimization using a Doehlert matrix design, Environmental Technology, 43(2):237-254, 2022. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1783372>.
- [15] A. C. Bortoluzzi, C. E. D. Oro, M. S. N. Santos, M. L. Mignoni, R. M. Dallago, J. Stefens, M. V. Tres, Combination of chemical coagulation and membrane-based separation for dairy wastewater treatment Journal of Food Science and Technology 60(1):84-91, 2023, <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05590-2>.
- [16] E.O. Akdemir, A. Ozer, Pretreatment of cheese whey effluent by microfiltration process: A statistical design approach, Ekoloji, 22 (88), 21-27, 2013. <https://doi.org/10.5053/ekoloji.2013.883>.
- [17] E.O. Akdemir, Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kitosan ile koagülasyonunda Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminin uygulanması, Bilecik Seyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9(1), 241-248, 2022. <https://doi.org/10.35193/bseufbd.1009083>.
- [18] R.B. Baird, A.D. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, A.B.D. 2017.
- [19] N. Genç, E. Durna, H.K.K. Cicigün, Response surface



- modeling and optimization of microwave-activated persulfate oxidation of olive oil mill wastewater, *Clean Soil Air Water*, 48, 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1002/clen.201900198>.
- [20] R. Singh, P. Bhunia, R.R. Dash, Optimization of organics removal and understanding the impact of HRT on vermifiltration of brewery wastewater. *Science of the Total Environment*, 651, 1283-1293, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.307>.
- [21] L. Hu, G. Zhang, M. Liu, Q. Wang, P. Wang, Optimization of the catalytic activity of a ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst in peroxydisulfate activation for bisphenol A removal using response surface methodology, *Chemosphere*, 212, 152-161, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.065>.
- [22] E.O. Akdemir, E. Aygan, Pretreatment of olive mill wastewater by ultrafiltration process using chitosan, *Desalination and Water Treatment*, 142, 49-55, 2019. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23407>.
- [23] A.L. Ahmad, S. Ismail, S. Bhatia, Ultrafiltration behavior in the treatment of agro-industry effluent: Pilot scale studies, *Chemical Engineering Science*, 60, 5385-5394, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.021>.
- [24] E.O. Akdemir, A. Ozer, Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology*, 62, 222-227, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.006>.
- [25] B. Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials, *Separation and Purification Technology*, 41(3), 305-312, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.019>.
- [26] T. Mohammadi A. Esmaelifar, Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process, *Journal of Membrane Science*, 254, 129-137, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.037>

