



***Helianthus Annuus* Çekirdeği Kabuklarında Toryum Sorpsiyonunun Taguchi Metodu Kullanılarak İncelenmesi**

Investigation of Thorium Sorption on *Helianthus Annuus* Core Shell by using Taguchi Method

Cansu Endes Yılmaz^{1*}, **Mahmoud A.A. Aslani¹**, **Ceren Kütahyalı Aslani¹**

¹ Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova, İzmir, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: endesansu@gmail.com

Geliş Tarihi / Received: 13.12.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216306

Kabul Tarihi / Accepted: 25.03.2019

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf şekli/ How to cite: ENDES YILMAZ, C., ASLANI, M., KÜTAHYALI ASLANI, C. (2019). Helianthus Annuus Çekirdeği Kabuklarında Toryum Sorpsiyonunun Taguchi Metodu Kullanılarak İncelenmesi. DEUFMD, 21(63), 741-747.

Öz

Biyosorpsiyon, sulu çözeltilerden metallerin uzaklaştırılması için kullanılan çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek verime sahip bir yöntemdir. *Helianthus annuus* çekirdeği kabuklarında toryum biyosorpsiyonu batch yöntem ile, başlangıç toryum konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. L9 ortogonal dizi matrisi ve “daha büyük daha iyi” modeli seçilerek gerçekleştirilen tasarım 9 deney gerektirmektedir. Her deneyin iki kez tekrarlanmasıyla elde edilen 18 deneme sonucu, S/N oranı ve ANOVA analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlere göre optimum koşullar 100 mg.L⁻¹ başlangıç toryum konsantrasyonu, temas süresi 1 saat, pH 4 ve 35°C sıcaklık olarak belirlenmiş olup, optimum alım kapasitesi 39,86±096 mg.g⁻¹’dir.

Anahtar Kelimeler: Toryum, Biyosorpsiyon, *Helianthus Annuus*, Taguchi Deneysel Tasarım

Abstract

Biosorption is an environment-friendly, low-cost and high-efficiency method for removing metals from aqueous solutions. Thorium biosorption on *Helianthus annuus* core shells was examined in a batch method as a function of initial thorium concentration, contact time, pH and temperature by using Taguchi experimental design technique. The design performed by selecting the L9 orthogonal array matrix and the model of “larger is better” which requires 9 experiment. According to 18 experiment results that obtained by repeating each experiment twice, S/N ratio and ANOVA analysis were performed. The optimum conditions were determined as 100 mg.L⁻¹ initial thorium concentration, contact time was 1 hour, pH 4 and 35°C temperature and optimum intake capacity was 39.86 ± 096 mg.g⁻¹.

Keywords: Thorium, Biosorption, *Helianthus Annuus*, Taguchi Experimental Design

1. Giriş

Toryum, yer kabuğunda uranyumdan birkaç kat daha fazla bulunan, uzun ömürlü bir elementtir. Doğal olarak bulunan toryum, nükleer yakıt olarak kullanımının yanı sıra gerek endüstriyel gerekse tıbbi alanda birçok kullanım alanına sahiptir. Bu radyonüklidin toksik doğası, insanlarda akciğer, pankreas, kemik kanseri riski oluşturmaktadır. Bu nedenle toryumun atık çözeltilerden uzaklaştırılması insan sağlığı açısından oldukça önemlidir [1-3]. Bu amaçla, sulu çözeltilerden toryumu uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, ekstraksiyon, elektro flotasyon, iyon değişimi ve ters ozmoz gibi bir dizi teknik geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemler yüksek maliyeti, seçici olmayan çökeltme durumunda toksik metalik çamur üretimi ve insanlar için zararlı olan çok düşük metal konsantrasyonları (<100 mg.L⁻¹) içeren atıklarda etkisiz olmaları gibi birçok dezavantaja sahiptir. Bu yöntemler ile karşılaştırıldığında, biyosorpsiyon sulu çözeltilerden metallerin uzaklaştırılması için kullanılan çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek verime sahip bir yöntemdir [4,5]. Biyosorpsiyon, temelde metal ve metal bileşiklerinin biyolojik bir materyal kullanılarak çözüldükten uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir [6]. Biyolojik materyallerin yüzeylerinde bulunan karboksil, hidroksil ve fosfat aktif gruplar sayesinde metal bağlama kapasitesileri yüksektir ve bu nedenle radyoaktif atık gideriminde kullanımları umut vericidir [7]. Literatüre bakıldığında, portakal kabuğu [8], ginkgo yaprakları [9], mantarlar [10] ve midye kabukları [11] üzerine toryum giderimi için pek çok çalışma yapıldığı görülmektedir.

Helianthus annuus, Dünyada ve Türkiye'de çekirdeği ve yağı için yetiştirilen en önemli yağ bitkilerinden biri olarak sayılmaktadır. Yapılarında büyük miktarlarda lignin, selüloz ve hemiselüloz bulunmakta ve bu nedenle, C=C, C-O, O-H ve karboksilik asitler gibi fonksiyonel grupları içeren ve metal iyonları etkin bir biçimde adsorbe etme özelliğine sahip selülozik malzemelerdir [12,13].

Taguchi, bir çalışmada incelenen parametrelere ait deneylerin tasarımı, analizi ve maliyetini azaltan sistematik optimizasyon uygulamasıdır. Her deneysel değişkeni farklı seviyelerde içeren standart bir ortogonal dizi kullanılarak her bir kombinasyona karşılık gelen sinyal-gürültü (S / N) oranı hesaplanır ve

ANOVA'ya dayalı olarak, tasarımın geçerliliğinin yanı sıra optimal ayarları belirlemek için analiz edilir [14-15]. Bu çalışma, toryum iyonlarının biyosorpsiyonu için *Helianthus annuus* çekirdeği kabuklarının kullanımının incelenmesi üzerinedir. Biyosorpsiyonu etkileyen parametreler (süre, pH, başlangıç toryum konsantrasyonu, sıcaklık) incelenmiş ve toryumun maksimum derecede uzaklaştırılmasını sağlamak için Taguchi Tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Toplanan *Helianthus annuus* çekirdeği kabuklarına ilk olarak yıkama işlemi uygulanmış ve etüvde kurutulmuştur. Sonrasında öğütülen kabuklar elekten (>120 mesh) geçirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için 1000 mg.L⁻¹ ana stok çözeltisi Th(NO₃)₄.5H₂O (Merck) deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. Denemelerdeki istenen çözelti konsantrasyonları ana stok çözeltisinden seyreltilerek elde edilmiştir. Çözelti pH'ı sodyum asetat ve nitrik asit ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları GFL 1086 sıcaklık kontrollü termostatlı çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Toryum tayini için analizler ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre alım kapasiteleri, q (mg.g⁻¹), aşağıdaki (1) numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

burada; C₀, C_e, V ve m sırasıyla başlangıç toryum konsantrasyonu (mg.L⁻¹), denge durumundaki toryum konsantrasyonu (mg.L⁻¹), çözelti hacmi (mL) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

Çalışmada her bir değişkenin ayrı ayrı incelendiği, zaman ve kimyasal sarfiyata sebep olan klasik yöntem yerine deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Taguchi metodu, minimum sayıda deney ile optimize edilmiş parametre kombinasyonlarını belirlemek için kullanılan, deneysel hataları ve işlem çeşitliliğini azaltan, deneylerin tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla ortogonal diziler ile deney koşullarının belirlendiği tasarım yöntemidir. S/N oranı, kalite özelliklerinin istenilen değerlerden

sapmasını ölçmek için Taguchi tarafından önerilen ölçülebilir bir değerdir. S/N oranı; nominal değer daha iyi, küçük daha iyi ve daha büyük daha iyi olmak üzere üçe ayrılmaktadır [14,16]. Tablo 1'de modele ait tasarım formülleri listelenmiştir.

Tablo 1. S/N oranı model tasarım formülleri

Model	Formül
Nominal değer daha iyi	$\frac{S}{N} = -10 \log \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - m)^2}{n}$
Küçük daha iyi	$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right)$
Daha büyük daha iyi	$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right)$

Biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametreler süre, pH, başlangıç toryum konsantrasyonu ve sıcaklık olmak üzere her bir faktör üç seviyede incelenmiştir. Taguchi'nin dört parametre ve üç seviye içeren "L9 ortogonal dizi matrisi" kullanılmıştır. İncelenen değişken seviyeleri ve aralıkları Tablo 2'de gösterilmektedir. Çalışmada seviye aralıkları

aşağıda belirtilen hususlar dikkate alınarak belirlenmiştir:

(i) atık çözeltilerdeki toryum derişim miktarı göz önüne alınarak başlangıç toryum konsantrasyonu 25-100 mg.L⁻¹ olarak ele alınmıştır [17].

(ii) pH'si 4'ten büyük olan çözeltilerde Th(IV) iyonu, Th(OH)₄ (K_{SP} = 2.0x10⁻⁴⁵) olarak hidrolizlenerek polimerleşebilir. Bundan dolayı, çalışmada çözelti pH aralığı 2-4 olarak seçilmiştir [3].

(iii) çalışmada kullanılan adsorbanın biyolojik yapısında oluşabilecek herhangi bir bozunmayı önlemek amacıyla sıcaklık parametresi 15°C-35°C aralığında incelenmiştir [18].

Operasyonel değişkenlerin eşzamanlı etkisini belirlemek için L9 ortogonal dizi matrisi ile sadece 9 deney gerekmektedir. Her deney iki kez tekrarlanmış ve S/N oranı Minitab yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. S/N oranı, bir deney setindeki her bir deneme için her bir yanıtın değişkenliğini (hassaslık seviyesi) ifade eder. Hassasiyeti etkileyen herhangi bir faktör gürültü, her bir operasyonel değişkenin değişmesine karşılık gelen cevap ise sinyal olarak adlandırılmaktadır. Deney planı Tablo 3'de listelenmiştir.

Tablo 2. Değişken seviyeleri ve aralıkları

Değişkenler	Değişken Kodları	Birim	Seviye ve Aralıklar		
			-1	0	1
Başlangıç Toryum Konsantrasyonu	X ₁	mg.L ⁻¹	25	50	100
pH	X ₂		2	3	4
Sıcaklık	X ₃	°C	15	25	35
Temas Süresi	X ₄	dk.	5	60	120

Tablo 3. *Helianthus annuus* çekirdeği kabuklarında toryum adsorpsiyonu için L9 ortogonal dizisi

Gözlem	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	-1	-1	-1	-1
2	0	-1	0	0
3	1	-1	1	1
4	0	0	-1	1
5	1	0	0	-1
6	-1	0	1	0
7	1	1	-1	0
8	-1	1	0	1
9	0	1	1	-1

3. Bulgular

3.1. Taguchi Metodu Sonuçları

Taguchi deneysel tasarımı L9 ortogonal dizisine göre yapılmıştır ve bunun sonucunda 9 deney gerekmektedir. Her deney iki kez tekrarlanmış olup (R₁ ve R₂), 18 deneme yapılmıştır.

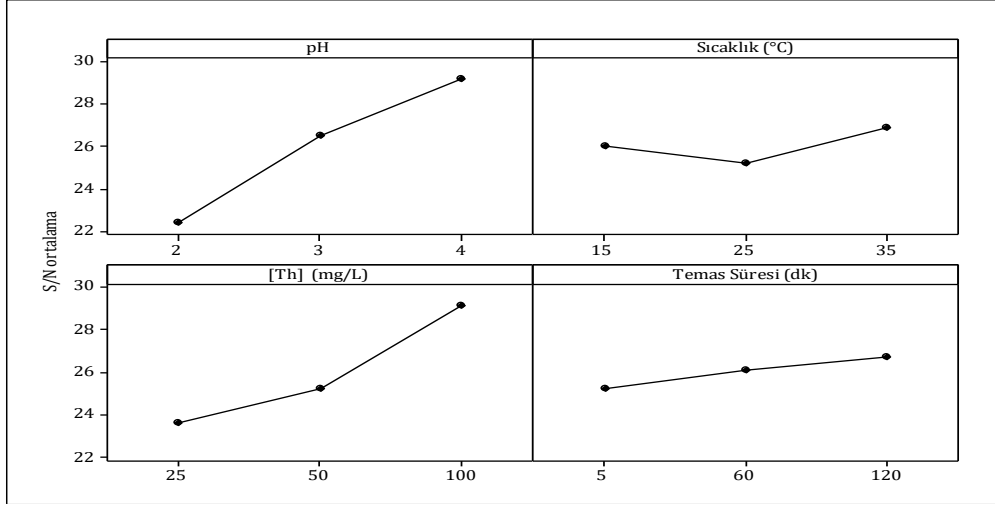
3.1.1 Sinyal / Gürültü Oranı Analizi

Helianthus annuus çekirdeği kabukları ile atık çözeltilerden toryumu uzaklaştırma kapasitesinin hesaplanması için, S/N oranına ait "daha büyük daha iyi" performans karakteristiği denklemi seçilmiştir. S/N oranı analizi sonuçları Tablo 4'te listelenmiştir. İncelenen dört

parametrenin ortalama S/N oranına etkileri Şekil 1'de görülmektedir. "Daha büyük daha iyi" karakteristiği istenilen durum olduğundan S/N oranına ait en büyük değer seviyesi optimum seviyeyi ifade etmektedir ve buna göre belirlenen optimum koşullar Tablo 5'te verilmiştir. Bu koşullarda hesaplanan optimum alım kapasitesi 39,86±096 mg.g⁻¹'dir. Kütahyalı ve Eral [19]'ın yaptığı bir çalışmada zeytin çekirdeklerinden üretilen aktif karbon üzerine toryum adsorpsiyonunda alım verimi 21,28 mg.g⁻¹ bulunmuştur. Deb ve arkadaşları [3]'nın çalışmasında ise modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler adsorban olarak kullanılmış ve bu çalışmada da toryum alım verimi 10,58 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar gözönüne alınarak *Helianthus Annuus* çekirdeği kabuklarının toryum gideriminde etkin bir adsorban olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Tablo 4. S/N Oranı Analiz Sonuçları

Gözlem	Alım Kapasitesi (g, mg.g ⁻¹)		S/N Oranı
	R ₁	R ₂	
1	9,13	9,27	19,28
2	10,51	11,68	20,90
3	23,12	22,22	27,11
4	20,07	22,02	26,46
5	25,80	24,69	28,04
6	18,56	17,42	25,10
7	43,00	39,66	32,33
8	21,62	21,34	26,64
9	24,91	28,08	28,46



Şekil 1. Farklı değişken seviyelerine karşı çizilen ortalama S/N oranları.

Tablo 5. Optimum koşullar

Parametre	Optimum Seviye
X ₁ : Başlangıç toryum konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	100
X ₂ : pH	4
X ₂ : Sıcaklık (°C)	35
X ₄ : Temas Süresi (dk)	60

koşullarda gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğine dair bilgi vermektedir. Tablo 6'da ANOVA analizi sonuçları listelenmiştir. Değişken parametrelerin F değerlerinin 1'den büyük olması, bu parametrelerin hata varyansından daha büyük farklılıklara sahip olduğu anlamına gelmektedir ve bu da pH ve başlangıç toryum konsantrasyonunun yanı sıra diğer önemli etkileri olduğunu belirtmektedir. Toryum adsorpsiyonu üzerinde değişken parametrelerin etkilerinin anlamlı olduğunu yorumlamaya olanak sağlayan P değerleri açısından da ANOVA analizi incelendiğinde, pH ve başlangıç toryum konsantrasyonunun sahip olduğu 0,05'ten küçük P değerleri ile toryum adsorpsiyonu üzerinde etkisinin anlamlı olduğu belirlenmiştir.

3.1.2 ANOVA Analizi

Çalışmamızda her bir değişkenin toryum adsorpsiyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen ANOVA analizi; gözlemlenen sonuçların güvenilirliği ve yapılan deneylerin kontrollü

Tablo 6. Toryum adsorpsiyonu için ANOVA Analizi

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regresyon	4	659,198	659,198	164,8	14,513	0,01193
pH	1	357,887	357,887	357,887	31,5171	0,004947
Sıcaklık	1	3,255	3,255	3,255	0,2867	0,620743
[Th]	1	295,332	295,332	295,332	26,0082	0,006983
Temas Süresi	1	2,724	2,724	2,724	0,2399	0,649959
Hata	4	45,421	45,421	11,355		
Toplam	8	704,62				

4. Tartışma ve Sonuç

Helianthus annuus çekirdeği kabukları üzerinde toryum adsorpsiyonunun incelenmesinde değişken parametrelerin optimize edilmesi için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. S/N oranının “daha büyük daha iyi” modeli ve L9 ortogonal dizi matrisi seçilmiştir ve bu da 9 deneyin tasarımı için yeterli olduğunu göstermektedir. Her deneme iki kez tekrarlanmıştır. Tasarım geçerliliği ve öngörülen tepkinin kalitesi ANOVA'dan incelenmiştir. Buna göre, pH ve başlangıç toryum konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerinde etkisinin anlamlı olduğu görülmüştür. İstenilen güven aralığında tasarım modelinin uygun olduğu görülmüştür. Tasarım sonucu optimum koşullar; temas süresi 1 saat, pH 4, 35°C sıcaklık ve başlangıç toryum konsantrasyonu 100 mg.L⁻¹ olarak belirlenmiş olup, optimum alım kapasitesi 39,86±096 mg.g⁻¹'dir. Yapılan çalışma ile *Helianthus annuus* çekirdeği kabuklarının toryum iyonlarının atık çözeltilerden uzaklaştırılmasında hem alternatif bir adsorban olarak kullanılabilmesi hem de atık kabukların değerlendirilmesi açısından dikkat çekici olduğu düşünülmektedir.

Kaynakça

- [1] Yang, S.K., Tan, N., Yan, X.M., Chen, F., Long, W., Lin, Y.C. 2013. Thorium(IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus *Fusarium* sp. #ZZF51, *Marine Pollution Bulletin*, Cilt. 74, s. 213-219. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.06.055.
- [2] Soltani, N., Haddadi, H., Asgari, M., Rajabzadeh, N. 2015. Adsorptive stripping voltammetric detection of thorium on the multi-walled carbon nanotube modified screen printed electrode, *Sensors and Actuators B*, Cilt. 220, s. 1212-1216. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.106 0925-4005.
- [3] DEB, A.K.S., Mohanty, B.N., Ilaiyaraja, P., Sivasubramanian, K., Venkatraman, B. 2013. Adsorptive removal of thorium from aqueous solution using diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt. 295, s. 1161-1169. DOI: 10.1007/s10967-012-1899-3.
- [4] Varala, S., Kumari, A., Dharanija, B., Bhargava, S.K., Parthasarathy, R., Satyavathi, B. 2016. Removal of thorium (IV) from aqueous solutions by deoiled karanja seed cake: Optimization using Taguchi method, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt. 4, s. 405-417. DOI: 10.1016/j.jece.2015.11.035 2213-3437.
- [5] Karimi, M., Milani, S.A., Abolghashemi, H. 2016. Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM), *Journal of Nuclear Materials*, Cilt. 479, s. 174-183. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.07.020 0022-3115.
- [6] Kütahyalı C., Sert Ş., Çetinkaya B., Yalçıntaş E., Acar M.B. 2012. Biosorption of Ce(III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design, *Wood Science and Technology*, Cilt. 46, s. 721-736. DOI: 10.1007/s00226-011-0437-8.
- [7] Anagnostopoulos, V.A., Koutsoukos, P.G., Symeopoulos, B.D. 2015. Removal of U(VI) from Aquatic Systems, Using Winery By-Products as Biosorbents: Equilibrium, Kinetic, and Speciation Studies, *Water Air Soil Pollution*, Cilt. 226, s. 107. DOI: 10.1007/s11270-015-2379-5.
- [8] Khamseh, A.Gh., Ghorbanian, S.A. 2018. Experimental and modeling investigation of thorium biosorption by orange peel in a continuous fixed-bed column, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt. 317, s. 871-879. DOI: 10.1007/s10967-018-5954-6.
- [9] Huang, Y., Hu, Y., Chen, L., Yang, T., Huang, H., Shi, R., Lu, P., Zhong, C. 2018. Selective biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions by ginkgo leaf, *PLoS ONE* 13(3): e0193659. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193659>.
- [10] Bhainsa, K.C., D'Souza, S.F. 2009. Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 165, s. 670-676. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.033.
- [11] Zuykov, M., Pelletier, E., Saint-Louis, R., Checa, A., Demers, S. 2012. Biosorption of thorium on the external shell surface of bivalve mollusks: The role of shell surface microtopography, *Chemosphere*, Cilt. 86, s. 680-683. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.023.
- [12] Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K. 2009. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 162, s. 365-372. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.048.
- [13] Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, Sillanpää, M. 2016. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Cilt. 13, s. 493-500. DOI: 10.1007/s13762-015-0855-5.
- [14] Madan, S.S., Wasewar, K.L. 2017. Optimization for benzenoacetic acid removal from aqueous solution using CaO₂ nanoparticles based on Taguchi method, *Journal of Applied Research and Technology*, Cilt. 15, s. 332-339. DOI: 10.1016/j.jart.2017.02.007.
- [15] Santra, D., Joarder, R., Sarkar, M. 2014. Taguchi design and equilibrium modeling for fluoride adsorption on cerium loaded cellulose nanocomposite bead, *Carbohydrate Polymers*, Cilt. 111, s. 813-821. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.040.
- [16] Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R., Asgari, M. 2018. Optimization of Pb(II) ions adsorption on nano-hydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 349, s. 186-194. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.056.
- [17] Aslani M.A.A., Erentürk S., Eral M., 2001. Thorium (IV) sorption on ignited *Sarcotragus muscarum* its kinetic and thermodynamic parameters, *Journal of*

- Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Cilt. 250, s. 153-157. DOI: 10.1023/A:1013203618134.
- [18] Aslani M.A.A., Eral M., 1994. Investigation of uranium recovery from dilute aqueous solutions using silk fibroin, Biological Trace Element Research, Cilt. 4345, s. 737-743. ISPN : 0-89603-300-7.
- [19] Kütahyalı Aslani C., Eral M., 2010. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones Kinetic and thermodynamic aspects, Journal of Nuclear Materials, Cilt. 396, s. 251-256. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.11.018.