



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Maxilon Blue GRL Boyar Maddesinin İllit Kil Minerali İle Gideriminin Optimizasyonu

 Nilgün VOLKAN^a,  Elif ÖZMETİN^{a,*}

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: eozaetin@balikesir.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.863992

Öz

Yüksek miktarda kimyasal madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları önemli çevresel kirlenici kaynaklarındandır. Çalışmada, tekstil endüstrisinde ürünlerin boyanmasında kullanılan katyonik boyar maddelerden olan Maxilon Blue GRL'nin ucuz ve ülkemizde bol bulunan illit kil minerali ile giderimi araştırılmıştır. FTIR, XRF ve SEM analizleri ile kil mineralinin karakterizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon yöntemi olarak Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Optimizasyon yönteminde başlangıç boyar madde konsantrasyonu (100-500 mg/L), katı sıvı oranı (0,2-0,6 g/L), pH (4-8) ve sıcaklık (15-55 °C) bağımsız değişkenler olarak, yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi (q) ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. MKT'den belirlenen tasarım şartlarında kesikli sistemde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar YYY'de değerlendirilerek yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesinin hesaplanabileceği model denklemler türetilmiştir. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi için elde edilen deneysel sonuçlar ile model sonuçları karşılaştırılmış ve % 95 güvenilirlik seviyesi için R² değerleri sırası ile 0,9845 ve 0,9509 olmuştur. Ayrıca ANOVA analizi yapılarak prosesi etkileyen parametreler ve parametrelerin ikili etkileşimleri ortaya konulmuştur. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesini maksimum yapan şartlar ayrı ayrı belirlenmiş ve bu şartlarda doğrulama deneyleri yapılmıştır. Yüzde giderim verimi için elde edilen optimum şartlar; başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, katı sıvı oranı 0,6 g/L ve sıcaklık 15 °C olarak belirlenmiş ve bu şartlarda %100 boya giderimi sağlanmıştır. Adsorbent kapasitesi için elde edilen optimum şartlar ise; başlangıç boya konsantrasyonu 250 mg/L, pH 8, katı sıvı oranı 0,2 g/L ve sıcaklık 55 °C olarak belirlenmiştir, bu şartlarda 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Maxilon Blue GRL, İllit, Yanıt Yüzey Yöntemi.

Optimization of Maxilon Blue GRL Dye Removal By Illite Clay Mineral

ABSTRACT

Textile industry wastewater which contains high chemical materials is one of the important sources of the environmental pollutants. In this study, the removal of Maxilon Blue GRL cationic dye, which is used for dyeing of products in the textile industry, with the cheap and abundant illite clay mineral in our country has been investigated. The clay mineral was characterized by FTIR, XRF and SEM analyzes. The Central Composite Design (CCD) of the Response Surface Methodology (RSM) was used as optimization method. In the optimization method, the initial dye concentration (100-500 mg/L), solid to liquid ratio (0,2-0,6 g/L), pH (4-8) and temperature (15-55 °C) were chosen as independent variables, and the removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) were selected as dependent variables. Experiments were carried out in a batch system under the design conditions determined from CCD. The experimental results are evaluated by RSM and model equations in which removal efficiency and adsorbent capacity can be calculated were derived from RSM. The comparison of the results obtained from experimental and model equations for removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) was performed and R² values for the confidence level of 95% were 0.9845 and 0.9509, respectively. In addition, the

parameters affecting the process and the dual interactions of the parameters were revealed by ANOVA analysis. The conditions that maximize the removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) were determined for each individually and confirmation experiments carried out under these conditions. The optimum conditions for removal efficiency (%) were determined as initial concentration (100 mg/L), pH (4), solid to liquid ratio (0,6 g/L) and temperature (15 °C) and dye removal efficiency of 100% was obtained in these conditions. Otherhand, the optimum conditions for adsorbent capacity were determined as initial dye concentration (250 mg/L), pH (8), solid to liquid ratio (0.2 g/L) and temperature (55 °C) and the adsorbent capacity was obtained as 631.5 mg/g in these conditions.

Keywords: Maxilon Blue GRL, Illite, Response Surface Methodology

I. GİRİŞ

Sentetik boyalar, tekstil, kağıt, deri tabaklama, gıda işleme, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı ve boya üretim endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2,3,4,5]. Dünyada 10.000'den fazla çeşit ticari boya vardır ve yılda 7×10^5 tonun üzerinde tüketilmektedir [2]. Özellikle tekstil endüstrisinde bu boyanın yaklaşık yarısı kullanılır ve 1 kg tekstil boyasını işlemek için 200 L suya ihtiyaç duyulduğundan bu endüstride aşırı miktarda su tüketilmektedir [6]. Dünyada tekstil endüstrisindeki toplam boya tüketimi 10.000 ton/yıl'ın üzerindedir ve yaklaşık yılda 100 ton boya atık sulara karışmaktadır [1].

Tekstil endüstrisi, organik ve inorganik kimyasal türlerin yüksek konsantrasyonuyla karakterize edilen önemli bir kirletici kaynağıdır [7]. Bu endüstride, asidik veya kostik çözülmüş katılar, toksik maddeler dahil olmak üzere çok sayıda bileşikler ve farklı boyalar içeren atık sular açığa çıkar. Kullanılan boyaların çoğu insanlar, balık türleri ve mikroorganizmalar için kanserojen, mutajenik, teratojenik ve ayrıca toksiktir [8,9].

Tekstil atık suları, güçlü renk, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve değişen pH seviyeleri ile karakterize edilir. Yüzeysel sularına karışan boyalar, güneş ışığının suya nüfuz etmesini engelleyerek sulu ortamlardaki fotosentetik aktiviteyi azaltır ayrıca boyalar ve pigmentler toprak mikroorganizmalarının ölümüne neden olur. Bu nedenle, boya içeren atık sular sulama için uygun değildir [10].

Boya ile kirlenmiş atık suların arıtılmasında adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, çökeltme, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, membran prosesleri ve ters ozmoz gibi çeşitli alternatif yöntemler kullanılmaktadır [11,12]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar, biyolojik arıtım gibi geleneksel atık su arıtma işlemleriyle etkili bir şekilde uzaklaştırılmamaktadır [13]. Adsorpsiyon, ekonomik ve çevre dostu olması, karlılığı, yüksek etkinliği, kolay kullanımı, yüksek seçiciliği ve düşük maliyeti açısından diğer yöntemlere göre üstün bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir [11,12,13,14]. Buna ilave olarak adsorpsiyon sürecinde zararlı maddelerin oluşumu daha azdır ve adsorbanların rejenerasyonu kolaydır [12]. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi, atık sulardan renk giderimi için başarıyla kullanılan etkili bir teknik olarak ortaya çıkmaktadır [9,13,14,15,16]. Kirlilik kontrolü kapsamında proses sonunda hiçbir tehlikeli materyal ortaya çıkarmaması ve uygun maliyetli adsorbentlerin keşfedilmesi adsorpsiyonu Dünya çapında ekonomik bir boya giderim yöntemi haline getirmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından da en iyi kontrol yöntemlerinden biri olarak kabul edilmiş ve sınıflandırılmıştır [17].

Adsorpsiyon yönteminin etkinliği, kullanılan adsorbanların kapasitelerine ve maliyetine bağlıdır [9]. Adsorpsiyon işleminin maliyetini daha da düşürmek için, ekonomik, kolay elde edilebilir, güçlü afiniteye sahip ve yükleme kapasitesi yüksek adsorbanlar tercih edilir [12]. Düşük maliyetli malzemeler arasında kil mineralleri, dünyanın çoğu kıtasında bol bir şekilde bulunması, yüksek adsorpsiyon ve iyon değişim özelliğine sahip olmasından dolayı potansiyel arıtma alternatifi olarak önerilmiştir [9]. İllit kil minerali uygun katyon değişim kapasitesi ve yüzey alanına sahip olması nedeni ile birçok bileşen için iyi bir adsorbenttir [18]. Adsorbent olarak illit kil mineralinin kullanıldığı boya giderim çalışmaları mevcuttur [2,12,19,20,21,22].

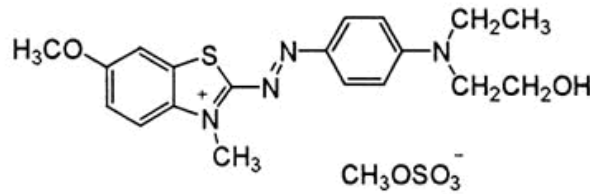
Atıksuların yüksek kalitede arıtımının sağlanmasında adsorpsiyon prosesinin tasarımı çok önemlidir [17]. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, faktörlerin etkilerini değerlendirmek ve optimum koşulları araştırmak için kullanılan istatistiksel bir tekniktir [23]. YYY, birden fazla parametreyi ve bunların etkileşimlerini değerlendirmek için gereken deneysel denemelerin sayısını azaltır [24]. Bu da süreçlerde önemli ölçüde daha az laboratuvar çalışması ve malzeme tüketimi ile sonuçlanır. Ayrıca YYY, incelenen faktörlerin uygunluğunun ve istatistiksel öneminin ortaya konulması ve faktörler arasındaki etkileşim-etkilerin değerlendirilmesine izin veren matematiksel modellerin geliştirilmesini sağlar. Son yirmi yılda, çok değişkenli deneysel tasarım tabanlı yöntemler arasında YYY, özellikle çevresel ve kimyasal deneylerin tasarım, modelleme ve optimizasyonunda büyük ilgi görmektedir [25]. Literatürde boya gideriminde YYY'nin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [13,26,27,28,29].

Çalışmada tekstil sektörü boyar maddelerinden olan Maxilon Blue GRL katyonik boyasının sulu çözeltilerden gideriminde doğal kil minerallerinden illit kil minerali kullanılarak adsorpsiyon prosesinin YYY ile optimizasyonu amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MATERYAL

Çalışmada bazik bir boya olan Maxilon Blue GRL (MB GRL) diğer adıyla Basic Blue 41 kullanılmıştır. Boyar maddenin maximum dalga boyu 608 nm, molekül ağırlığı 482,6 g/mol, kimyasal formülü $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ dir ve kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Boyar maddenin 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanarak deneylerde seyreltme yoluyla bu çözeltilerden kullanılmıştır.



Şekil 1. Maxilon Blue GRL'nin yapısı.

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan illit kil minerali Ordu'nun Ünye ilçesinden temin edilmiştir. Kil minerali 105 °C etüvde 2 saat kurutulmuş, öğütülmüş ve 200 µm'lik elekten geçirilerek deneysel çalışmalarda elek altı kullanılmıştır. Kil mineralinin karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), X-ışını floresansı (XRF) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

B. DENEY TASARIMI

İllit kil minerali ile MB GRL boyasının gideriminde adsorpsiyon deneylerini tasarlamak için YYY'nin Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Deney tasarımında konsantrasyon, katı/sıvı oranı (K/S), pH ve sıcaklık bağımsız değişken, dagedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve yüzde giderim verimi (%) bağımlı değişken olarak seçilmiştir. Çalışmada seçilen parametreler ve ön denemeler yardımıyla belirlenen parametre seviyeleri Tablo 1'de verilmiştir. Deney tasarımında dört faktör beş seviye ve yedi tekrar deneyi olmak üzere 31 adet deney bulunmaktadır.

Tablo 1. Deney tasarımında kullanılan parametreler ve seviyeleri.

Parametreler	- α	-1	0	1	+ α
--------------	------------	----	---	---	------------

A - Konsantrasyon(mg/L)	100	200	300	400	500
B - K/S (g/L)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C – pH	4	5	6	7	8
D- Sıcaklık (°C)	15	25	35	45	55

C. DENEYLERİN YAPILIŞI

Adsorpsiyon deneyleri, MKT deney tasarımında belirlenen şartlarda kesikli sistemde yapılmış, deneylerde pH ayarlamaları için NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ön denemelerde denge süresi 180 dk olarak belirlenmiştir. Deneyler polietilen kaplarda 50 mL’lik boyar madde çözeltilerinde, 200 rpm karıştırma hızında çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda çıkarılan numuneler 5 dk 6000 rpm’de santrifüjlenmiş, çözeltide kalan konsantrasyonlar spektrofotometrede okunarak adsorpsiyon kapasiteleri Denklem 1 ve yüzde giderim verimleri Denklem 2 de gösterilen formüllerle hesaplanmıştır.

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

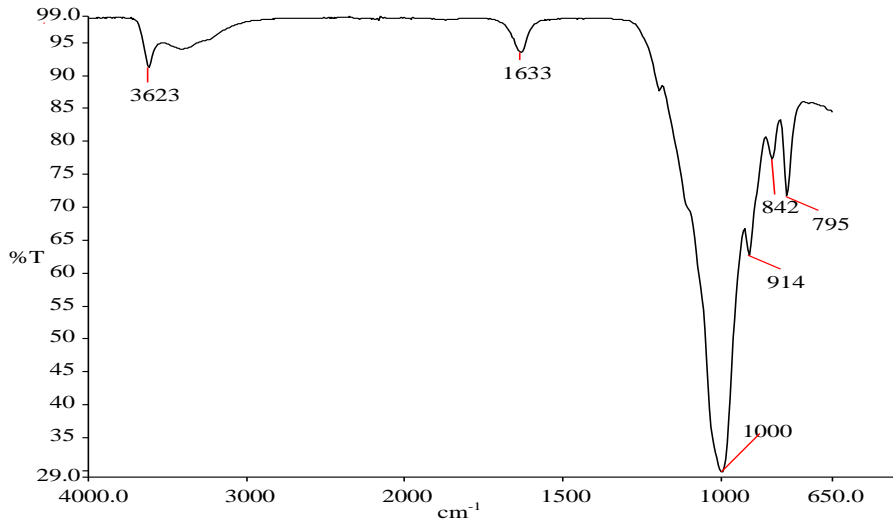
$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Denklemlerde C_0 başlangıç, C_e denge anındaki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), m adsorbent miktarını (g), V çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. KİL MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU

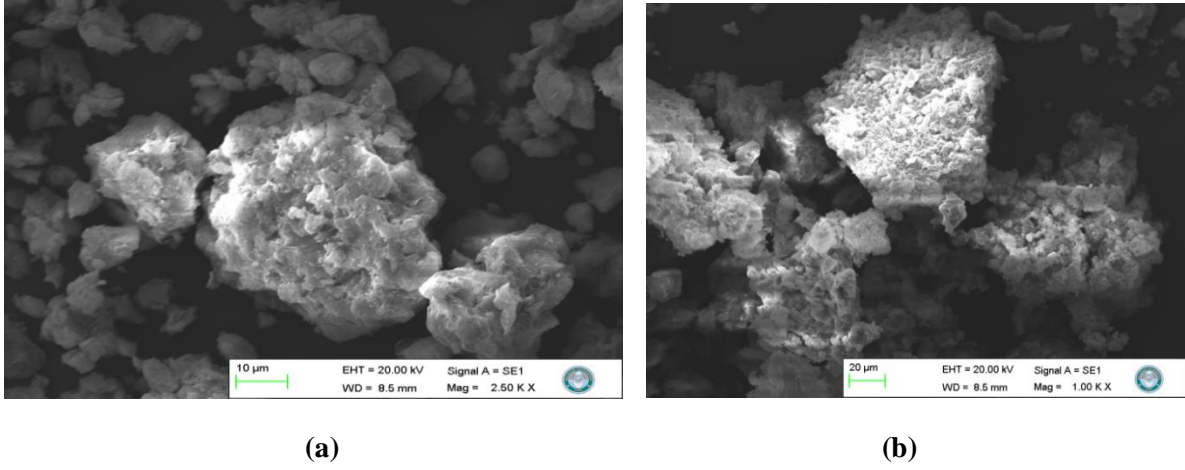
MB GRL boyar maddesinin gideriminde kullanılan kil mineralinin FTIR analiz sonuçları Şekil 2’de, ve XRF yöntemi ile yapılan kimyasal analizi Tablo 2’de verilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmasında kullanılan kil mineralinin 2:1 tipi illit kil minerali olduğu görülmüştür. İllit kil mineralinin MB GRL boyar madde adsorpsiyonundan önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri Şekil 3’te gösterilmiştir.



Şekil 2. İllit kil mineralinin FTIR sonuçları.

Tablo 2. İllitin kimyasal bileşimi (XRF).

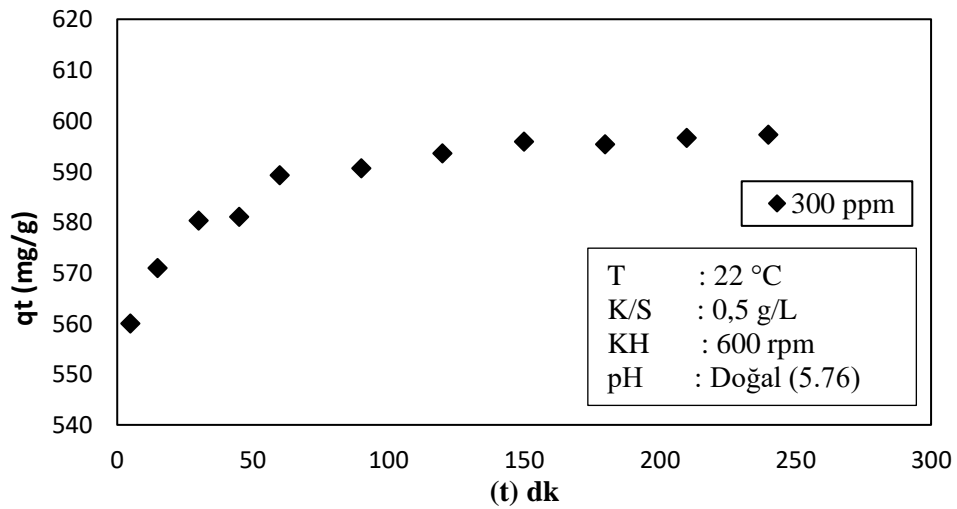
İçerik	Kildeki oranı %	İçerik	Kildeki oranı %	İçerik	Kildeki oranı %	İçerik	Kildeki oranı %
SiO ₂	76,17	Al ₂ O ₃	14,23	MgO	3,2	Na ₂ O	1,52
CaO	1,04	Fe ₂ O ₃	0,98	K ₂ O	0,7	TiO ₂	0,12
SO ₃	0,05	MnO	0,02	SrO	0,02	Cl	0,01



Şekil 3. (a) İllite ait SEM görüntüsü (b) İllitin MB GRL adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.

B. OPTİMİZASYON

Adsorpsiyon denge süresi, 300 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu, 22 °C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı, doğal çözelti pH sı (5,76) ve 0,5 g/L illit ilavesi şartlarında yapılan deney sonucunda 180 dk olarak belirlenmiştir (Şekil 4).



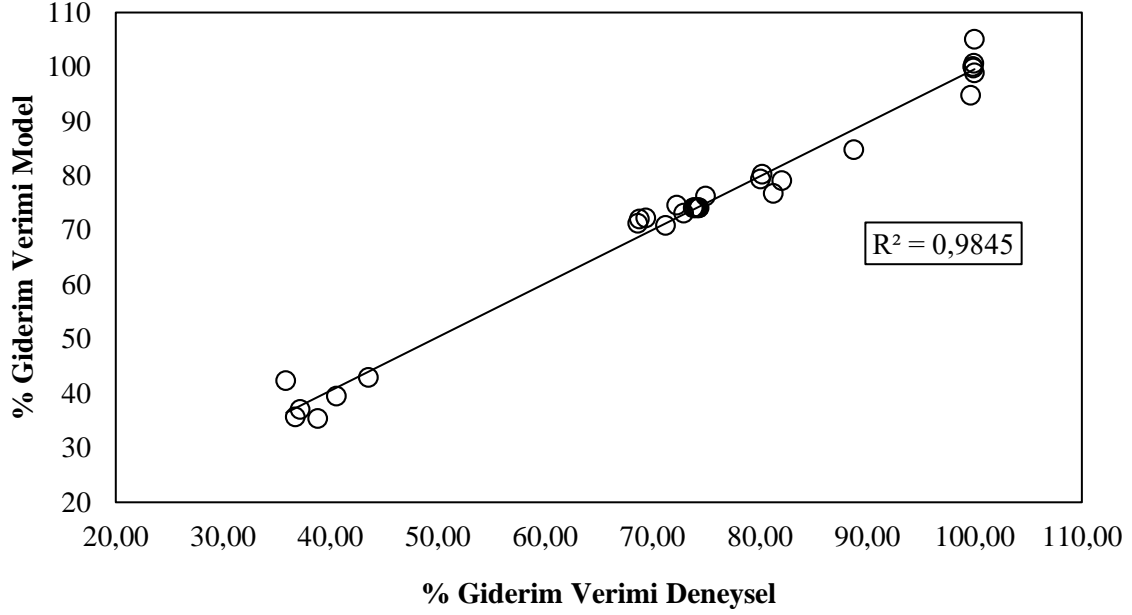
Şekil 4. Denge süresi belirleme çalışması.

MB GRL boyasının illit kil minerali kullanılarak giderimi MKT ile belirlenen deneysel şartlarda gerçekleştirilmiş, modelden elde edilen veriler ve deneysel sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

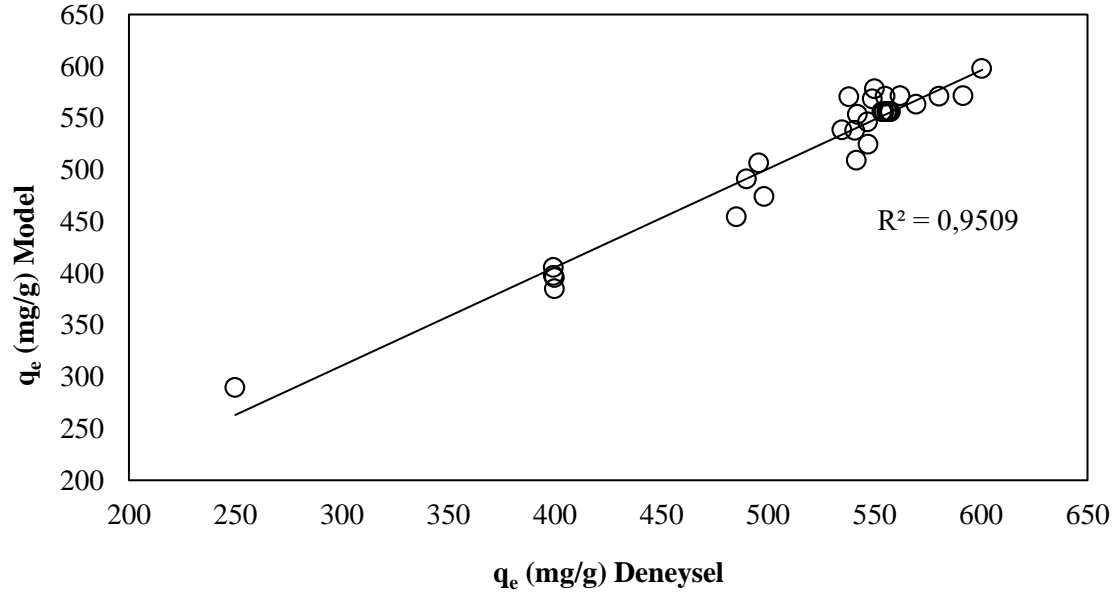
Tablo 3. YYY deney tasarımı ve sonuçları.

Deney No	Konsantrasyon (mg/L)	K/S (g/L)	pH	Sıcaklık (°C)	%Giderim Verimi		q _e (mg/g)	
					DeneySEL	Model	DeneySEL	Model
1	200	0,3	5	25	81,25	76,74	541,67	509,13
2	400	0,3	5	25	36,75	35,67	490,00	490,97
3	200	0,5	5	25	99,86	100,10	399,42	405,37
4	400	0,5	5	25	69,41	72,19	555,25	570,71
5	200	0,3	7	25	82,06	79,08	547,08	524,67
6	400	0,3	7	25	37,19	37,02	495,83	506,21
7	200	0,5	7	25	99,89	99,76	399,54	397,91
8	400	0,5	7	25	71,22	70,85	569,75	562,95
9	200	0,3	5	45	80,25	80,27	535,00	538,21
10	400	0,3	5	45	40,56	39,46	540,83	537,82
11	200	0,5	5	45	100,00	98,94	400,00	384,98
12	400	0,5	5	45	68,66	71,29	549,25	568,08
13	200	0,3	7	45	88,75	84,74	591,67	571,57
14	400	0,3	7	45	43,53	42,93	580,42	570,88
15	200	0,5	7	45	99,98	100,71	399,90	395,34
16	400	0,5	7	45	68,78	72,06	550,25	578,15
17	100	0,4	6	35	100,00	105,06	250,00	289,44
18	500	0,4	6	35	38,82	35,34	485,31	454,10
19	300	0,2	6	35	35,88	42,30	538,13	570,54
20	300	0,6	6	35	99,65	94,80	498,23	474,05
21	300	0,4	4	35	72,92	73,16	546,88	545,84
22	300	0,4	8	35	74,96	76,29	562,19	571,45
23	300	0,4	6	15	72,29	74,60	542,19	553,39
24	300	0,4	6	55	80,08	79,35	600,63	597,66
25	300	0,4	6	35	74,29	74,10	557,19	555,76
26	300	0,4	6	35	73,92	74,10	554,38	555,76
27	300	0,4	6	35	73,96	74,10	554,69	555,76
28	300	0,4	6	35	73,83	74,10	553,75	555,76
29	300	0,4	6	35	74,13	74,10	555,94	555,76
30	300	0,4	6	35	74,21	74,10	556,56	555,76
31	300	0,4	6	35	74,38	74,10	557,81	555,76

Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi için elde edilen deneysel sonuçlar %95 güvenilirlik seviyesinde model sonuçları ile karşılaştırılmış ve R² değerleri sırası ile 0,9845 ve 0,9509 olarak elde edilmiştir. Yüzde giderim verimi ve q_e için deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması grafik edilerek Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. R² değerinin 1'e yakın olması yüzde giderim verimi ve q_e için deneysel veriler ile model verilerinin uyumlu olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 5. % Giderim Verimi deneysel – model karşılaştırması



Şekil 6. qe deneysel- model karşılaştırılması

Deneysel verilerin modele işlenmesi sonucunda yüzde giderim verimi ve q_e 'nin hesaplanabileceği denklemler elde edilmiş Denklem 3 ve 4 'te verilmiştir. MKT 'den elde edilen denklemler kullanılarak deney yapılmadan yüzde giderim verimi ve q_e hesaplanabilmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{\% Giderim Verimi} = & 62,7 - 0,2347 \text{ Konsantrasyon (mg/L)} + 225,1 \text{ K/S (g/L)} + 0,49 \text{ pH} \\
 & - 0,252 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 0,000097 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)} \\
 & - 138,8 \text{ K/S (g/L)*K/S (g/L)} + 0,156 \text{ pH*pH} \\
 & + 0,00719 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
 & + 0,3289 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)} - 0,00248 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*pH} \\
 & + 0,000065 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 6,73 \text{ K/S (g/L)*pH} \\
 & - 1,175 \text{ K/S (g/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} + 0,0530 \text{ pH*Sıcaklık (}^\circ\text{C)}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
q_e \text{ (mg/g)} = & 369 + 1,185 \text{ Konsantrasyon (mg/L)} - 170 \text{ K/S (g/L)} + 5,4 \text{ pH} - 1,41 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
& - 0,004600 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)} - 837 \text{ K/S (g/L)*K/S (g/L)} \\
& + 0,72 \text{ pH*pH} + 0,0494 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
& + 4,587 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)} - 0,0007 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*pH} \\
& + 0,00444 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 57,5 \text{ K/S (g/L)*pH} \\
& - 12,37 \text{ K/S (g/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} + 0,446 \text{ pH*Sıcaklık (}^\circ\text{C)}
\end{aligned}
\tag{4}$$

Varyans analizi model ile deneysel çalışmanın uyumunun doğruluğu hakkında bilgi sağlamakla kalmaz aynı zamanda parametrelerin önemini de gösterir. F değerine göre elde edilen en önemli değerlerden biri hesaplanan olasılık veya P değeridir. P değeri, belirli bir olayın meydana gelme olasılığını temsil eden bir istatistiksel hipotez testindeki marjinal önem seviyesi olarak tanımlanabilir. P değerinin 0,05 ten küçük olması anlamlılık olarak kabul edilmektedir [25].

İllit üzerine MB GRL'nin adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerin etkisinin anlaşılması için yüzde giderim verimi ve q_e verilerine göre ANOVA analizi yapılmıştır. ANOVA analizinde 0,05'ten küçük olan P değerlerine sahip parametreler adsorpsiyon üzerinde etkilidir. ANOVA analizi % giderim verimi için Tablo 4 ve q_e için Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 4. % Giderim Verimi ANOVA analizi

	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri	P<0,05
Model	14	11784	841,7	72,44	0,000	Anlamlı
Linear	4	11472	2868,0	246,84	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)	1	7290	7290,1	627,44	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	4134	4133,7	355,77	0,000	Anlamlı
pH	1	15	14,6	1,26	0,278	-
Sıcaklık (°C)	1	34	33,8	2,91	0,108	-
Square	4	104	25,9	2,23	0,111	-
Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)	1	27	27,2	2,34	0,146	-
K/S (g/L)*K/S (g/L)	1	55	55,1	4,74	0,045	Anlamlı
pH*pH	1	1	0,7	0,06	0,809	-
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	15	14,8	1,27	0,276	-
2-Way Interaction	6	208	34,7	2,98	0,038	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)	1	173	173,1	14,90	0,001	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)*pH	1	1	1,0	0,08	0,774	-
Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (°C)	1	0	0,1	0,01	0,940	-
K/S (g/L)*pH	1	7	7,3	0,62	0,441	-
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	22	22,1	1,90	0,187	-
pH*Sıcaklık (°C)	1	5	4,5	0,39	0,543	-

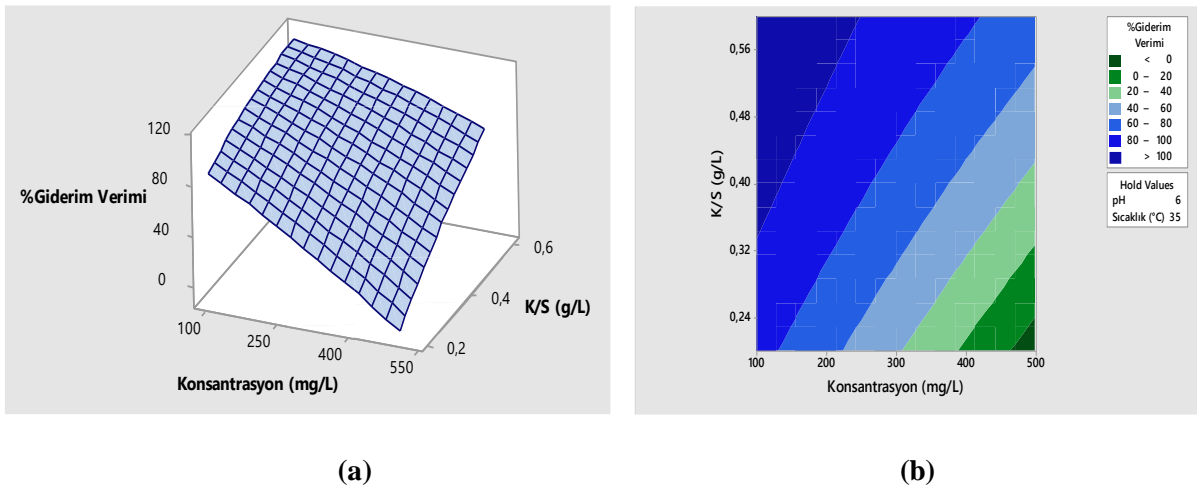
Boyar maddelerin giderimi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda ve varyans analiz sonuçlarına göre, boyaların adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörler, reaksiyon süresi, katı sıvı oranı, başlangıç konsantrasyonu ve pH'dır [25]. İllit yüzeyine MB GRL adsorpsiyonunda yüzde giderim verimi için yapılan ANOVA analizine göre P değerleri incelendiğinde, başlangıç boya konsantrasyonu ve K/S oranının çok etkili parametreler olduğu, pH ve sıcaklığın etkili olmadığı görülmektedir. Parametrelerin ikili etkileşimlerinde ise K/S (g/L)*K/S (g/L) ve Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) etkileşimi proses için anlamlıdır.

Tablo 5. q_e ANOVA analizi.

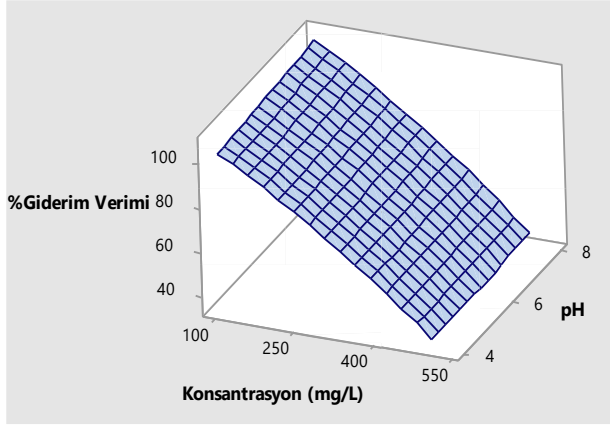
	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri	P < 0,05
Model	14	160456	11461,2	22,13	0,000	Anlamlı
Linear	4	58556	14639,1	28,26	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)	1	40666	40666,4	78,51	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	13966	13966,1	26,96	0,000	Anlamlı
pH	1	984	983,6	1,90	0,187	-
Sıcaklık (°C)	1	2940	2940,3	5,68	0,030	Anlamlı
Square	4	64620	16155,1	31,19	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)	1	60501	60500,7	116,81	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*K/S (g/L)	1	2002	2001,6	3,86	0,067	-
pH*pH	1	15	14,9	0,03	0,867	-
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	698	698,1	1,35	0,263	-
2-Way Interaction	6	37280	6213,3	12,00	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)	1	33670	33670,1	65,01	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)*pH	1	0	0,1	0,00	0,990	-
Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (°C)	1	316	315,6	0,61	0,446	-
K/S (g/L)*pH	1	529	528,7	1,02	0,327	-
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	2448	2447,5	4,73	0,045	Anlamlı
pH*Sıcaklık (°C)	1	318	317,6	0,61	0,445	-

q_e için yapılan ANOVA analizine göre P değerinin incelenmesinden, illit yüzeyine MB GRL adsorpsiyonu için proses üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu ve K/S oranının çok etkili olduğu ayrıca sıcaklığın proses üzerinde etkili olduğu fakat etkisinin konsantrasyon ve K/S oranından daha az olduğu görülmekte, pH'nın ise etkili olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca parametrelerin ikili etkileşiminde Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L), Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) ve K/S (g/L)*Sıcaklık (°C) anlamlıdır.

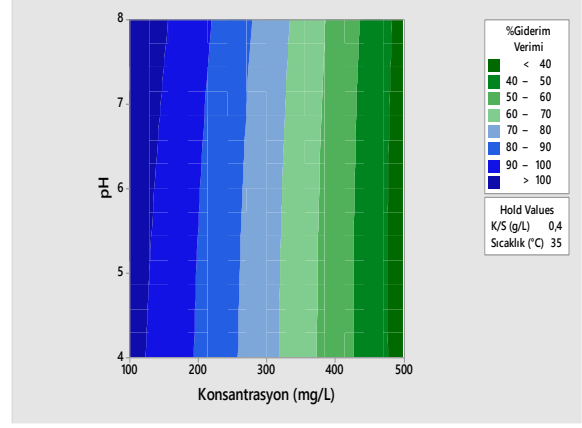
MB GRL boyasının gideriminde yapılan optimizasyon çalışmalarında, parametrelerin birbiri ile olan etkileşimini gösteren surface ve contour grafikleri yüzde giderim verimi için Şekil 7 - 12, q_e için ise Şekil 13 - 18 arasında verilmiştir. Grafiklerden ikili parametre etkileşimlerinde hangi aralıkta ne kadar verim veya kapasite elde edileceği görülebilir. Modelden elde edilen grafikler kullanılarak farklı parametre değerleri için proseste istenilen giderim şartları deney yapılmadan tahmin edilebilir. Bu durum arıtma proseslerinde süreçleri yönetmek açısından kolaylık sağlar.



Şekil 7. % Giderim verimi K/S (g/L)-Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

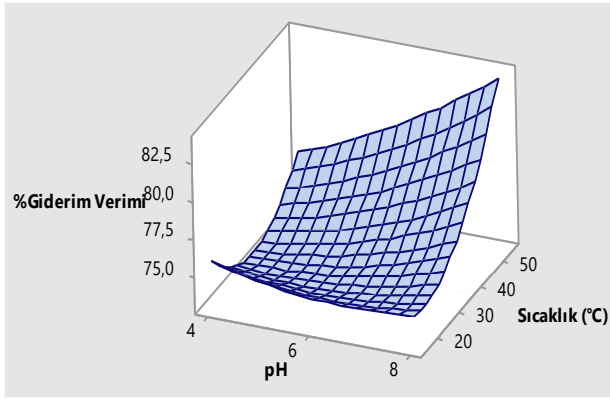


(a)

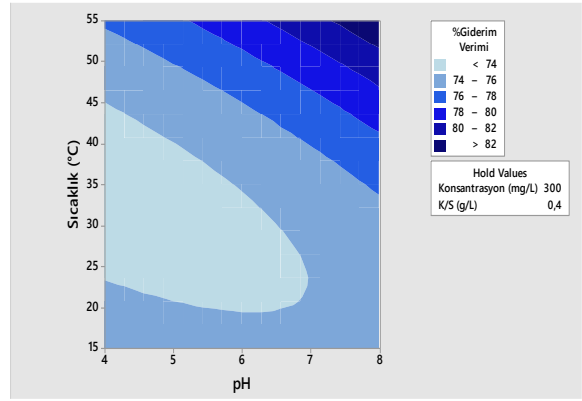


(b)

Şekil 8. % Giderim verimi pH - Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

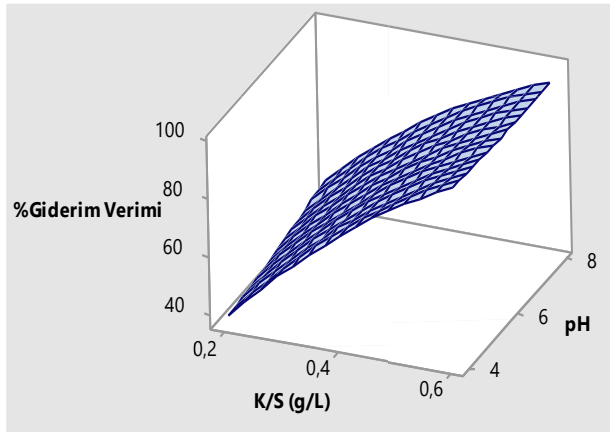


(a)

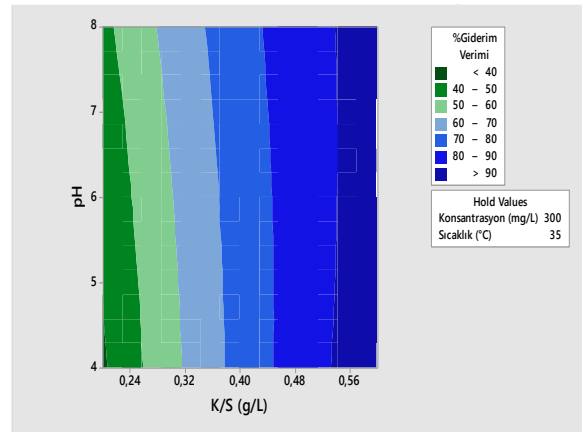


(b)

Şekil 9. % Giderim verimi sıcaklık - pH ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

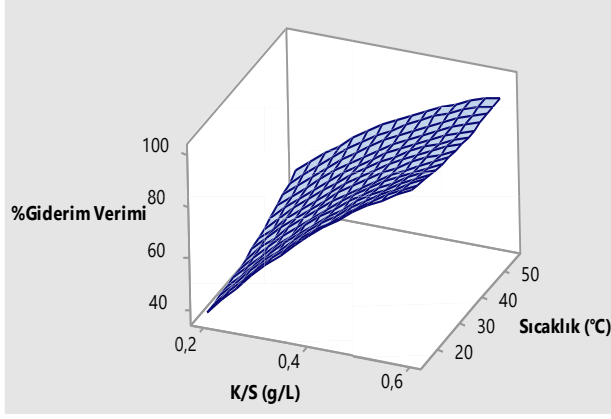


(a)

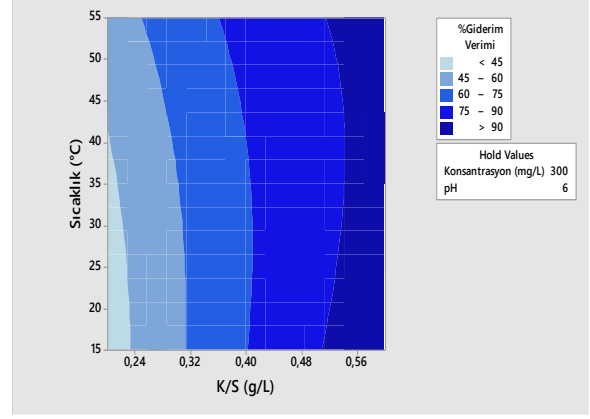


(b)

Şekil 10. % Giderim verimi pH - K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

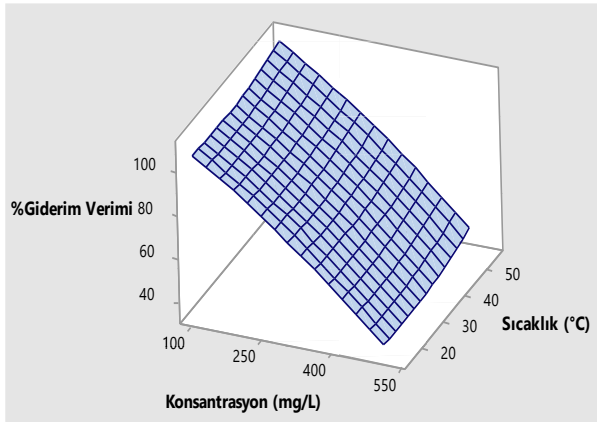


(a)

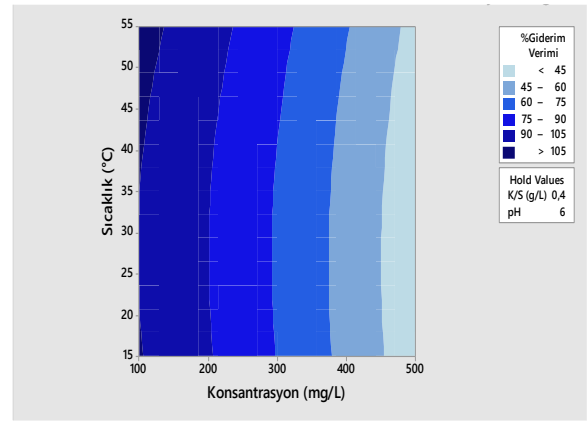


(b)

Şekil 11. % Giderim verimi Sıcaklık (°C) - K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

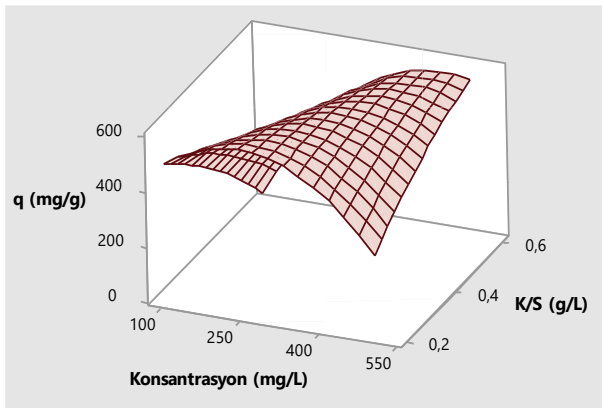


(a)

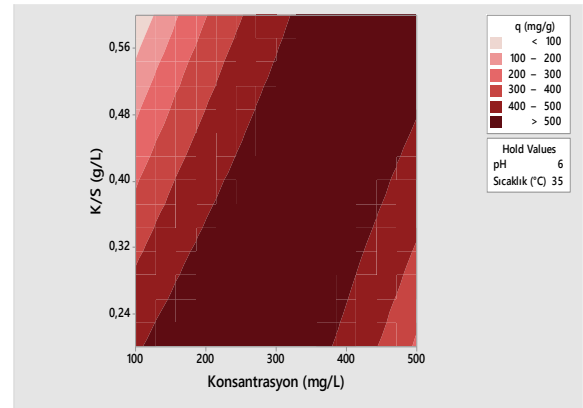


(b)

Şekil 12. % Giderim verimi Sıcaklık (°C) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

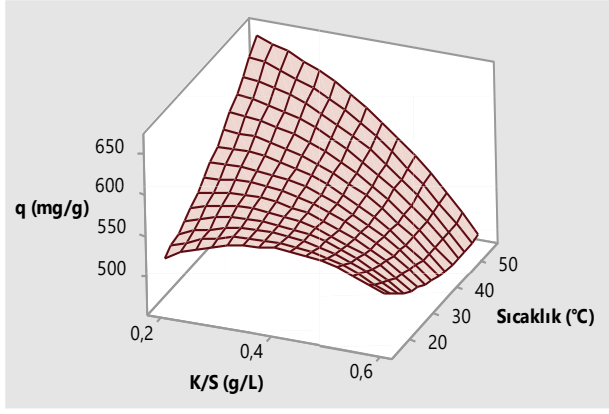


(a)

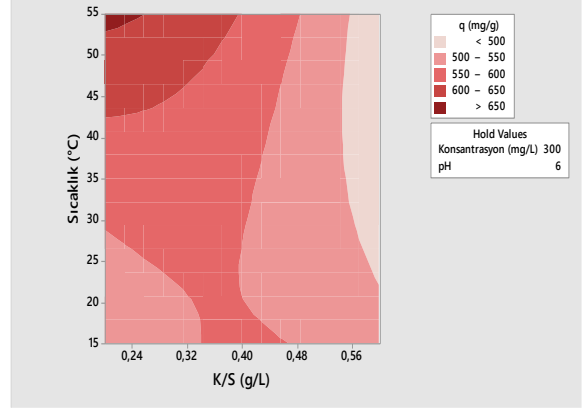


(b)

Şekil 13. Adsorpsiyon kapasitesinde K/S (g/L) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

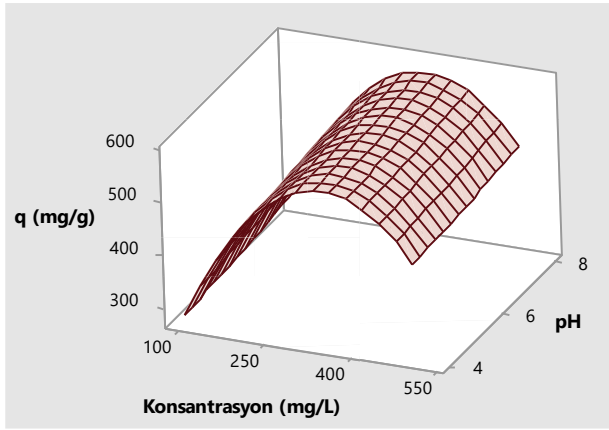


(a)

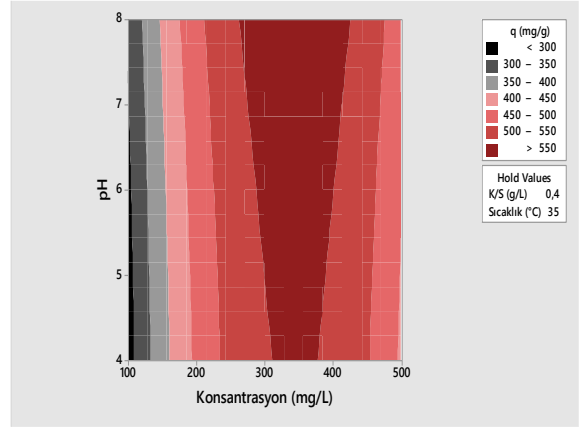


(b)

Şekil 14. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

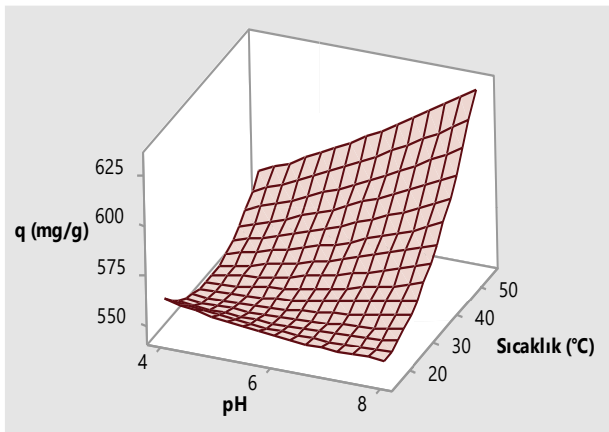


(a)

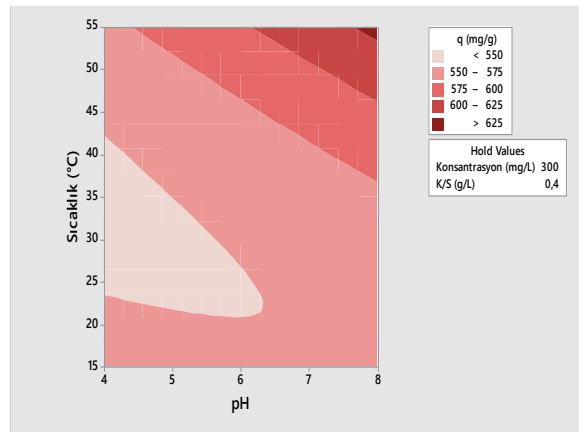


(b)

Şekil 15. Adsorpsiyon kapasitesinde pH – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

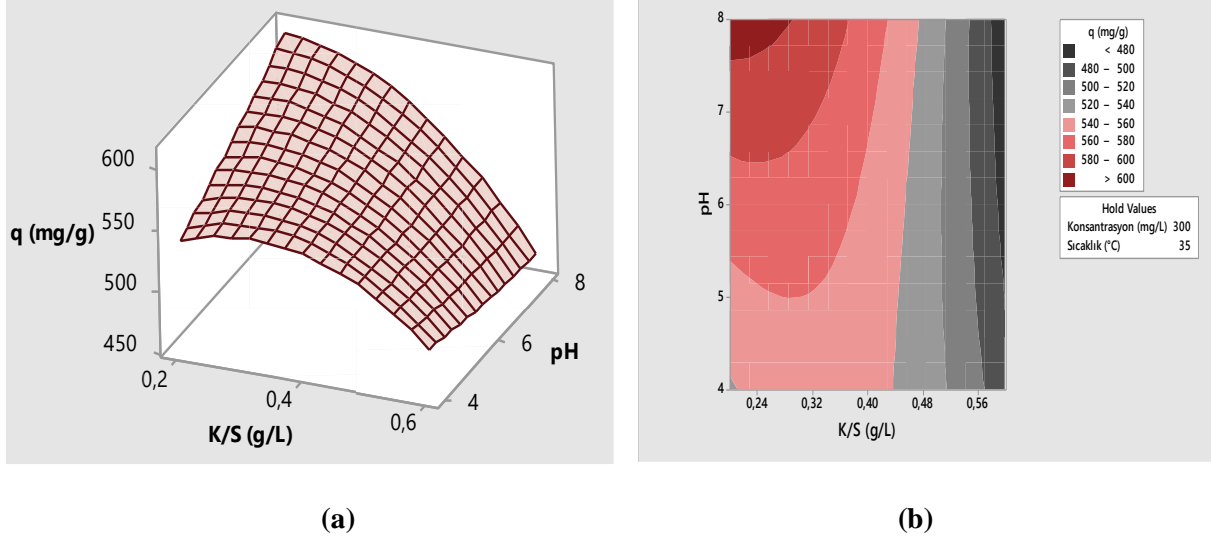


(a)

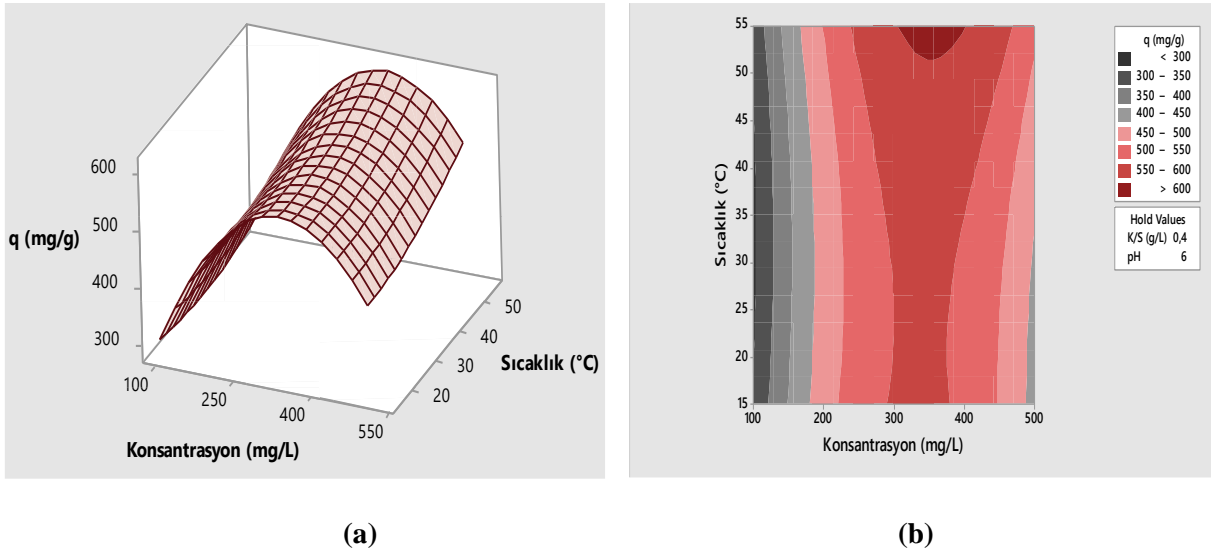


(b)

Şekil 16. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – pH ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.



Şekil 17. Adsorpsiyon kapasitesinde pH – K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.



Şekil 18. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

Optimizasyon bir proste istenen çıktıları elde etmek için faktörlerin en uygun seviyelerinin belirlendiği bir tekniktir. Genellikle boya giderim proseslerinde optimum şartları belirlemedeki amaç yüzde giderim verimini maksimize eden şartları elde etmektir [25].

MB GRL'nin illit ile gideriminde yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesine göre prosesi maksimum yapan şartları belirlemek amacıyla her iki bağımlı değişken ayrı ayrı optimize edilmiş ve optimizasyon ile belirlenen şartlarda doğrulama deneyleri yapılmıştır. Prosesi optimum yapan model şartları, model sonuçları ve bu şartlarda yapılan doğrulama deney sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Doğrulama deney sonuçları modelden tahmin edilen değer aralığında bulunarak sonuçların güvenilir olduğu test edilmiştir.

Tablo 6. *YYY'den elde edilen optimum şartlar ve sonuçlar.*

	Konsantrasyon (mg/L)	pH	K/S (g/L)	Sıcaklık (°C)	Model	DeneySEL
% Giderim verimi	100	4	0,6	15	99,7- 142,2	100
q_e (mg/g)	250	8	0,2	55	620,1- 835,8	631,5

Tablo 6'da verilen optimum şartlardan görüleceği üzere maksimum yüzde giderim verimi düşük başlangıç boya konsantrasyonu ve yüksek katı sıvı oranında elde edilmiştir. Boyanın başlangıç konsantrasyonu yüzde giderim verimi üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Genellikle yüzde boya giderim verimi adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon sitelerinin doygunluğundan dolayı başlangıç boya konsantrasyonundaki artış ile azalır. Diğer taraftan başlangıç boya konsantrasyonundaki artış adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olacaktır. Çünkü başlangıç boya konsantrasyonunun yüksek olması kütle transfer yürütücü kuvvetini artıracaktır. Adsorbent dozajı çalışmaları ise adsorbentin boya giderim çalışmasındaki etkinliğini ve ekonomik olarak kullanılması gereken minimum dozajı belirlemek için yapılır. Adsorbent dozunun artması ile adsorbent yüzeyi artacağından genellikle boyanın yüzde giderim verimi artar [11].

Optimizasyon sonuçları incelendiğinde MB GRL boyasının adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 55 °C de elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artışından prosesin endotermik olduğu söylenebilir. Bunun nedeni boya moleküllerinin hareketliliğinin artması ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artış olabilir [11].

Sepiyolit üzerine MB GRL boyasının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada benzer şekilde adsorbent kapasitesi artan sıcaklıkla artmaktadır [30]. Doğal zeolitik tüf kullanılarak MB GRL giderimi yapılan bir çalışmada 50 °C de 192,31 mg/g [31], asit aktivasyonu uygulanan bölgesel bir kil minerali ile yapılan çalışmada ise 73 mg/g kapasiteye [9] ulaşılmıştır. Bu çalışmada ise illit kullanılarak MB GRL boyasının gideriminde optimum şartlarda 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

IV. SONUC

Tekstil endüstrisinde kullanılan MB GRL katyonik boyasının illit kil minerali ile giderimi için Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarım optimizasyon yönteminin kullanıldığı bu çalışmada, yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi optimize edilmiştir. FTIR, XRF ve SEM analizleri ile kil minerali karakterize edilmiş ve 2:1 tipi illit minerali olduğu belirlenmiştir. Bağımsız parametreler olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, katı sıvı oranı ve sıcaklık seçilmiştir. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi verileri ile yapılan ANOVA analizi sonuçlarından, en etkili parametrelerin başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve katı sıvı oranı olduğu, adsorbent kapasitesi üzerinde ayrıca sıcaklığın da etkili olduğu görülmüştür. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesini maksimum yapan şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan doğrulama deneylerinden % 100 giderim verimi ve 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir. Bu sonuçlar ülkemizde bol miktarda bulunan kil minerallerinden olan illitin MB GRL boyasının gideriminde uygun bir materyal olabileceğini göstermektedir.

V. KAYNAKLAR

[1] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze , H.M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 109, pp. 172-184, 2014.

- [2] E. Özmetin, M. M. Kocakerim, "Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by illite clay," *Desalination and Water Treatment*, vol. 124, pp. 279-286, 2018.
- [3] H. M. Awwad, A. F. Alkaim, M. N. Al-Baiati, "Adsorption of Maxilon Blue (GRL) from Aqueous Solutions by using a novel nano-composite polymer," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 571, no. 1, pp. 012095, 2019.
- [4] A. M. K. Aljebori, A. N. Alshirifi, "Effect of Different Parameters on the Adsorption of Textile Dye Maxilon Blue GRL from Aqueous Solution by Using White Marble," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 24, no. 12, pp. 5813-5816, 2012.
- [5] M. B. Alqaragully, "Removal of Textile Dyes (Maxilon Blue, and Methyl Orange) by Date Stones Activated Carbon," *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, vol. 1, no. 1, pp. 48-59, 2014.
- [6] H. Emgili, E. Yabalak, Ö. Görmez, A. M. Gizir, "Degradation of Maxilon Blue GRL Dye Using Subcritical Water and Ultrasonic Assisted Oxidation Methods," *Gazi University Journal of Science*, vol. 30, no. 4, pp. 140-150, 2017.
- [7] Y. Çalışkan, S. Harbeck, N. Bektas, "Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 185-195, 2019.
- [8] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon," *King Saud University Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. 3381-3393, 2017.
- [9] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al-Suhaimi, "Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution," *Applied Clay Science*, vol. 116-117, pp. 23-30, 2015.
- [10] M. Korkmaz, C. Özmetin, B. A. Fil, E. Özmetin, Y. Yaşar, "Methyl violet dye adsorption onto clinoptilolite (Natural Zeolite): Isotherm and kinetic study," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 22, no. A5, pp. 1526-1536, 2013.
- [11] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [12] D. Ozdesa, C. Duran, H. B. Senturk, H. Avan, B. Bicer "Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral," *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, pp. 1-3, 2014.
- [13] C. E. Onu, J. T. Nwabanne, P. E. Ohale, C. O. Asadu, "Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 36, pp. 24-42, 2021.
- [14] K. Ellass, A. Laachach, A. Alaoui, M. Azzi, "Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco," *Applied Clay Science*, vol. 54, pp. 90-96, 2011.
- [15] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, "Textile dye removal by natural clay – case study of Fouchana Tunisian clay," *Environmental Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 373–380, 2010.

- [16] N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, R. Baltenweck, E. Errais, K. Semhi, M. Trabelsi-Ayadi, "Toward the understanding of the treatment of textile industries' effluents by clay: adsorption of anionic dye on kaolinite," *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 10, no.16, pp. 1-14, 2017.
- [17] I. Sentürk, M. Alzein, "Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent - Performance in batch and column system," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 16, 100254, 2020.
- [18] P. Chang, Z. Li, J. Jean, W. Jiang, C. Wang, K. Lin, "Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite," *Applied Clay Science*, vol. 67-68, pp.158-163, 2012.
- [19] B. A. Fil, M. Korkmaz, C. Özmetin, "Application of Nonlinear Regression Analysis for Methyl Violet (MV) Dye Adsorption from Solutions onto Illite Clay," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 37, no. 7, pp. 991-1001, 2016.
- [20] O. S. Omer, B. H. M. Hussein, A. M. Ouf, M. A. Hussein, A. Mgaidi, "An organified mixture of illite-kaolinite for the removal of Congo red from wastewater," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 12, no. 6, pp. 858-866, 2018.
- [21] O. Amrhar, H. Nassali, M. S. Elyoubi, "Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, no. 11, pp. 3054-3065, 2015.
- [22] K. S. Shabani, B. A. Orang, "Experimental Studies, Response Surface Methodology and Molecular Modeling for Optimization and Mechanism Analysis of Methylene Blue Dye Removal by Different Clays," *Journal of Mining and Environment*, vol. 11, no. 4, pp. 1079-1093, 2020.
- [23] K. M. Desai, S. A. Survase, P. S. Saudagar, S. S. Lele, R. S. Singhal, "Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: Case study of fermentative production of scleroglucan," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 41, pp. 266-273, 2008.
- [24] W. C. Lee, S. Yusof, N. S. A. Hamid, B. S. Baharin, "Optimizing conditions for enzymatic clarification of banana juice using response surface methodology (RSM)," *Journal of Food Engineering*, vol. 73, pp. 55-63, 2006.
- [25] S. Karimifard, M. R. A. Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review," *Science of the Total Environment*, vol. 640-641, pp. 772-797, 2018.
- [26] C. A. Igwegbea, L. Mohmmadib, S. Ahmadic, A. Rahdard, D. Khadkhodaiyb, R. Dehghanie, S. Rahdarc, "Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques," *MethodsX*, vol. 6, pp. 1779-1797, 2019.
- [27] R. Bagheri, M Ghaedi, A. Asfaram, E. A. Dil, H. Javadian, "RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: Kinetic and isotherm studies," *Polyhedron*, vol. 171, pp. 464-472, 2019.
- [28] M. R. Gadekar, M. M. Ahammed, 'Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach,' *Journal of Environmental Management*, vol. 231, pp. 241-248, 2019.
- [29] Y. Hannachi, A. Hafidh, "Preparation and characterization of novel bi-functionalized xerogel for removal of methylene blue and lead ions from aqueous solution in batch and fixed-bed modes: RSM

optimization, kinetic and equilibrium studies,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 24, no. 7, pp. 505-519, 2020.

[30] M. Dogan, M Alkan, O Demirbas, Y. Ozdemir, C. Ozmetin, “Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 124, pp. 89–101, 2006.

[31] I. Humelnicua, A. Baiceanu, M. E. Ignat, V. Dulmana “The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 105, pp. 274-287, 2017.