



Pirina Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesinde Renk Giderimi

Muhammed Kamil ÖDEN^{1*}, Serkan ŞAHİNKAYA², Sezen KÜÇÜKÇONGAR³

¹Selçuk Üniversitesi, Sarayönü Meslek Yüksek Okulu, Çevre Teknolojileri Bölümü, Konya.

²Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Müh. ve Mim. Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Nevşehir.

³Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya.

Received: 01.06.2017; Accepted: 24.10.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.363686>

Özet: Zeytin ve zeytinyağı özellikle Akdeniz ülkelerinde üretilen önemli tarım ürünleridir. Türkiye’de Ege, Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde zeytin ağacı yetiştirilmektedir. Bu kadar geniş bir uygulama sahasına sahip olan zeytin endüstrisinin faaliyetleri sırasında oluşan bazı üretim atıkları bulunmaktadır. Zeytin ağacı yetiştirme sırasında her ağacın yıllık yaklaşık 25 kg’a kadar yan ürün (çerçöp, dal, yaprak vb.) oluşturduğu tahmin edilmektedir. Zeytin atığı ürünlerinin tip ve miktarı üretim teknolojileri ve çalışma verimliliğine göre değişim göstermektedir. Zeytinin ağaçtan toplanıp zeytinyağı elde edilene kadar geçen süreçte elde edilen zeytin yaprakları, dalları, pirina ve karasu temel yan ürünlerdir. Endüstriyel faaliyet sırasında ise çekirdek, kabuk ve posa gibi materyalleri içeren atığa da pirina denilmektedir. Yağ ekstrakte edilirken uygulanan prosedüre göre elde edilen pirinanın da nem ve yağ içeriği değişmektedir. Deneyleerde ise kuru halde hazırlanmış pirina kullanılmıştır.

Bu çalışmada laboratuvar ortamında hazırlanan Everzol Yellow 3RS içeren sentetik atıksudan adsorban madde olarak zeytin atığı (pirina) kullanılarak renk giderimi araştırılmıştır. Adsorbanın etkinliğini kanıtlayabilmek üzere süreye, doza, hıza, sıcaklığa ve pH’ya bağlı olarak optimum denge şartları belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri neticesinde 150 dakika temas süresi, 250 rpm karıştırma hızı, pH 7,5 ve 25 °C sıcaklık değerlerinde adsorban/boya oranı olarak 0,6 g/250 mL (%80’nin üzerinde giderim) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Pirina, Everzol Yellow 3RS, Renk Giderimi, Zeytin Atığı

Colour Removal with Adsorption Process Using Pomace

Abstract: Olive and olive oil are important agricultural products produced especially in Mediterranean countries. Olive tree is grown in Aegean, Marmara, Mediterranean and Southeastern Anatolia regions in Turkey. Some production wastes are caused by the activities of olive industry which has a rich application area. It is estimated that in the course of growing, each olive tree annually generates about 25 kg of by product (sweeps, branches, leaves etc.). The type and amount of Pomace products vary according to production technologies and work productivity. In the process starting from the picking up of olives from the tree to the production of its oil, the basic emergent by products are olive leaves, branches, pomace and wastewaters of olive oil. The waste which includes materials such as seed, crust, pulp in the course of industrial activities is also called pomace. The humidity and olive content of the pomace obtained varies according to the procedure applied in the extraction of oil. In the experiments, dry-prepared pomace was used.

In this study colour removal was examined from synthetic color wastewater containing Everzol Yellow 3RS prepared in laboratory process by using pomace as an adsorbent. In order to prove the effectiveness of the adsorbent, optimum equilibrium conditions was determined dependently on contact time, dosage, speed, temperature and pH. As a result of adsorption processes, 150 min. contact time, 250 rpm mixing speed, pH 7,5, 25 °C temperature and 0,6 g/250 mL adsorbent/dye ratio (over 80% removal efficiency) were determined.

Keywords: Adsorption, Pomace, Everzol Yellow 3RS, Color removal, Olive Waste

1. GİRİŞ

Günümüzde artan tüketim ihtiyacı ve buna paralel olarak da oluşan atık miktarları ve çeşitliliği de artmaktadır. Çevresel bir kirlilik parametresi olan renk başta estetik açıdan olmakla birlikte fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilere sebep olabilmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyalı kirlenmiş suların birçok sebepten dolayı arıtılması zor olmaktadır [1]. Tekstil endüstrisi ile birlikte kozmetik, matbaacılık, boyama, gıda boyaları ve kâğıt imalat sanayilerindeki atıksular da boya içerebilmektedir. Bu renkli atıksular, yüzey suyuna ve yeraltı suyu sistemlerine karışabilmekte ve daha sonra içme suyuna da aktarılabilmektedir. Bu boyalar alerjik dermatite, cilt tahrişine, kansere ve mutasyonlara neden olabilmektedir [2]. Suda 0,005 mg/L konsantrasyonundan daha yüksek olan boya gözle algılanabildiği için özellikle estetik yerlerde bu konsantrasyonu aşan miktarı uygun bulunmamaktadır. Ayrıca bu renkli materyaller suda ışık geçirgenliğini düşürmekte, yaşamlarını fotosentetik olarak yürüten canlıları olumsuz bir şekilde etkilemektedir [3].

Atık sulardan boyar maddelerin giderilmesi için birçok kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Boyaların kompleks aromatik yapılarından dolayı birçok boya biyolojik olarak bozunmaz ve yükseltgenmeye karşı dirençlidir. Ayrıca boyar maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal ve fiziksel yöntemlerin birçoğu maliyetlidir. Bu da araştırmacıları adsorpsiyon yöntemi gibi ucuz, ekonomik ve güvenilir bir yöntem kullanmaya teşvik etmiştir. Adsorpsiyonun diğer yöntemlere göre atık içermemesi ve seyrek çözeltilerden bile tam olarak boya arıtımını sağlaması gibi üstünlükleri vardır [4,5]. Adsorpsiyon sistemlerinde birçok farklı adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında bor cevheri [6], uçucu kül [7], ham kil [8], kitosan [3,5], bor zenginleştirme atığı [9], pirina [10,11,12,13] vb. gibi birçok malzeme bulunmaktadır. Pirina zeytinyağı endüstrisi yaprak, dal, zeytin çekirdeği vb. gibi kısımlarından oluşan atığa denilmektedir. Pirina ile atıksulardan kirletici giderimi üzerine yapılan birçok araştırma bulunmaktadır. Pirina ile

yapılan bir boya giderim çalışmasında adsorpsiyon için optimum şartların pH 3 ve 50 °C olduğu belirlenmiş; incelenen tüm şartlar altında, pirina üzerine Remazol brillant blue R'nin maksimum adsorpsiyonunun % 89,15 ve % 100 arasında olduğu ve $q_e = 23,63$ mg/g belirlenmiştir [11]. Başka bir çalışmada zeytinyağı fabrikası atıksuyu analiz edilmiş ve daha sonra funguslar ile aerobik olarak muamele edilen çalışmada KOI, fenol, renk ve şeker giderim yeteneğini ve aynı zamanda P. sajor-caju dışındaki mantarların lakkaz aktiviteleri incelenmiştir [14]. Zeytin prinası ile sentetik boyaların (Metilen Mavisı, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu) sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesi içerisinde giderimi gerçekleştirilen bir çalışmada ise sırasıyla %74,9, %56,8 ve 70,1 giderim verimleri elde edilmiştir [12]. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine Brilliant Blue R (BBR) boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi konusunda yapılan bir çalışmada kesikli sistemde %53,28 sürekli sistemde ise %91,01 verim elde edilmiştir [5]. Diğer bir çalışmada ise Malahit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyon araştırmasında pirina ile gideriminde 120 dakikada dengeye ulaşılarak artan konsantrasyon, sıcaklık ve pH ile adsorplanan boya miktarının arttığı, iyonik şiddetin artması ile adsorpsiyonun azaldığı tespit edilmiş, tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun % 98,69 olduğu belirlenmiştir [10].

Bu çalışmada zeytin endüstrisi çıktılarından çevresel bakımından katı atık niteliğinde bulunan pirinanın endüstrilerde yoğun olarak kullanılan boyar maddelerden Everzol Yellow 3RS (EY 176) gideriminde bir adsorban madde olarak etkinliği incelenmiştir. Pirinanın çevre açısından daha faydalı olabilmesi ve ekonomik açıdan pirinaya katma değer kazandırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL METOD

Sentetik renkli atıksu olarak EY 176 boyar maddesi içeren çözeltisi 500 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmıştır. Çalışma sırasında 50 mg/L boya çözeltileri, stok çözeltilerden saf su ile seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH ayarlamaları 0,1 N NaOH ve 0,1

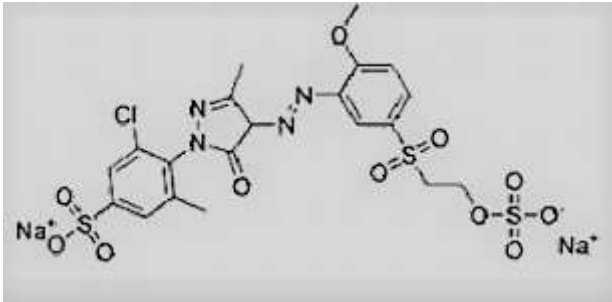
N H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Zeytin endüstrisi katı atığı 3 mm'lik elekten elenmiştir. Saf suyla yıkanmış, kurutulmuş ve tekrar saf suyla yıkanarak süzölmüştür. Etüvde 103 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Elde edilen pirina adsorban olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri 250 mL hacminde cam erlenlerde ve bir ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWHY-200B, ZHICHENG Analytical Co., Ltd, Çin) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma işlemlerinden sonra numuneyi adsorban maddeden ayırmak için 0,45 µm'lik membran filtreler (Millipore Corp., Bedford, Mass.) kullanılmıştır. Süzölen numunelerin adsorbans değerlerini okumak için Hach Lange DR 2800 model Spektrofotometre kullanılmıştır.

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında (1) numaralı eşitlikten faydalanılmıştır.

$$q_t (x / m) = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (1)$$

Burada; q_t: Adsorban maddenin birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), x: Adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m: Adsorban maddenin kütlesi (g), C₀: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V: Kullanılan çözelti hacmi (L), W: Kullanılan adsorban maddenin miktarı (g) dır [15]. Araştırma deneylerinde kullanılan reaktif boya Everzol Yellow 3RS H/C (C.I. Reactive Yellow 176, λ_{max}=400 nm) bazik özellikteki azo boya grubundan ve anyonik sülfonat grubuna ait olduğu bilinmektedir [16, 17].

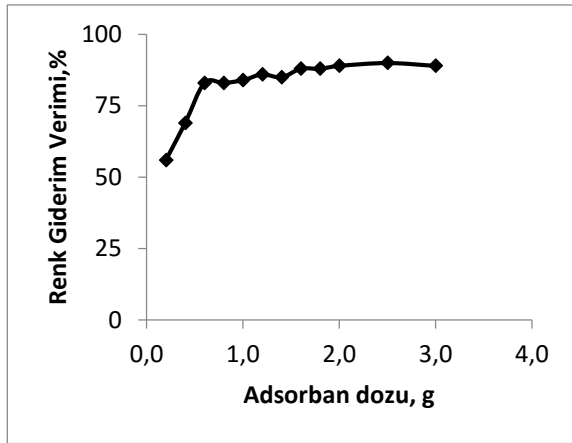


Şekil 1. C.I. Reactive Yellow 176 boyasının kimyasal formülü [18].

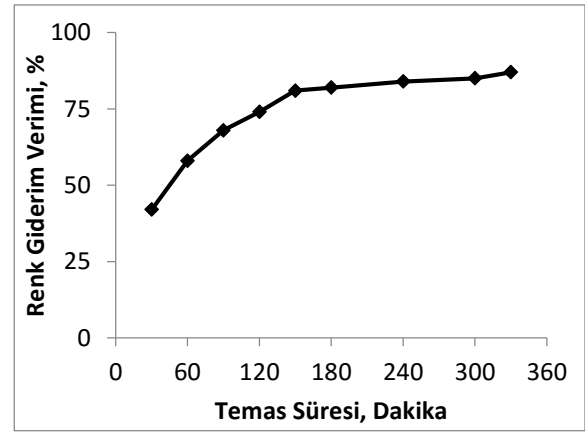
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Zeytin endüstrisi atığı (pirina) ile tekstil boyalarından olan Everzol Yellow 3RS isimli boyanın sulu çözeltiden giderim etkinliği araştırılmıştır. Optimum denge şartlarının belirlenebilmesi için, temas süresi, adsorban dozu, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı ve pH değerine bağlı olarak boya giderim verimleri incelenmiştir.

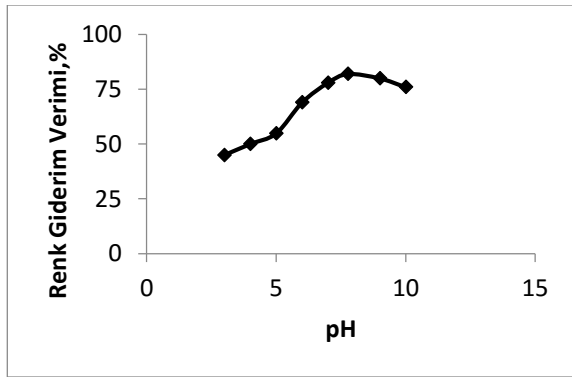
Şekil 2'de adsorpsiyon işlemine adsorban dozu etkisi ve sistemde uygun kabul edilebilecek doza karşılık renk giderim verimi yaklaşık %70-80 civarı olduğu görölmektedir. Burada adsorban dozu artırıldığında ilk önce renk giderim verimi artmakta ve sonrasında dengeye ulaşmaktadır. Fakat optimum yani kabul edilecek değer olarak 0,6 g /250 mL uygun olacağı belirlenmiştir. Şekil 3'de adsorpsiyon işlemine temas süresinin etkisi ve sistemin dengeye gelme süresi görölmektedir. Süre olarak 30-330 dakika aralığında araştırma gerçekleştirilmiş olup 150 dakika temas süresi olarak uygun olacağı belirlenmiştir. Şekil 4'de adsorpsiyon sırasındaki pH değişiminin renk giderim üzerine etkisi ve sistemdeki değişim görölmektedir. Çalışma pH'ının değişikliği hem ihtiyaç olan baz ve asit sarfiyatını artıracak olması yüzünden renk giderim veriminin nötr aralıklarda kalmasının daha uygun olacaktır. pH değerinin 7,5 olarak uygun olacağı belirlenmiştir. Şekil 5'de adsorpsiyon işlemine sırasında karıştırma etkisi ve renk giderim yüzdeleri görölmektedir. 100-400 rpm aralığında çalışma gerçekleştirilmiştir. Hızın artması pirina ile renk pigmentlerinin temas etme olasılığını artırdığı için renk giderim verimi de artmaktadır. Fakat karıştırma işlemi saha uygulamalarında veya büyük su kütleleri için yüksek miktarlarda enerji ihtiyacına ve ekipman gücü gerektirmesi durumuna karşın 400 rpm yerine 250 rpm hızın daha uygun olabileceği düşünölmüştür.



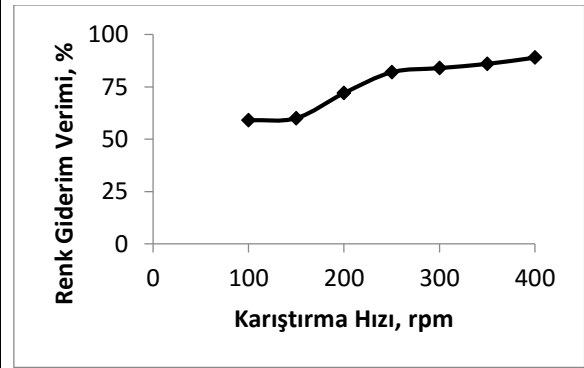
Şekil 2. EY 176 boyasına ait adsorban dozuna karşılık renk giderim eğrisi (200 rpm, 298 K, 120 dakika, orj. pH).



Şekil 3. EY 176 boyasına ait temas süresine karşılık renk giderim eğrisi (200 rpm, 298 K, 0,6 g/250 mL pirina, orj. pH).



Şekil 4. EY 176 boyasına ait pH değerine karşılık renk giderim eğrisi (200 rpm, 298 K, 0,6 g/250 mL pirina, 150 dakika).



Şekil 5. EY 176 boyasına ait karıştırma hızına karşılık renk giderim eğrisi (pH 7-8 aralığı, 298 K, 0,6g/250 mL pirina, 150 dakika).

Pirina üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışması ile adsorpsiyon verimliliğinin olduğunu ve artan boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon kabiliyetinin azaldığını göstermiştir. Adsorpsiyon işlemlerinin sonucu olarak, 150 dakika, 250 rpm karıştırma hızı, pH 7,7, 25 °C sıcaklık ve 0,6 g/250 mL adsorban madde / boya oranı (% 80 üzerinde giderim verimi) belirlenmiştir. Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan boya madde miktarı 17.5 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4. TEŞEKKÜR VE BİLGİ

Çalışmanın gerçekleştirilebilmesi sırasında yazarlar eşit görev almış olup çalışmamızın bir

kısmı International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE - Cappadocia) isimli konferansta sözlü olarak sunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Judd S., Jefferson B. The textile industry, Mem. Ind. Wastewater Recovery Re-use 2003; 132-158.
- [2]. Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M., Ranganathan K., Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel, Bioresour. Technol. 1996; 57: 37-43.

- [3]. Yıldız A. Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2008.
- [4]. Erdem B. Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [5]. Koçabaş B. Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Kullanılarak Atık Sulardan Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 2015.
- [6]. Öden M.K., Özdemir C. Effect of Temperature and pH by Adsorption of Methylene Blue onto Natural Boron Ore, Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, 2013; p: 89-95.
- [7]. Acemioğlu, B., Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Calcium-Rich Fly Ash, Journal of Colloid and Interface Science 2004; 274: 371-379.
- [8]. Kalıpci E., Sahinkaya S., Dortkol M., Aras S. Decolorization of Basic Textile Dyes Using a Novel Adsorbent Modification Method: Ultrasonic-Acid Modification, Int. J. Environ. Res., 2016; 10(1): 31-40,
- [9]. Öden M.K., Özdemir C. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Natural Boron Ore and Leach Waste Material: Adsorption Optimization Criteria, International Journal of Current Research and Academic Review, ISSN: 2347-3215 Special Issue-1 (October-2014) pp. 66-71.
- [10]. Koçer O. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2013.
- [11]. Dağdelen S. Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kilis, 2012.
- [12]. Alı K. Zeytin Prınası ile Sentetik Boyaların Sulu Çözeltilerden Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016.
- [13]. Rizzi V., D'Agostino F., Fini P., Semeraro P., Cosma P. An Interesting Environmental Friendly Cleanup: The Excellent Potential of Olive Pomace for Disperse Blue Adsorption/Desorption from Wastewater, Dyes and Pigments 2017; 140: 480-490.
- [14]. Yeşilada Ö., Şık S., Şam M. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater With Fungi, Tr. J. of Biology 1999; 23: 231-240.
- [15]. Zhang Z., Zhang Z., Fernandez Y., Menendez J.A., Niu H., Peng J., Zhang L., Guo S. Adsorption Isotherms and Kinetics of Methylene Blue on a Low-Cost Adsorbent Recovered from a Spent Catalyst of Vinyl Acetate Synthesis. Applied Surface Science, 2010; 256: 2569-2576.
- [16]. Armağan B., Turan M., Çelik M. Modifiye Sepiyolit ve Zeolitın Tekstil Endüstrisi Atıksularında Adsorbant Olarak Kullanılması: Karşılaştırmalı Değerlendirme, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ankara, 2003.
- [17]. Ozdemir O., Armağan B., Turan M., Çelik M., Comparison of The Adsorption Characteristics of Azo-Reactive Dyes on Mezoporous Minerals, Dyes and Pigments 2004; 62: 49-60
- [18]. Kuleyin A., Aydın F. Removal of Reactive Textile Dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by Surfactant-Modified Natural Zeolite. Environ. Prog. Sustainable Energy, 2011; 30: 141-151. doi:10.1002/ep.10454.