



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Yeşil Nohut Kabuğu Atıklarının Sulu Çözeltiden Pb (II) Biyosorpsiyonunda Değerlendirilmesi

Kübra KORKMAZ^{*1}, Hasan SAYĞILI²

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

²Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşlemler Teknolojileri Bölümü, 72100, Batman, Türkiye

Kübra KORKMAZ, ORCID No: 0000-0001-9338-7205, Hasan SAYĞILI, ORCID No:0000-0003-4900-8268

*Sorumlu yazar e-posta: kubrakorkmaz@outlook.com

Makale Bilgileri

Geliş: 01.07.2021
Kabul: 04.11.2021
Online Aralık 2021
DOI: 10.53433/yyufbed.960478

Anahtar Kelimeler

Yeşil nohut kabuğu,
Biyosorpsiyon,
Kurşun,
İzoterm,
Kinetik

Öz: Bu çalışmada, toksik bir ağır metal olarak bilinen kurşun Pb(II) iyonunun, yeni bir alternatif olarak yeşil nohut kabuğu (YNK) kullanılarak sucul ortamdan giderimi araştırılmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları kesikli yöntemle yürütülmüştür. Optimum Pb(II) giderimi için gerekli koşullar belirlenerek sıcaklığa bağlı kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, yalancı birinci, yalancı ikinci ve parçacık içi difüzyon modellerinde değerlendirilerek kinetik model tespiti yapılmıştır. İzoterm verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde değerlendirilmiştir. Pb(II) iyonunun YNK ile biyosorpsiyonunda, optimum koşullar biyosorbent dozu 0,1 g ve sıcaklık 40 °C olarak saptanmıştır. Çalışmada, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için 30,8 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ($R^2 = 0,99$) bulunmuş olup, yalancı birinci derece reaksiyon modelinin ise kinetik açıdan en uygun model olduğu ($R^2 = 0,99$) tespit edilmiştir. Çalışma, YNK atığının belli bir biyosorplama kapasitesinin olduğunu ve bu atığın düşük maliyetli çevreci bir alternatif olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Evaluation of Green Chickpea Shell Waste in Pb (II) Biosorption from Aqueous Solution

Article Info

Recieved: 01.07.2021
Accepted: 04.11.2021
Online December 2021
DOI: 10.53433/yyufbed.960478

Keywords

Green chickpea shell,
Biosorption,
Lead,
Isotherm,
Kinetics

Abstract: In this study, removal of lead Pb(II) ion known as a toxic heavy metal from the aqueous media using green chickpea shell (YNK) as a new alternative has been investigated. Biosorption studies were carried out according to the batch method. The necessary conditions for optimum Pb(II) removal have been determined and temperature dependent kinetic and isotherm studies have been carried out. The kinetic data obtained as a result of the studies have been evaluated in pseudo-first, pseudo-second and intra-particle diffusion models to determine kinetic model. Isotherm data have been evaluated in Langmuir and Freundlich isotherm models. Optimum conditions have been determined for Pb(II) ion biosorption with YNK as 0.1 g biosorbent dose and at 40 °C temperature. In the study, the maximum biosorption capacity has been found to be 30.8 mg/g for Pb(II) ion. In addition, the isotherm data have been found to be favorable to Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.99$) and the most appropriate kinetic model has been determined to be the pseudo first order reaction model ($R^2 = 0.99$). The study showed that YNK waste, has a certain biosorption capacity and this waste can be used as a low-cost and environmentally friendly alternative.

1. Giriş

Birçok endüstride (gıda endüstrisi, tekstil endüstrisi vb.) hammaddelerin işlenmesi sırasında atıklar oluşmaktadır. Oluşan atıkların giderilmesi hem ciddi çevre sorunlarına hem de işletmeler için maddi kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle atıkların yönetimi ve değerlendirilmesi yönünde yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmıştır (Şener, 2008; Yağcı, 2006).

Alıcı ortama boşaltılan atıkların kimyasal ve fiziksel nitelikleri kirliliğin türüne dair bir fikir verse de boyutu açısından öngörülebilir sonuçlar doğurmayabilir. Dolayısıyla atık suların, kaynaklandığı işletmedeki sistemlerde kontrol edilmesi ve sürdürülebilir atık su yönetiminin sağlanması gerekmektedir.

Atık sularda sıklıkla rastlanan ağır metaller ciddi kirlilik unsuru olmaya devam etmektedir. Yaygın bir örnek olarak kurşun ise hava, su, toprak, solunum ve besinler yoluyla biyolojik sistemlere giren zehirleyici özelliklere sahip ağır bir metaldir. Birçok ortamda istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Akü ve pil fabrikaları, kurşun maden ve metal endüstrileri, petrol rafinerileri, patlayıcı sanayi atık suları bunlardan sadece birkaçına örnek olarak verilebilir.

İnorganik kurşun bileşikler solunum ve sindirim gibi yollarla insan vücuduna girer. Kan dolaşımına giren kurşunun insan sağlığı üzerine pek çok zararı olduğu bilinmekle beraber anemi, yüksek tansiyon, gelişim çağındaki çocuklarda zihinsel fonksiyon bozuklukları, immünolojik bozukluklar, böbrek fonksiyon bozuklukları ve üreme fonksiyon bozuklukları en dikkat çekici olanlarıdır (Jaishankar ve ark., 2014).

Atık sulardan ağır metal gideriminde kimyasal çöktürme ve filtrasyon, kimyasal oksidasyon ve indirgeme, iyon değişim filtrasyonu, elektrokimyasal prosesler, ters osmoz, membran teknolojileri ve buharlaştırma, adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler yer almaktadır ve bu yöntemlerin bazı avantaj ve dezavantajları çizelge 1’de verilmiştir (Ahluwalia ve Goyal, 2007; Hanif ve ark., 2007).

Çizelge 1. Atık sulardan geleneksel metal giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	Basit ve ucuz bir teknik olması	Yüksek konsantrasyonlarda güçlüklerle ayrılma, atık çamur oluşumu
Kimyasal oksidasyon ve indirgeme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon değişim filtrasyonu	Etkili arıtım ve atık metalin geri kazanımı	Kullanılan reçinelerin kontaminasyon hassasiyeti, pH duyarlılığı ve maliyet
Elektrokimyasal prosesler	Atık metalin geri kazanımı ve geri dönüşüm	Etkinliğinin yüksek konsantrasyonlarda olması ve maliyet
Ters osmoz	Atık metalin geri kazanımı ve geri dönüşüm	Yüksek basınç, maliyet
Buharlaştırma	Atık metalin geri dönüşümü	Yüksek enerji ihtiyacı, maliyet ve atık çamur oluşumu
Adsorpsiyon	Etkili arıtım, ekonomik	Performans arttırmak için fazla miktarda aktif karbon kullanma gerekliliği

Çizelge 1’de görüldüğü gibi bu tekniklerin kıyaslandığında bazı avantaj ve dezavantajları olmakla beraber son yıllarda ağır metal iyonlarının sulu çözümlerden adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılmasında tarımsal atıkların kullanımı yönündeki çalışmalar artmıştır. Biyosorpsiyon olarak adlandırılan bu yöntemin geleneksel arıtma prosesleri ile kıyaslandığında temini kolay ve uygun maliyetli olan biyokütlelerin kullanımına olanak sağlaması, yüksek verim, kimyasal madde gereksiniminin az olması, metallerin geri kazanım olasılığı ile günümüzde ilgi gören bir arıtma prosesi haline gelmiştir.

Biyosorpsiyon, sulu ortamdan toksik metal iyonlarının uzaklaştırılmasında biyolojik kökenli kütlelerin kullanıldığı bir süreçtir ve biyosorplanan maddenin kullanılan biyokütle hücreleri yüzeyine taşınması ve buraya tutunması esasına dayanır. Süreçte iyonik güç, pH, sıcaklık, metal iyonlarının kimyasal özellikleri, metal iyon konsantrasyonu, temas süresi, biyosorbentin hücre bileşim ve özellikleri gibi pek çok faktör rol oynamaktadır.

Esas olarak polisakkaritler, proteinler ve lipitlerden meydana gelen bu biyosorbent hücrelerinin metal iyonlarını bağlayıcı özelliği hücre duvarlarındaki karboksil, hidroksil, fosfat ve amino asit gibi fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır (Göksungur ve ark., 2005).

Literatürde fındık kabuğu (Demirbas, 2003), Hindistan cevizi (Kavitha & Namasivayam, 2007), portakal kabuğu (Chen & Chen, 2009), limon kabuğu (Demirbas ve ark., 2004), elma posası, buğday samanı, mısır koçanı ve arpa kabuğu (Robinson ve ark., 2002), yengeç kabuğu (Vijayaraghavan ve ark., 2006), şeker pancarı posası (Reddad ve ark., 2002), karpuz kabuğu (Bhattacharjee ve ark., 2020) ve daha pek çok atık biyosorpsiyon metodu ile çeşitli kirlilik etmenlerini gidermede değerlendirilmiştir.

Bu araştırmada biyosorpsiyon çalışmalarına katkı sağlamak amacıyla, atık sudan kurşun arıtımında doğal bir biyosorbent olarak daha önce çalışılmamış yeşil nohut kabuğu atıklarının kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir. Biyosorpsiyon sürecini etkileyen doz, sıcaklık, derişim gibi parametreler incelenerek optimum değerler belirlenmiştir. Ayrıca kinetik ve izoterm verileri de değerlendirilmiş olup modellemeler yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Biyosorbent ve kimyasal maddeler

Çalışmada biyosorbent olarak yeşil nohut kabuğu atıkları (YNK) kullanılmıştır. Batman ilinden evsel ölçekte toplanan biyokütlelerden toz, kirlilik, renk bileşenleri tamamen uzaklaşana kadar saf su ile yıkanmış, daha sonra kurutulan numune bitki öğütücü (IKA 20) ile öğütülmüş ve elenmiştir. 1000 µm (18 mesh) elek üstü boyutundaki kısım toplanıp cam şişelerde stoklanarak biyosorbent kullanıma hazır hale getirilmiştir. %99,5 saflık derecesindeki kurşun (II) nitrat (Pb(NO₃)₂) ise Merck firmasından temin edilmiştir. Bir Pb(II) çözeltisi hazırlanmış ve çalışmalardan önce bu çözümlerden istenen seyreltik çözümler oluşturulmak için kullanılmıştır.

2.2. Biyosorbent karakterizasyonu

Biyosorbent karakterizasyonu için nem, kül, uçucu madde, sabit karbon tayinleri yapılarak kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek ve biyosorpsiyondan sonra yüzeyde tutulum mekanizmasını anlamak amacıyla FTIR spektrumları (Perkin Elmer Spectrum 100) alınmıştır. Ayrıca, morfolojik yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM-ZEISS-Supra 40 VP) analizi de yapılmıştır.

2.3. Deneysel çalışmalar

2.3.1. Biyosorbent doz etkisi

Pb(II) biyosorpsiyonuna en uygun doz etkisini belirlemek için seçilen beş noktalı aralık olarak biyosorbentten 0,1-0,5 g arasında tartımlar alınarak 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Biyosorbentlerin üzerine 100 ppm konsantrasyonundaki Pb(II) çözeltisinden 50 mL eklenerek 120 rpm hızındaki çalkalayıcı su banyosuna (Wisebath-WIS 30) konulmuş ve 1 saat sonunda çözümlerden örnekler filtre edilerek alınmıştır. Alevli Atomik Spektrofotometre (AAS -Perkin Elmer AAAnalyst 400) ile yapılan analizlerde elde edilen C₀ ve C_e değerleri, Denklem 1 de q (mg/g) değerleri hesaplanarak maksimum uzaklaştırılmanın gerçekleştiği doz miktarı belirlenmiştir.

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

Eşitlikteki q , C_e , V ve m sırasıyla birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mg/g), denge anındaki Pb(II) derişimini (mg/L), çözülti hacmi (L) ve kullanılan biyosorbent kütlesidir (g).

2.3.2. Başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkisi

Ynk'nın sulu çözültiden Pb(II) iyonu gideriminde başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek için, doğal pH (5,85) ve belirlenen optimum doz olan 0,1 g Ynk ile C_0 'ları 100-300 ppm aralığında olan çözültülerden 50 mL alınarak 25 °C'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana bağlı (5-420 dk) olarak çalışılmıştır. AAS ile yapılan analizden elde edilen C_0 ve C_e değerleri Denklem 1 de değerlendirilerek q değerleri hesaplanmış ve daha sonra tüm derişimler için elde edilen q değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirilmiştir.

2.3.3. Kinetik çalışmalar

Sulu çözültiden Ynk biyosorplayıcısı ile Pb(II) giderimindeki çalışmalarda elde edilen veriler kinetik modelleme yapmak için yalancı birinci dereceden (Denklem 2), yalancı ikinci dereceden (Denklem 3) ve partikül içi difüzyon modelleri (Denklem 4) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek kinetik parametreler, R^2 ler ve difüzyon hız sabitleri belirlenmiştir (Lagergren, 1898; Ho & Mckey, 1999; Weber & Morris, 1963).

(2)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ads} t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(3)

$$qt = ki.t^{1/2} + C$$

(4)

Buradaki k_{ads} , ki , t ve C sırasıyla hız sabiti (dk^{-1}), partikül içi difüzyon hız sabiti (dk^{-2}), temas süresi ve biyosorplanan ile biyosorbent arasında oluşan tabakanın kalınlığı ile ilgili bilgi veren parametredir ve qt 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı oluşturulan grafiğin eğimi hız sabitini verirken, kesim noktası ise C 'yi verir.

2.3.4. İzoterm çalışmaları

Pb(II) iyonu biyosorpsiyonu izoterm çalışmalarında farklı derişim (C_0) ve sıcaklıklarda (20,25 ve 30 °C) elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri oluşturulmuştur. İzoterm modellemesi yapmak üzere Langmuir (Denklem 5) ve Freundlich (Denklem 6) izoterm denklemleri kullanılmıştır (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

(5)

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

(6)

Burada, q_m ve b sırasıyla biyosorbentın tek tabaka tutma kapasitesi (mg/g) ve adsorpsiyon enerjisi (L/mg) ile ilgili olan bir sabittir. K_f ve n ise sırasıyla Freundlich adsorpsiyon kapasitesi ve şiddetini gösteren sabittir.

Ayrıca Hall ayırma faktörü R_L , Pb(II) başlangıç konsantrasyonu ile ilgili olan ve biyosorpsiyon prosesinin davranışını gösteren boyutsuz bir sabittir. Langmuir izoterminin temel özellikleri bu faktör sayesinde tanımlanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

R_L değeri izoterm tipini tanımlar. İzoterm tipleri R_L değeri 0 ve 1 arasındaysa ($0 < R_L < 1$) uygun, 1'den büyükse ($R_L > 1$) uygun olmayan, 1'e eşitse ($R_L = 1$) lineer ve 0'a eşitse ($R_L = 0$) tersinmez olmak üzere 4'e ayrılır (Hall ve ark., 1966).

3. Bulgular ve Tartışma

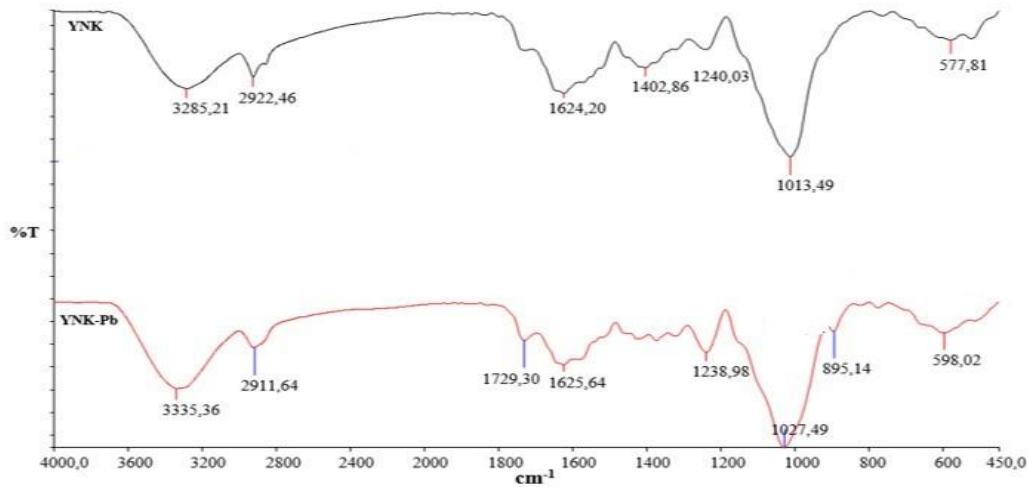
3.1. Biyosorbent karakterizasyonu

Yeşil nohut kabuklarının karakterizasyonu amacıyla yapılan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri Çizelge 2' de verilmiştir.

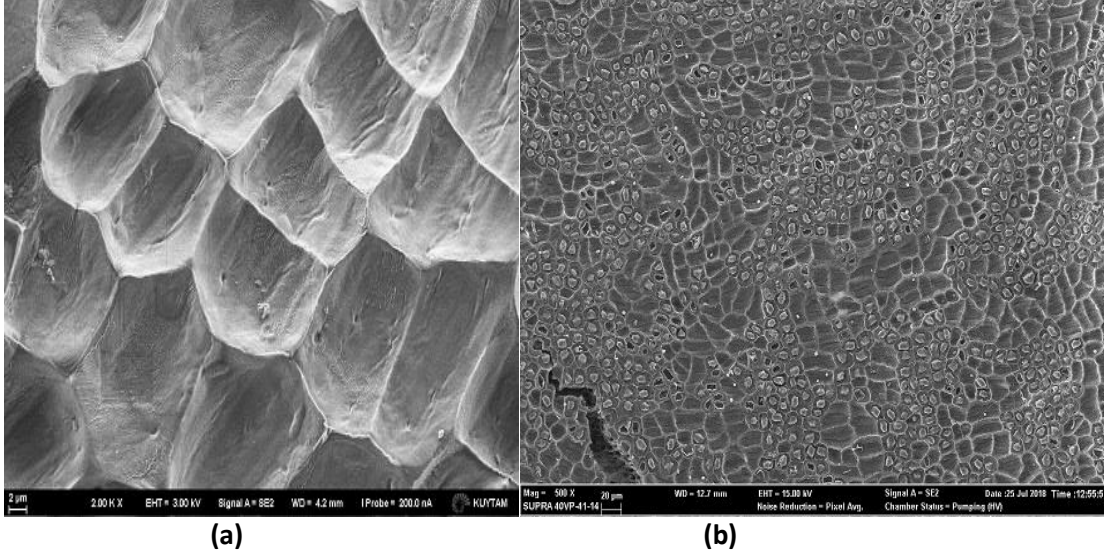
Çizelge 2. YNK'nın karakterizasyon analiz sonuçları (%)

Analizler	% Miktar
Nem miktarı	8,02
Kül miktarı	17,79
Uçucu madde	78,89
Sabit karbon	3,32

Biyosorbent hücrelerindeki karboksil, hidroksil, fosfat ve amino asit gibi fonksiyonel grupları aydınlatmak için alınan biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Biyosorpsiyon öncesi görülen 3285,21 cm⁻¹ pik, yüzeydeki OH gruplarının var olduğunu göstermektedir. Bu değer biyosorpsiyon sonrası 3335,36 cm⁻¹ değerine kaymıştır. 2922,46 cm⁻¹ pik yüzeydeki alifatik metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂) fonksiyonel gruplarına ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmesinin olduğunu göstermektedir. Bu değer ise biyosorpsiyondan sonra 2911,64 cm⁻¹ değerlerine kaymıştır. 1624,20 cm⁻¹ deki pik C=N- esneme titreşimleri ve amino gruplarının var olduğunu göstermektedir. Bu değer, biyosorpsiyondan sonra 1625,64 değerine kaymıştır. 1402,86 ve 1240,03 cm⁻¹ deki bant O-H eğilme ve C-O esneme titreşimlerinden kaynaklanabilmektedir. 1402,86 deki pik biyosorpsiyondan sonra kaybolmuştur. 1240,03 cm⁻¹ deki pik alkol ve fenol gruplarının var olduğunu ve O-H esneme titreşimlerini göstermekte ve bu değer 1238,98 değerlerine kaymıştır. 1013,49 cm⁻¹ deki pik halojenli bileşiklerdeki C esneme hareketlerini göstermektedir. Biyosorpsiyondan sonra FTIR spektrumlarında meydana gelen artma ve azalmalar bu aktif grupların biyosorpsiyona katıldığını göstergesi olarak değerlendirilmiştir (Yargıç ve ark., 2015).



Şekil 1. YNK'nın Pb(II) biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

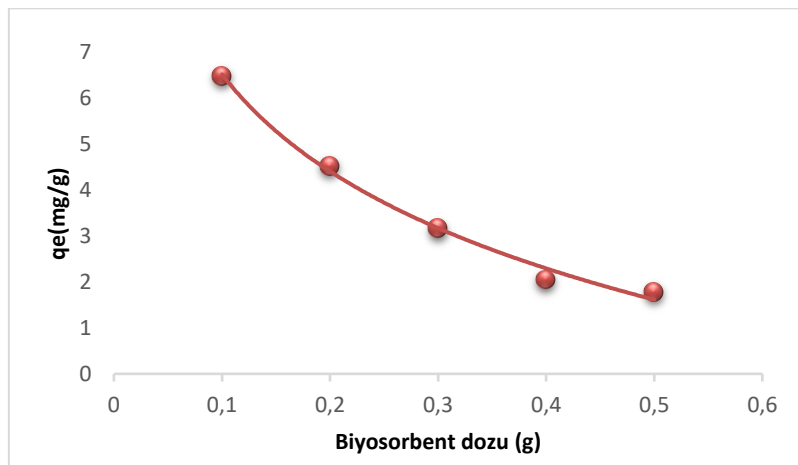


Şekil 2. YNK'nın Pb(II) biyosorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri

Yüzey morfolojisini aydınlatmak için biyosorpsiyondan önce ve sonra biyosorbentın SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre YNK biyosorbentinin makrogözenekleri çoğunlukludur. Şekil (b) görüldüğü gibi biyosorpsiyondan önce daha pürüzlü olan yüzey, biyosorpsiyondan sonra yüzeye metal iyonlarının bağlanmasıyla daha homojen bir hale gelmiştir. Bu da Pb(II)'nin aktif bölgelere tutularak yapıyı değiştirdiğini göstermektedir.

3.2. Biyosorbent dozunun etkisi

Biyosorbent dozu, bu teknikte arıtım sürecinde önemli bir etkiye sahiptir. Biyosorbent dozunun bilinmesi giderilen kirleticinin konsantrasyonu için gerekli olan biyosorbent kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir etken olacaktır. Bu çalışmada, seçilen aralıktaki doz miktarı 0,1 g'dan 0,5 g'a arttıkça dengede biyosorplanan Pb(II) konsantrasyonlarının 6,49 mg/g'dan 1,78 mg/g'a düştüğü ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Şekil 3). Bu durum biyosorbent dozunun artması ile biyosorplanan miktarın biyosorplayıcı yüzeyini tümüyle kaplamada yetersiz olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir deyiş ile biyosorbent miktarındaki artış ile biyosorbent parçacıklarının birbirine teması, birikmesi, topaklanması daha fazla olabilir ve biyosorplanan maddelerin biyosorbent ile temas eden yüzey alanını azaltan bu durumdan dolayı biyosorpsiyon kapasitesini azaltmış olabilir (Kavcı, 2021).

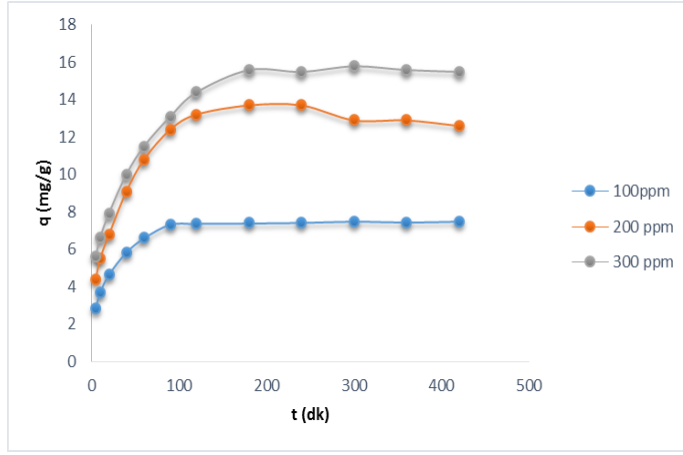


Şekil 3. Pb(II) gideriminde biyosorbent miktarının etkisi (Sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 120 rpm, C₀ =100 ppm, t=1 saat, pH= 5,85)

3.3. Başlangıç Pb(II) iyonu konsantrasyonu ve denge temas süresinin biyosorpsiyona etkilerinin değerlendirilmesi

Atıksu arıtma proseslerinde başlangıç kirletici konsantrasyonlarındaki değişim prosesin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için büyük önem taşımaktadır. Atık sudaki Pb(II) konsantrasyonlarında meydana gelebilecek farklılıklarda sistemin ne şekilde tepki vereceği iyi bilinmelidir.

Başlangıç Pb(II) iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken 0,1 g biyosorbent kullanılarak Pb(II) iyonu konsantrasyonu sırasıyla 100, 200 ve 300 ppm olarak değiştirilmiştir. Başlangıç Pb(II) iyonu konsantrasyonunun 100 ppm'den 300 ppm'e yükseldikçe biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlemlenmektedir (Şekil 4). Bunun nedeni, başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça itici güç arttığından, biyosorpsiyon genellikle artar. Artış, yüzeyin doygunluk konsantrasyonuna ulaşmasıyla son bulur (Turan, 2012). Benzer şekilde Öztürk ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada çay atıkları ile Ni (II) ağır metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonu ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını belirttikleri gibi pek çok çalışma bunu desteklemektedir.

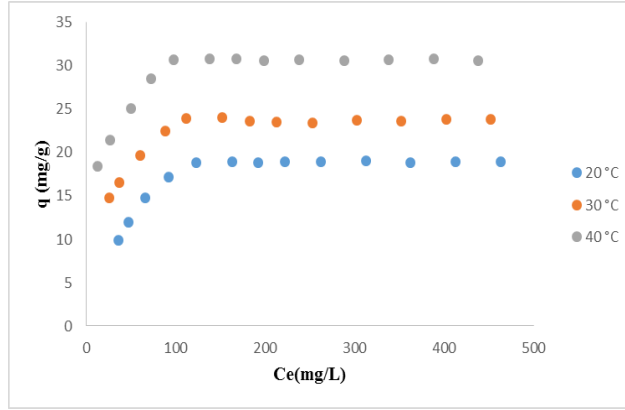


Şekil 4. Pb(II) Başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Sıcaklık 25 °C, karıştırma hızı 120 rpm, m= 0,1 g, pH= 5,85)

Çalışmada Pb(II) biyosorplamada denge temas süresinin artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı ve bu durumun dengeye gelene kadar devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu artış durumu 180. dakikalara kadar devam etmiştir. Denge süresi biyosorbentin doygunluğa ulaştığı nokta olarak belirlenmiştir.

3.4. Sıcaklığın biyosorpsiyon üzerinde etkisi

Sıcaklık biyosorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir faktördür. Sıcaklığın YNK tarafından Pb(II) giderimi üzerine etkisini incelemek için 20 °C, 30 °C ve 40 °C çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir. Seçilen bu aralıkta sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin de 18,8 mg/g'dan 30,8 mg/g'a arttığı dolayısıyla biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5). Bu durumun genellikle sıcaklıktaki artışın metal iyonlarının hareketliliği arttırdığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wan ve ark., 2014). Yine artan sıcaklıkla birlikte biyosorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha fazla bölgenin aktif hale geldiği düşünülmektedir (Cruz ve ark., 2003). Dolayısıyla bu durum biyosorbentin iç yüzeyine daha fazla metal iyonlarının difüzyonunu sağlayacaktır.



Şekil 5. YNK'nın Pb(II) biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıkların biyosorpsiyon kapasitesine etkisi (Karıştırma hızı 120 rpm, t= 24 saat, m= 0,1 g, pH= 5,85)

3.5. Biyosorpsiyon kinetikleri

Biyosorpsiyon proseslerinde, kinetik çalışmalar biyosorbentlerin performansları ve mekanizmalarını anlamak için gereklidir. Aynı zamanda biyosorpsiyon hızı tespit edilerek süreci başarıyla gerçekleştirmek için gerekli olan atık suyun alıkonma süresi belirlenmiş olur (Taşar ve ark., 2014; Gupta ve ark., 2010).

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla çalışmada 100-300 ppm olarak seçilen derişimler için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modeller uygulanmıştır (Çizelge 3).

Çizelge 3. Farklı çözelti derişimlerinde YNK'nın Pb(II) biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı birinci dereceden kinetik model				
C ₀ (ppm)	q _{e,deney} (mg g ⁻¹)	q _{e,hesap} (mg g ⁻¹)	k ₁ x10 ⁻² (min ⁻¹)	R ²
100	7,32	5,04	0,031	0,9978
200	13,05	9,86	0,0241	0,9963
300	15,06	11,1	0,0177	0,9922
Yalancı ikinci dereceden kinetik model				
C ₀ (ppm)	q _{e,deney} (mg g ⁻¹)	q _{e,hesap} (mg g ⁻¹)	k ₁ x10 ⁻² (min ⁻¹)	R ²
100	7,32	8,15	0,095	0,9968
200	13,05	14,9	0,034	0,9868
300	15,06	15,7	0,038	0,9844
Partikül içi difüzyon modeli				
C ₀ (ppm)	q _{e,deney} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R ²
100	7,32	0,2231	3,8813	0,7045
200	13,05	0,451	5,5769	0,7071
300	15,06	0,5638	6,1463	0,8525

Çizelge 3'te verilen sonuçlara göre YNK ile Pb(II) giderimi kinetiğinde biyosorbent bu modelden hesaplanmış denge alım kapasitesi q_e(hesap) ve deneysel olarak bulunan değer q_e(deney) ile yakınlığı ve korelasyon katsayıları büyüklüğünden de görüldüğü gibi yalancı birinci derece kinetik modeline daha iyi uyum sağlamıştır. Deneysel verilerin yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu, biyosorpsiyon kapasitesinin biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelerle orantılı olduğunu

göstermektedir. Bu model biyosorpsiyon sürecinde katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu esasına dayanır (Lagergren, 1898).

3.6. Biyosorpsiyon izotermi

Kesikli biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan biyokütelerin maksimum giderim kapasitesini belirlemek için izoterm çalışmaları oldukça önemlidir. Çalışmada 50- 500 ppm olmak üzere 13 noktalı derişim ve 20,30,40 °C olmak üzere üç sıcaklık noktası seçilmiştir. Farklı derişim ve sıcaklık parametreleri ışığında, İzoterm modellerinden elde edilen bulguları değerlendirmek amacıyla Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Farklı sıcaklıklarda YNK'nın Pb(II) biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

Langmuir izotermi					
Sıcaklık (°C)	q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	K _L	R _L	R ²
20	20,08	0,0493	0,9899	0,039	0,9962
30	24,51	0,0941	2,3064	0,021	0,9989
40	31,45	0,1372	4,3149	0,014	0,9994
Freundlich izotermi					
Sıcaklık (°C)	n (L mg ⁻¹)	K _F	R ²		
20	4,6339	5,6508	0,733		
30	6,6845	10,3636	0,7628		
40	7,1225	14,2235	0,814		

Çizelge 4'deki korelasyon katsayıları incelendiğinde YNK ile Pb(II) biyosorpsiyonunun, Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Genel olarak Langmuir modeli kirleticilerin adsorbent yüzeyinde belli miktardaki aktif merkeze tek katmanlı adsorpsiyonunu kabul gören ve bu kirleticilerin belli konsantrasyonlarında yüzeyin doygunluğa ulaştığını varsayan teorik bir modeldir (Weber, 1972).

Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi olan q_m ve Langmuir sabiti olan b, sırasıyla 31,45 mg/g ve 0,13720 L/mg olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm sabiti b, başlangıç Pb(II) konsantrasyonlarıyla değişim gösteren ayırma faktörünü belirlemek için de kullanılmıştır. Ayırma faktörü (R_L), artan başlangıç konsantrasyonları ile azalma göstermiştir. Elde edilen 0,039-0,0140 aralığındaki ayırma faktörü değerlerinin 0-1 aralığında yer alması biyosorpsiyon prosesinin yine bu modele uygun gerçekleştiğini göstermektedir.

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda çeşitli biyosorbentler ile kurşun gideriminde bulunan maksimum q değerleri çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Literatürde farklı biyosorbentlerin Pb(II) tutma kapasiteleri

Kullanılan biyosorbent	q (mg/g)	Referans
Kolza tohumu	21.29	Morosanu ve ark., 2017
Salatalık kabuğu	133.6	Basu ve ark., 2017
Çam kabuğu	76.8	Gundogdu ve ark., 2009
Kapyabiber çekirdeği	29.67	Güneş, 2018
Modifiye şeker pancarı küspesi	309.7	Arslanoğlu & Tümen, 2015
Karpuz kabuğu	98.1	Kelly-Vargas ve ark., 2012
Yeşil nohut kabuğu	30.8	Bu çalışma

Çizelgede Pb(II) gideriminde farklı biyosorbentlerin farklı giderim kapasiteleri olduğu görülmektedir. Bu çalışma ve literatürdeki daha pek çok çalışma örneği ile kıyaslandığında kullanılan YNK biyosorbentinin, bazı çalışmalardan düşük bazı çalışmalardan yüksek bir giderim potansiyeli olduğu görülür. Bunun yanı sıra, modifiye etme gibi daha farklı işlemler ve üzerine yapılabilecek yeni çalışmalar ile bu potansiyel daha da geliştirilebilir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, biyosorbent materyali olarak yeşil nohut kabuk atıkları kullanılarak kesikli yöntem ile atık sularından Pb(II) giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, Pb(II) gideriminde etkin olan parametreler incelenmiş olup, aynı zamanda kinetik ve izoterm çalışmaları da yapılmıştır. En yüksek giderim miktarının belirlenmesi için gerekli biyosorbent miktarı hesaplanmıştır. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun artması ile biyosorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir. Yine artan sıcaklıkla da biyosorpsiyon kapasitesinin artmış olması olayın endotermik karakterde olduğunu göstermiştir. Kinetik veriler yalancı birinci derece modeline; izoterm verileri ise Langmuir izotermi modeline uygun gerçekleşmiştir. Bu çalışma herhangi bir ticari değeri olmayan zirai bir atık olarak kullanılan biyosorbentten Pb(II) giderimde belli bir potansiyele sahip olabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca farklı kirleticilerinde giderilmesinde alternatif bir kaynak olabileceğini ve böyle bir prosesle istenen kirlilik etmeninin geri kazanılabileceğini ifade etmekte mümkündür.

Kaynakça

- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 98(12), 2243-2257. doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.006
- Arslanoğlu, H., & Tümen, F. (2015). Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ile Sulu Çözüldürülen Pb (II) ve Cd (II) Giderilmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(1), 85-99.
- Basu, M., Guha, A. K., & Ray, L. (2017). Adsorption of lead on cucumber peel. *Journal of Cleaner Production*, 151, 603-615. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.028
- Bhattacharjee, C., Dutta, S., & Saxena, V. K. (2020). A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environmental Advances*, 2, 100007. doi: 0.1016/j.envadv.2020.100007
- Chen, B., & Chen, Z. (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), 127-133. doi:10.1016/j.chemosphere.2.2009.02.004
- Cruz, C. C., Da Costa, A. C. A., Henriques, C. A., & Luna, A. S. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource technology*, 91(3), 249-257. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00194-9
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4), 533-539.
- Demirbaş, E. (2003). Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorption Science & Technology*, 21(10), 951-963. doi: 10.1260/02636170360744380
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57(385471), 1100-1107.
- Göksungur, Y., Üren, S., & Güvenç, U. (2005). Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource technology*, 96 (1), 103-109. doi:10.1016/j.biortech.2003.04.002
- Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V. N., Soylak, M., & Senturk, H. B. (2009). Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 62-69. doi:10.1016/j.cej.2009.06.017

- Gupta, V. K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010). Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 342(2), 533-539. doi:10.1016/j.jcis.2009.10.074
- Güneş, S. (2018). *Artık materyal kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atıksulardan kurşun giderimi*. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223. doi:10.1021/i160018a011
- Hanif, M. A., Nadeem, R., Bhatti, H. N., Ahmad, N. R., & Ansari, T. M. (2007). Ni (II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 345-355. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.040
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009
- Kavcı, E. (2021). Direct Red BWS tekstil boyası adsorpsiyonunun Taguchi L9 (34) ortogonal deney tasarımı ile araştırılması. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 358-363.
- Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource technology*, 98(1), 14-21. doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.008
- Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E. R., & Sanchez-Salas, J. L. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 37, 26-29. doi: 10.1016/j.pce.2011.03.006
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. doi: 10.1021/ja02242a004
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., & Tofan, L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New biotechnology*, 39, 110-124. doi: 10.1016/j.nbt.2016.08.002
- Öztürk, M., Yıldız, S., & Aslan, Ş. (2020). Nikel (II) İyonlarının Atık Çay'a Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmaları. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(4), 985-998. doi: 10.21923/jesd.742918
- Reddad, Z., Gérente, C., Andrès, Y., Ralet, M. C., Thibault, J. F., & Le Cloirec, P. (2002). Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate polymers*, 49(1), 23-31. doi:10.1016/S0144-8617(01)00301-0
- Robinson, T., Chandran, B., & Nigam, P. (2002). Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource technology*, 85(2), 119-124. doi:10.1016/S0960-8524(02)00099-8
- Şener, A., & Ünal, M. Ü. (2008, Mayıs). *Gıda sanayii atıklarının biyoteknolojik yöntemlerle değerlendirilmesi*. Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum.
- Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018-1026. doi: 10.1016/j.jece.2014.03.015
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, 97(12), 1411-1419. doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.001
- Wan, S., Ma, Z., Xue, Y., Ma, M., Xu, S., Qian, L., & Zhang, Q. (2014). Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper (II) ions from aqueous solutions using tea waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3629-3635. doi: 10.1021/ie402510s
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59. doi: 10.1061/JSEDAI.0000430
- Weber, W. J. (1972). Physicochemical processes for water quality control.

- Yağcı, S., Altan, A., Göğüş, F., & Maskan, M. (2006, Mayıs). *Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları*. Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu.
- Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Y., Özbay, N., & Önal, E. (2015). Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88,152-159.