

## *Helianthus Annuus* Çekirdeği Kabuklarında Uranyum Sorpsiyonu

Ceren Kütahyalı Aslani

Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova, İzmir.

e-posta: [ceren.kutahyalı@ege.edu.tr](mailto:ceren.kutahyalı@ege.edu.tr)

Geliş Tarihi: 10.08.2016 ; Kabul Tarihi: 15.12.2016

### Özet

**Anahtar kelimeler**  
Adsorpsiyon;  
Uranyum; Deneysel  
Tasarım; Box-Behnken

Biyosorpsiyon, biyokütlede doğal olarak gerçekleşen, biyokütlenin pasif olarak konsantre etme ve kirlilikleri hücresel yapısı üzerine bağlamasını sağlayan fizikokimyasal bir işlemdir. Sulu çözeltilerden *Helianthus Annuus* çekirdeği kabuklarında uranyum biosorpsiyonu batch adsorpsiyon sistemiyle, pH, adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak "Box-Behnken Design" modeli kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla denemeler yapılmış ve 2 saatlik çalkalama süresi optimum süre olarak bulunmuştur. Sonuç olarak başlangıç uranyum konsantrasyonu 127,5 ppm; pH 4,5 ve 20°C sıcaklık optimum koşullar olarak saptanmıştır.

## Uranium Sorption on *Helianthus Annuus* Core Shell

### Abstract

**Keywords**  
Adsorption; Uranium;  
Experimental Design;  
Box-Behnken

Biosorption is a physicochemical process that occurred naturally in biomass, passive concentration and bind the contaminants in its cellular structure. The biosorption of uranium from aqueous solution by *Helianthus Annuus* core shell was studied in a batch system as a function of initial pH, initial concentration of adsorbate and temperature by using "Box-Behnken Design" method. Firstly, for determining the adsorption time, effect of contact time was investigated and 2 hours shaking time was chosen as an optimum period. Consequently, optimum conditions were determined as initial concentration of 127.5 ppm, pH 4.5 and temperature of 20°C.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Uranyum toksisitesi ve radyoaktivitesi nedeniyle çevresel olarak önemli bir elementtir. Nükleer teknolojinin gelişimiyle birlikte, birçok olası uranyum atık kaynakları ortaya çıkmakta ve tehdit oluşturmaktadır (Wang et al. 2015). Nükleer enerji üretiminde uranyum temel elementtir. Nükleer yakıt çevriminin her aşamasından radyoaktif atıklar oluşmaktadır ve bunların bertarafı çok önemlidir.

Adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kirliticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden bazılarıdır (Chegrouche et al. 1997). Bu yöntemler uygulanırken oluşan dezavantajlar arasında bazı zararlı kimyasalların, reçinelerin ve adsorbanların doğaya atılması bulunmaktadır (Kütahyalı et al. 2010). Ancak biyolojik materyallerin adsorban

olarak kullanımı, düşük maliyetleri ve kolay üretilebilmesi, yüksek kimyasal kararlılığı, çevreye dost olması ve içerdikleri çok çeşitli fonksiyonel gruplar sayesinde istenilen ürün için yüksek seçicilik göstermesi açısından büyük önem taşımaktadır. Biyosorpsiyon yüksek verim sağlaması ve ekonomik olması nedenleriyle son yıllarda oldukça önem kazanmaktadır. Bazı bitki atıkları, biyosorbent olarak, adsorpsiyonda kullanılmaları halinde doğada kirliliğe yol açan biyolojik atıkların değerlendirilmesi de sağlanmış olur.

*Helianthus Annuus*, papatyagiller familyasından çekirdekleri ve yağı için yetiştirilen sarı çiçekli bir tarım bitkisidir. Dünyada ve Türkiye'de en önemli yağ bitkilerinden biri olup, Marmara Bölgesi'nde daha çok yetiştirilir. Trakya Bölgesi'nde yoğunluk gösterir. Bu çalışmada, zirai bir yan ürün olan

*Helianthus Annuus* (HA) çekirdeği kabuklarının uranyum adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, geleneksel olarak kullanılan her bir değişkenin ayrı ayrı incelenmesi yerine “deneysel tasarım” metodu kullanılmıştır ve uranyum sorpsiyonu için optimum koşullar saptanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Denemelerde kullanılan tüm kimyasal reaktifler Merck firmasından temin edilmiştir. Toplanan kabuklar, önce çeşme suyuyla, sonra da saf suyla yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından etüvde kurutulmuş, öğütüldükten sonra >120 mesh’lik elekten elenmiştir. Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) yöntem kullanılarak, termostat kontrollü çalkalayıcı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ana stok çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki metal miktarları ICP-OES cihazı ile saptanmıştır.

Çalışmada, geleneksel olarak kullanılan her bir değişkenin ayrı ayrı incelenmesi metodu yerine “deneysel tasarım” metodu kullanılmıştır. Geleneksel yöntemde parametreler ayrı ayrı incelenirken, parametrelerin birbirleri ile etkileşimleri gözlenmez. Aynı zamanda deney sayısının çokluğu, zaman ve kimyasal sarfiyatına neden olmaktadır. “Deneysel tasarım” yöntemi ile istatistiksel olarak parametrelerin optimizasyonu yoluyla, geleneksel yöntemdeki dezavantajlar giderilebilmektedir.

Uranyum alım denemeleri “Box-Behnken Design” modeli kullanılarak merkez noktalarda 6 tekrar ile üç farklı bağımsız değişkenin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler; uranyum derişimi ( $30-300 \text{ mg L}^{-1}$ ), başlangıç çözelti pH’ı (2-7) ve sıcaklık ( $20-50^\circ\text{C}$ ) olarak seçilmiştir.

Adsorpsiyon verimleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon Verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

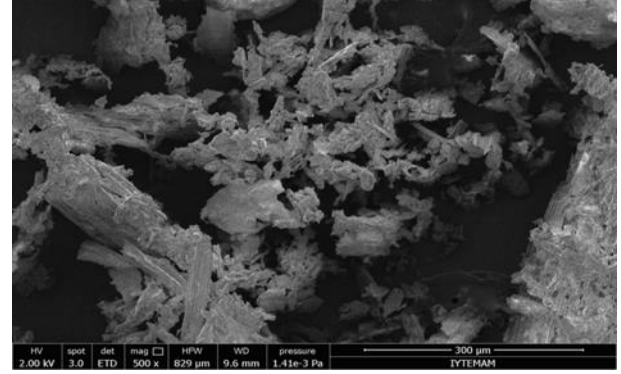
$C_0$ : Başlangıç metal derişimi (mg/L)

$C_e$ : Dengedeki metal derişimi (mg/L)

## 3. Bulgular

### 3.1. Adsorbanın karakterizasyonu

Şekil 1’de HA çekirdeği kabuklarının Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Quanta 250 SEM cihazı) ile çekilmiş fotoğrafı görülmektedir. Fotoğraftan da görüldüğü gibi farklı gözenek boyutları gözlenebilmektedir.

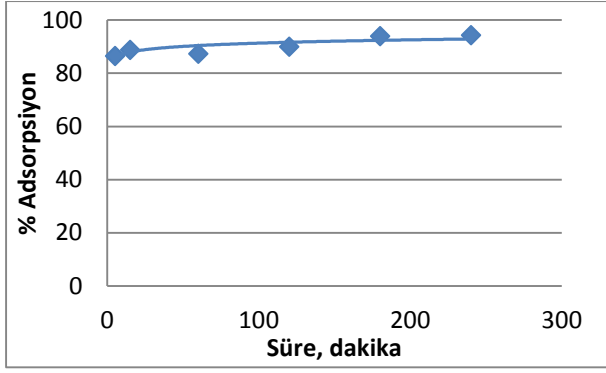


Şekil 1. HA çekirdeği kabuklarının SEM fotoğrafı.

### 3.2. Sürenin Etkisi

Adsorpsiyon denemelerinde uygulanacak optimum sürenin belirlenmesi amacıyla denemeler yapılmış ve uranyumun HA çekirdeği kabukları üzerine 5-480 dakika arasındaki adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Kabuklar, 100 ppm’lik uranyum konsantrasyonunda,  $30^\circ\text{C}$ ’de, 0,01 g adsorban kullanılarak çalkalanmış ve alım süreleri belirlenmiştir. HA çekirdeği kabukları ile yapılan uranyum alım denemelerinden elde edilen sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi sürenin artışıyla 120 dakikaya kadar adsorplama kapasitesi artmakta ve sistem dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle bundan sonraki denemeler için 120 dakikalık süre optimum olarak belirlenmiştir.



**Şekil 2.** HA çekirdeği kabukları üzerine uranyum adsorpsiyonunda sürenin etkisi (Uranyum konsantrasyonu: 100 ppm, V: 10 mL, sıcaklık: 30°C, pH: 5, adsorban miktarı: 0,01 g).

### 3.3. Uranyum adsorpsiyonuna etki eden bağımsız değişkenlerin incelenmesi

HA çekirdeği kabukları üzerine uranyum adsorpsiyonuna etki eden etkenler “Box-Behnken Design” (BBD) modeli kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada üç bağımsız değişken ile (başlangıç metal derişimi ( $X_1$ ), ortamın başlangıç pH’ı ( $X_2$ ), sıcaklık ( $X_3$ )) merkez noktada altı tekrar olmak üzere 30 deneme yapılmıştır. Çalışmada incelenen değişken aralıkları ve seviyeleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları

Değişkenler	Değişken kodları	Seviye ve aralıklar		
		-1	0	+1
Başlangıç Uranyum Konsantrasyonu (mg/L)	$X_1$	30	165	300
pH	$X_2$	2	4,5	7
Sıcaklık (°C)	$X_3$	20	35	50

Tablo 2, “Box-Behnken Design” modeli ile belirlenen 30 adet denemenin koşullarını göstermektedir.

Tablo 2. *Helianthus Annuus* Çekirdeği Kabukları ile Uranyum Alım Denemelerinde Üç Bağımsız Değişken için “Box-Behnken Design” Modeli

Gözlem	[ $UO_2^{2+}$ ] (mg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
1	+1	-1	0
2	-1	0	-1
3	0	0	0
4	+1	0	+1
5	0	-1	+1
6	0	+1	-1
7	+1	0	-1
8	-1	+1	0
9	-1	-1	0
10	0	-1	-1
11	0	+1	+1
12	-1	0	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	+1	+1	0
16	+1	0	-1
17	-1	-1	0
18	+1	0	+1
19	0	0	0
20	0	0	0
21	0	+1	+1
22	-1	0	+1
23	-1	0	-1
24	+1	+1	0
25	+1	-1	0
26	0	+1	-1
27	0	-1	+1
28	-1	+1	0
29	0	0	0
30	0	-1	-1

### 3.4. Deneysel Tasarım Sonuçları

Uygulanan modelin % 95 güven aralığı içerisindeki ANOVA (analysis of variance) analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumuna bakılmıştır. Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi Tablo 3’de gösterilmektedir.

Bu adsorpsiyon prosesinde incelenen parametrelerin etkilerinin büyüklüğü ANOVA’dan elde edilen veriler ile sağlanmıştır. P değeri küçük olan temel parametrelerin (pH ve sıcaklık) anlamlı olduğu Tablo 3’te görülmektedir. Parametreler

arasındaki etkileşimlere ait P-değerleri 0,05'ten büyük olduğu için Tablo 3'te verilmemiştir.

Regresyon analizi sonucunda elde edilen katsayıların istatistiksel önem değerlendirmesi "Student t-test" ve "P" değerleri ile yapılmıştır. Yüksek "t" değeri ve düşük "P" değeri ilgili katsayının anlamlılık değerini arttırmaktadır (Tablo 4) (Azargohar and Dalai, 2008; Izquierdo et al. 2011).

Tablo 3. HA Çekirdeği Kabuklarının Uranyum Alımında Regresyon Modelinin ANOVA Tablosu

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	6	22890,7	22890,7	3815,1	93,46	0,000
Linear	3	530,9	21734,3	7244,8	177,48	0,000
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ppm	1	507	46,1	46,1	1,13	0,299
pH	1	13,5	20762,1	20762,1	508,61	0,000
T(°C)	1	10,3	411,1	411,1	10,07	0,004
<u>Square</u>	3	22359,8	22359,8	7453,3	182,58	0,000
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ppm*UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ppm	1	19,4	177	177,0	4,34	0,049
pH*pH	1	21901,3	21298,6	21298,6	521,75	0,000
T(°C)*T(°C)	1	439,2	439,2	439,2	10,76	0,003
Residual Error	23	938,9	938,9	40,8		
Lack-of-Fit	6	676,3	676,3	112,7	7,3	0,001
Pure Error	17	262,5	262,5	15,4		
Total	29	23829,6				

Tablo 4. Uranyum Adsorpsiyonu için Regresyon Katsayıları ve İlgili P ve t Değerleri

Terim	Katsayılar	Standart Hata	T-değeri	P-değeri
Sabit	-63,55	14,9593	-4,248	0,000
UO <sub>2</sub> (mg/L)	0,05	0,0442	1,063	0,299
pH	77,70	3,4454	22,552	0,000
T (°C)	-2,34	0,7392	-3,173	0,004
UO <sub>2</sub> * UO <sub>2</sub>	-0,0003	0,0001	-2,082	0,049
pH*pH	-8,59	0,3762	-22,842	0,000
T * T	0,03	0,0104	3,280	0,003

P değerleri 0.05'ten büyük olan parametrelerin ikili ilişkileri ile ilgili değerler regresyon denkleminde yer almamış ve aşağıdaki denklem gibi düzenlenmiştir. Bu polinomal denklem cevap yüzey grafiklerinin çizilmesinde kullanılmıştır.

$$Y = -63,55 + 0,05X_1 + 77,70X_2 - 2,34X_3 - 0,0003X_1^2 - 8,59X_2^2 + 0,03X_3^2 \quad (2)$$

Tablo 3 ve 4'te görüldüğü gibi regresyon denkleminin anlamlılık P değerinin 0,05'ten küçük olması ve % 95 güven aralığında bulunması modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir (Garg et al. 2008). Bir başka deyişle, modelin anlamlılık P değerinin 0,05'ten küçük ve modelin F değerinin uranyum için 93,46 olarak elde edilmesi, regresyonunun istatistiki olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerinin

% 96 olarak belirlenmesi, gözlenen değerlerle öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir (Tablo 3).

Tablo 4'te gösterilen sonuçlar üzerinde yapılan değerlendirmeler sonucunda, uranyum için ana etkilerden uranyum derişiminin ( $P>0,05$ ) istatistiksel olarak anlamlılık taşımadığı, pH ve sıcaklığın ise ( $P<0,05$ ) istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür.

### 3.5. Başlangıç Uranyum Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu, uranyumun sulu ve katı faz arasındaki kütle transfer direncini aşmasını sağlamak için önemli bir itici güç sağlar (Gök and Aytaş, 2009). Uranyum biyosorpsiyonu 30 ppm'den 300 ppm'e kadar değişen farklı konsantrasyonlarda denenmiştir. Şekil 3a'da da görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni, mevcut bağlanma noktalarının başlangıç konsantrasyonunun belli bir değerinden sonra doymuş olması ve bu nedenle adsorpsiyon veriminde düşmenin söz konusu olması olabilir.

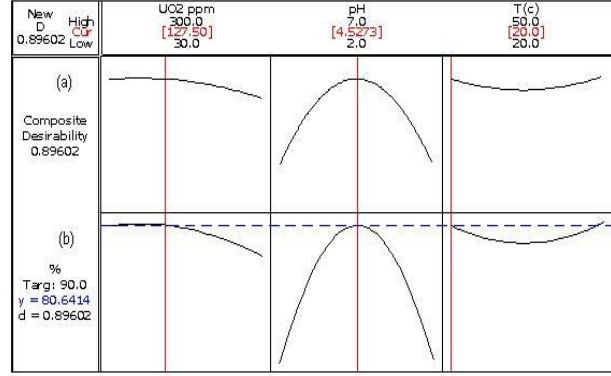
### 3.6 pH Etkisi

Uranyum sorpsiyonunda sulu çözeltinin pH'ı, biyokütle üzerine bağlanma noktalarını etkilemesinin yanısıra çözeltideki uranyum türleşmesinde de büyük bir rol oynar (Wang et al. 2015). Uranyum sorpsiyonunda pH etkisini incelemek üzere uranyum çözeltileri diğer değişkenler sabit tutularak 2, 4,5 ve 7 olmak üzere farklı pH'larda hazırlanmıştır. pH 2'den 7'ye yükseltildiğinde biyokütle alım kapasitesi pH 4,5'a kadar artmış, daha sonrasında düşme gözlenmiştir. Düşük pH'lardaki daha az uranyum alım değeri biyokütlede bulunan bağlanma bölgeleri için H+ ve uranil iyonlarının rekabeti olarak açıklanabilir (Saini and Melo, 2015). Şekil 3a'da adsorpsiyon verimine pH etkisi gösterilmektedir.

### 3.7 Sıcaklık Etkisi

Uranyum sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 35 ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve diğer değişkenler sabit tutularak incelenmiştir.

Adsorpsiyon veriminin 20 ve 50°C'de yüksek, 35°C'de ise en düşük değere sahip olduğu gözlenmiştir. 50°C gibi yüksek sıcaklıklarda uranyum biyosorpsiyonundaki artışın nedeni, sistem enerjisinin artmasından dolayı uranyum ve adsorban arasındaki etkileşim olasılığı ile ilgili bir artışla ilişkilendirilebilir (Aytaş et al. 2011). Şekil 3a'da adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 3. Uranyum biyosorpsiyonunda değişken parametrelerin optimum sonuçları.

### 3.8 Uranyum Adsorpsiyonu için Parametrelerin İkili Etkileri

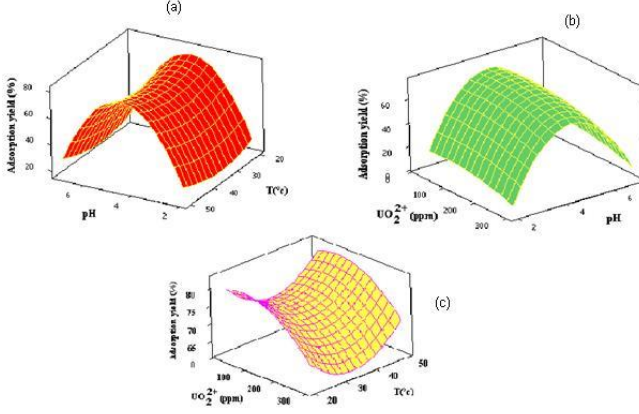
Cevap yüzey yöntemine göre parametrelerin ikili etkileri  $P>0,05$  olması nedeniyle anlamlı bulunmamıştır. Bundan dolayı ikili etkileşimlere ait grafikler cevap yüzey yönteminin kurallarına göre 3D olarak Şekil 4'te gösterilmektedir.

Çözeltinin başlangıç pH'ı, sıcaklık ve uranyum çözeltisinin derişimini gösteren Şekil 4a ve 4b'deki grafiklerden görüldüğü gibi, eğriler sırt yapısındadır. Bu olay çözeltinin başlangıç pH'ının etkisinden kaynaklı minimum ve maksimumu olan bir eğri olarak gözlenmektedir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Uranyumun HA çekirdeği kabukları üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmanın sonucuna göre, başlangıç uranyum konsantrasyonu 127,5 ppm, pH 4,5 ve 20°C sıcaklık optimum koşullar olarak belirlenmiştir (Şekil 3b). Deneysel tasarım yöntemiyle yapılan adsorpsiyon denemelerine göre optimum verim %80,64 olarak gözlenmiştir. Sözedilen adsorbanın uranyum alımı

için alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceği, aynı zamanda zirai bir atık olan kabukların değerlendirilmesinin de söz konusu olabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 4.** Uranyum biyosorpsiyonunda parametrelerin adsorpsiyon verimine ikili etkileri.

#### Kaynaklar

Aytaş, Ş., Alkım Türközü, D., Gök, C., 2011. Biosorption of uranium(VI) by bi-functionalized low cost biocomposite adsorbent. *Desalination*, **280**, 354-362.

Azargohar, R., Dalai, A.K., 2008. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, **110**, 413-421.

Chegrouche, S., Mellah, A., Telmoune, S., 1997. Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*, **31**, 1733-1737.

Garg, U. K., Kaura, M. P., Garg, V.K., Sud, D., 2008. Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Technology*, **99**, 1325-1331.

Gok, C., Aytas, Ş., 2009. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 369-375.

Izquierdo, M.T., Yuso, A.M., Rubio, B., Pino, M.R., 2011. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with

their characteristics. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1235-1244.

Kütahyalı, C., Sert, Ş., Çetinkaya, B., Inan, S., Eral, M., 2010. Factors Affecting Lanthanum and Cerium Biosorption on *Pinus brutia* Leaf Powder. *Separation Science and Technology*, **45**, 1456-1462.

Saini, A.S., Melo, J.S., 2013. Biosorption of uranium by melanin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, **149**, 155-162.

Saini, A.S., Melo, J.S., 2015. Biosorption of uranium by human black hair. *Journal of Environmental Radioactivity*, **142**, 29-35.

Wang, F., Tan, L., Liu, Q., 2015. Biosorption characteristics of Uranium(VI) from aqueous solution by pollen pini. *Journal of Environmental Radioactivity*, **150**, 93-98.