



## Removal of lead from storage battery industry wastewaters by biosorption using capia pepper seeds

Selahi Güneş<sup>1</sup> , Levent Gürel<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Ministry of Interior, Provincial Police Department, Public Security Department, 20170, Denizli, Turkey

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Pamukkale University, 20160, Denizli, Turkey

### Highlights:

- Removal of lead ion in synthetic wastewater with an efficiency of 94.46% by biosorption
- Adequate treatment of storage battery industry wastewater by biosorption with 71% efficiency using capia pepper seeds
- Data fit to the Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic models

### Keywords:

- Biosorption
- Lead biosorption
- Capia pepper seed
- Battery industry wastewater

### Article Info:

Research Article  
Received: 08.03.2021  
Accepted: 30.12.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.892624

### Acknowledgement:

This study was supported by Pamukkale University with a project number of 2014BSP023

### Correspondence:

Author: Levent Gürel  
e-mail: lgurel@pau.edu.tr  
phone: +90 258 296 3051

### Graphical/Tabular Abstract

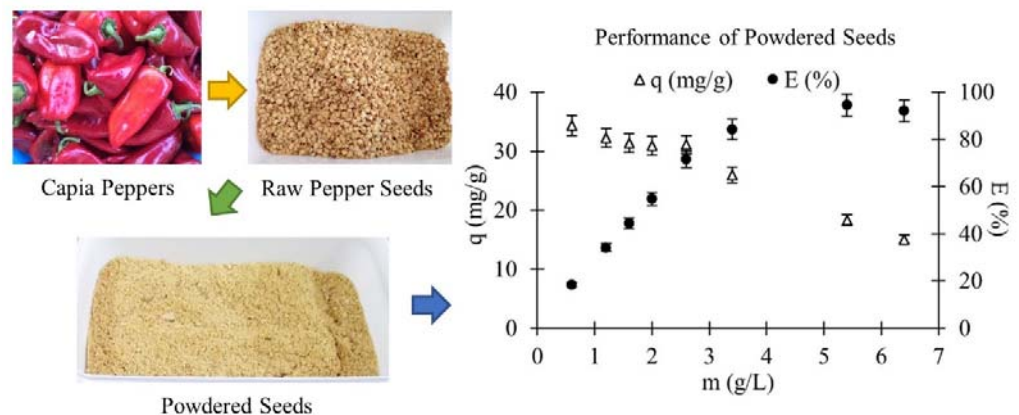


Figure A. The effect of powdered seed dosage on lead ion removal

**Purpose:** In this study, the effects of pH, biosorbent dosage, contact time and initial lead concentration on the treatment of lead ion by using pepper seeds were examined. The removal of lead from both synthetic and real wastewater was studied. Various isotherm and kinetic models were used to clearly identify the biosorption process. The performance of this biomass on storage battery industry wastewaters was exhibited.

**Theory and Methods:** Peppers used in this study were purchased from a local market in Dikili, İzmir, Turkey. Seeds were disassociated from the body of pepper and then cleaned down by using tap water, pure and ultra-pure water, respectively before the drying process. Dried seeds were crushed and sifted between the range of 125-250  $\mu\text{m}$ . The reagent  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  was used to prepare synthetic wastewater. Storage industry wastewaters containing 2.0 and 4.3 mg/L were used in real wastewaters tests. Experimental studies were conducted in Erlenmeyer flasks of 250 mL using lead-containing solutions (100 mL). Known biosorbent doses were inserted to these flasks including 100 mL of contaminated solution. The final suspensions were mixed at 150 rpm shaking rate and 25°C in an incubator shaker for different test periods. After proper treatment time, suspensions were centrifuged for 8 minutes at 5000 rpm by using a centrifugal machine. The lead ion concentrations in the solutions separated from the biomass were analyzed with photometer using lead test kits.

**Results:** The optimum pH for this biosorption system was 5.0 at 25°C. The system was reached equilibrium in nearly 90 minutes. The biosorbent amount of 0.6 g/L gave the maximum uptake capacity of this Capia pepper residual. The maximum uptake capacity of biosorbent and the  $R^2$  value according to Langmuir model were determined to be 29.67 mg/g and 0.99, respectively. The mostly suitable kinetic model was found to be pseudo-second order kinetic model (0.99). It was shown in the studies that intraparticle diffusion was not the only mechanism limiting the rate in biosorption of lead by capia pepper residual. Storage battery industry wastewater containing very low lead concentrations was treated with an efficiency of 71%.

**Conclusion:** Lead ions were successfully removed from synthetic and storage battery industry wastewaters by capia pepper residuals. As a cost-effective and novel biosorbent, the capia pepper residual carries an important potential for further biosorption tests of lead ions in real wastewaters. Consequently, it has been demonstrated that this residual material can be brought into the economy to be used for treatment purposes.



## Akü sanayi atıksularından kurşunun kapyra biberi çekirdekleri kullanılarak biyosorpsiyonla giderimi

Selahi Güneş<sup>1</sup> , Levent Gürel<sup>2\*</sup> 

<sup>1</sup>İçişleri Bakanlığı, İl Emniyet Müdürlüğü, Asayiş Şube Müdürlüğü, 20170, Denizli, Türkiye

<sup>2</sup>Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 20160, Denizli, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Sentetik atıksudaki kurşun iyonunun biyosorpsiyonla %94,46 verimde giderimi
- Kapyra biber çekirdekleri ile akü sanayi atıksuyunun biyosorpsiyonla %71 verimde yeterli oranda arıtımı
- Verilerin Langmuir izoterm modeline ve yalancı-ikinci derece kinetik modeline uyması

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 08.03.2021  
Kabul: 30.12.2021

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.892624

#### Anahtar Kelimeler:

Biyosorpsiyon,  
kurşun biyosorpsiyonu,  
kapyra biberi çekirdeği,  
akü sanayi atıksuyu

#### ÖZ

Bu deneysel çalışmada, düşük maliyetli bir biyosorbent olan kapyra biberi artığının çekirdek kısmı kullanılarak sentetik ve endüstriyel atıksulardan biyosorpsiyon ile kurşun giderimi gerçekleştirilmiştir. Gerçek atıksulardan kurşun giderimi üzerine literatürde ham kapyra biberi çekirdekleri ile yapılmış çalışma bulunmamaktadır. Artık bir materyalin arıtım prosesinde değerlendirilmesi önem taşımakla birlikte elde edilecek sonuçlar ileri ki çalışmalara da ışık tutacaktır. Bu biyosorbent için en uygun arıtım koşullarını belirlemek amacıyla başlangıç pH değerinin, biyosorbent dozunun, arıtma süresinin ve başlangıç kurşun derişiminin arıtım üzerine etkisi incelenmiştir. Biyosorbent herhangi bir ön arıtım uygulanmaksızın kullanılmıştır. Kurşun arıtım çalışmaları için en uygun pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir. Maksimum giderim verimi olan %94,46 değeri, 5,4 g/L kuru biyosorbent (125-250 µm boyutunda) kullanılarak elde edilmiştir. Kurşun biyosorpsiyonu verilerinin yalancı-ikinci derece kinetik modeline uyduğu bulunmuştur. Aynı zamanda Weber-Morris modeline göre, hızı sınırlayan adım tek başına partikül içi difüzyon değildir. İzoterm verileri Langmuir izoterm modeline çok daha iyi uyum sağlarken, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri yetersiz kalmıştır. Bu biyosorbent için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 25°C'de 29,67 mg/g olarak bulunmuştur. Akü sanayi atıksuyu ile yürütülen çalışmalarda, gerçek endüstriyel atıksuyun sahip olduğu düşük kurşun derişimi ve kompleks yapısı nedeniyle, gerçek atıksudaki maksimum giderim veriminin (%71) sentetik atıksularda elde edilen verimden daha düşük çıktığı sonucuna varılmıştır.

## Removal of lead from storage battery industry wastewaters by biosorption using capia pepper seeds

### H I G H L I G H T S

- Removal of lead ion in synthetic wastewater with an efficiency of 94.46% by biosorption
- Adequate treatment of storage battery industry wastewater by biosorption with 71% efficiency using capia pepper seeds
- Data fit to the Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic models

#### Article Info

Research Article  
Received: 08.03.2021  
Accepted: 30.12.2021

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.892624

#### Keywords:

Biosorption,  
lead biosorption,  
capia pepper seed,  
battery industry wastewater

#### ABSTRACT

In this experimental study, lead removal from synthetic and industrial wastewaters was carried out by biosorption using the seed part of Capia pepper residual as a low cost biosorbent. There is no study in the literature on lead removal from real wastewaters with raw Capia pepper seeds. Although it is important to evaluate a residual material in the treatment process, the results to be obtained will shed light on future studies. The effects of initial pH, the dose of biosorbent, treatment duration, and initial lead concentration on treatment efficiency were examined to determine the most suitable treatment conditions for this biosorbent. Biosorbent was used without any pre-treatment. The optimum pH was found to be 5 for lead treatment studies. The maximum removal efficiency of 94.46% was obtained by using 5.4 g/L dry biomass (125-250 µm in size). The data of lead biosorption were found to be favorable to the pseudo-second order kinetic model. Also, the rate-limiting step was not only the intraparticle diffusion according to the Weber-Morris model. While the isotherm data fitted very well to the Langmuir isotherm model, the Freundlich and Temkin isotherm models were insufficient. The highest biosorption capacity for this biosorbent was found to be 29.67 mg/g at 25°C. In the studies carried out with storage battery industry wastewater, it was concluded that the maximum removal efficiency (71%) in real wastewater was lower than the efficiency obtained in synthetic wastewater due to the low lead concentration and complex structure of real industrial wastewater.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstriyel prosesler neticesinde ortaya çıkan çeşitli kirleticilerle yüzey ve yeraltı sularının hızlı bir şekilde kirletilmesi nedeniyle ortaya çıkacak gelecekte yaşanması muhtemel su kıtlığı, dünyamız için büyük bir problem olacaktır. Bu problemin ortadan kaldırılması konusunda, çeşitli kirleticileri gidermek amacıyla dünyadaki birçok bilim adamı tarafından otokatalitik elektrokoagülasyon [1], çöktürme-flotasyon [2] ve kimyasal çöktürme [3] gibi farklı arıtma teknikleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kurşun çok eski bir ham madde olup, sahip olduğu özellikler nedeniyle çeşitli endüstriyel üretim proseslerinde kullanım alanı bulmakta ve bu yönüyle tüm ülkelerin ekonomisinde önem taşımaktadır [4]. Metal, madencilik, boya, döküm, batarya, kaplama, çelik ve alaşım, tekstil ve elektrokaplama gibi çoğu sanayi dalında ağır metaller [5] ve özellikle kurşun [6] kullanım alanı bulmaktadır. Bu endüstrilerin atıksuları toksik seviyelerde kurşun iyonları ihtiva etmektedir. Kanser, böbrek rahatsızlığı, anemi, zekâ geriliği ve sinir sistemi hasarı gibi pek çok hastalık, yüksek miktarlarda kurşun içeren suların tüketilmesi neticesinde ortaya çıkabilmektedir [7]. Atıksulardan kurşun gideriminde kullanılan konvansiyonel ve ileri arıtma metodları arasında kimyasal çöktürme [8], elektrokoagülasyon [9], sıvı membranlar [10], adsorpsiyon [11], iyon değiştirme [12] ve membran filtrasyonu [13] gibi yöntemler yer almaktadır. Bu arıtma yöntemlerinin birçoğu gerçek uygulamalarda önemli dezavantajlara sahiptirler. Ortaya çıkan yüksek maliyetler ve uygulanabilirlikte yaşanan zorluklar, daha uygulanabilir ve uygun maliyetli olan arıtım sistemlerinin ve materyallerinin kullanımına olan gereksinimi artırmaktadır [14]. Adsorpsiyon denilince özellikle adsorpsiyonda ticari olarak da kullanılan aktif karbon aklı gelmektedir. Aktif karbon çeşitli kömürlerden elde edilebildiği gibi [15], aynı zamanda çay atıkları gibi çeşitli maddelerden de üretilebilmektedir [16]. Özellikle kömürden üretilen aktif karbonlarla boyar maddelerin yüksek verimlerle adsorbe edilebildiği de literatürde ortaya konmuştur [17]. Ağır metallerin adsorpsiyonunda ise aktif karbondan başka çok çeşitli biyokütlelerin kullanımı tercih edilmektedir. Doğal biyosorbentler, ölü mikroorganizmalar ve organik atık maddelerin kullanımı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmakta ve bu yöntem uygun maliyetli ve yüksek verimliliğe sahip olması nedeniyle de ilgi çeken bir proses olarak görülmekte ve son yıllarda da kullanımında artış meydana gelmektedir [18].

Bilim adamları çeşitli biyosorbentleri kullanarak kurşun giderimi üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Kurşun giderimi üzerine yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentler arasında, hurma ağacı biyokütlesi [19], *Rhizopus arrhizus* [20], elma suyu artığı ve domates atığı [21], süngerimsi mikrop temelli biyosorbent [22], *Sargassum tenerrimum* tozu [23], kolza tohumu biyokütlesi [24], *Asplenium nidus* L. [25], *Fucus spiralis* [26], zeytin çekirdeği [27], mandalina kabuğu [28],

*Nizimuddinia zanardini*, *Stoechospermum marginatum* [29] ve fındık kabuğu [30] sayılabilir.

Yenilikçi bir biyosorbent olan kapy biberinin (*Capsicum annuum* L.) çekirdeği artık bir madde olup, evlerde ve daha büyük ölçekli olarak da fabrikalarda yapılan biber salçası üretimi esnasında ortaya çıkmaktadır. Biber salçasının evlerde hemen hemen tüm yemeklerde oldukça fazla miktarlarda tüketilen bir gıda maddesi olduğu düşünüldüğünde, ortaya çıkacak olan artık madde miktarının da azımsanmayacak düzeyde olacağı rahatlıkla anlaşılabilir. Fabrikalar biber salçalarını ticari olarak üretmek amacıyla aşırı miktarda biber kullanırlar. Biberlerin, günlük olarak evlerde tüketilmesi ve ayrıca belirli zamanlarda evlerde biber salçası üretiminde kullanılması neticesinde de aşırı çekirdek oluşumu ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle potansiyel bir biyosorbent olarak düşünülen çekirdekler bol miktarda söz konusu olup, kirletilmiş kaynaklardan ağır metallerin giderimi için de büyük bir potansiyele sahip olabilir.

Literatürde, farklı *Capsicum annuum* çekirdekleri ile gerçekleştirilmiş birkaç çalışma bulunmaktadır. Bunlardan birinde asetonla ön arıtmadan geçirilmiş çekirdekler boya giderimi için kullanılmıştır. Çalışma neticesinde boya, bu çekirdekler ile maksimum 96,35 mg/g tutma kapasitesi sağlayarak atıksudan uzaklaştırılmıştır [31]. Diğer bir çalışmada ise bakır iyonlarının kirletilmiş sulu çözeltilerden giderimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma neticesinde biber çekirdeklerinin maksimum tutma kapasitesinin 20°C'de 16,71 mg/g olduğu gözlemlenmiştir. [32]. Kurşun giderimi üzerine *Capsicum annuum* çekirdekleri ile yapılan bir başka çalışmada elde edilen sonuçlar biber çekirdeklerinin ağır metal gideriminde etkin olduğunu göstermiştir. Ayrıca biber çekirdeği üzerinde çeşitli fonksiyonel grupların yer aldığı ve amino ve hidroksil gruplarının kurşun adsorpsiyonunda etkin rol oynadığı ifade edilmiştir [33]. Boya giderimi ile ilgili yürütülen bir çalışmada ise maksimum tutma kapasitesi 142,86 mg/g değerine ulaşmıştır [34]. *Capsicum annuum* çekirdekleri ile yürütülen bir başka çalışmada ise kurşun ve kadmiyum'un birlikte ve tekil adsorpsiyonu incelenmiştir. Biber çekirdeklerinin yüzey alanının 0,19 m<sup>2</sup>/g olduğu ve bu durumun gözeneksiz yapıyı ifade ettiği belirtilmiştir. Ayrıca adsorbent yüzeyinin asidik yapıda bulunduğu, asidik bölgelerin konsantrasyonları incelendiğinde ise fenolik bölgelerin konsantrasyonlarının laktonik ve karboksilik bölgelere göre daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Kurşun adsorpsiyonunda hidroksil gruplarının etkin rol oynadığı bu çalışmada da ayrıca bildirilmiştir [35].

Bu makalede hem sentetik hem de gerçek ölçekli atıksular kullanılarak, kapy biberi artıklarının atıksu arıtımında değerlendirilip değerlendirilemeyeceğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Atıksulardan kurşun iyonunun kapy biberi çekirdekleri ile giderim performansını belirlemek ve bu yenilikçi biyosorbentin hem sentetik hem de gerçek atıksulara uygulanabilirliğini incelemek amacıyla yürütülen ve detaylı kinetik ve izoterm analizlerini de içeren çalışmaların sonuçları ortaya konmuştur. Biyosorbent

miktarı, pH, başlangıç kurşun derişimi ve arıtma süresi gibi çeşitli değişkenlerin arıtım performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kinetik ve izoterm model çalışmaları, biyosorpsiyon prosesini net bir şekilde tanımlamak için farklı modeller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bilindiği kadarıyla ham olarak kullanılan kapyra biberi çekirdekleri ile akü sanayi atıksuyu gibi gerçek ölçekli atıksuları arıtmaya yönelik literatürde gerçekleştirilmiş başka bir çalışma yer almamakla birlikte, bu biyosorbentın arıtım potansiyelinin belirlenmesi ileride gerçekleştirilebilecek sürekli ve pilot ölçekli arıtım çalışmalarına da ışık tutulabilecektir. Bu çalışmanın önemli olmasının bir diğer nedeni, kapyra biberi çekirdeği artık materyalinin gerçek ölçekli atıksulardan kirletici maddelerin gideriminde değerlendirilebileceğini ortaya koymasındır.

## 2. BİYOSORPSİYONDA İZOTERM VE KİNETİK MODELLER (ISOTHERM AND KINETIC MODELS IN BIOSORPTION)

İzoterm modelleri pratikteki uygulamalar için biyosorbentlerin kullanımını en uygun şekilde dönüştürmede oldukça yararlıdır. Bu çalışmalar sayesinde, biyosorbentın maksimum kapasitesi belirlenebilir ve biyosorpsiyon sisteminin tasarımında bu yönüyle önemli bir yer tutar. İzoterm modelleri, biyosorbent üzerinde kurşun iyonlarının tek tabakalı veya çok tabakalı olarak tutulması ve aynı zamanda adsorbent yüzeyinin homojen veya heterojen yapıda olması hakkında fikir vermektedir. İzoterm modelleri biyosorbent ve kurşun iyonları arasındaki denge ilişkilerini tanımlayabilmektedir [36]. Sıkça kullanılan izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri sayılabilir.

Langmuir izoterm modeli, çözünmüş maddelerin adsorbent üzerine adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayan bir modeldir [32]. Bu izoterm modeline ait denklemin doğrusallaştırılmış hali [37] Eş. 1 ile verilmektedir.

$$\frac{C_e}{X/m} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

burada  $C_e$  (mg/L) dengedeki kurşun derişimi,  $X$  (mg) bir çözümlenenden adsorbent tarafından adsorbe edilen kurşun iyonunun kütlesi,  $m$  biyosorbentın kuru haldeki kütlesi (g),  $q_m$  (mg/g) adsorbent üzerindeki maksimum tutma kapasitesi ve  $b$  (L/mg) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir.

Bu izoterm modeline göre  $b$  sabiti, biyosorpsiyon prosesinin tipini belirten ve ayırma faktörü olarak adlandırılan bir başka parametreyi hesaplamak için kullanılabilir. Bu faktör Eş. 2 gibi ifade edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (2)$$

burada  $C_0$  arıtım işleminden önce en yüksek kurşun iyonu derişimidir. Eğer ayırma faktörü ( $R_L$ ) sıfır ise biyosorpsiyon işlemi tersinmez özellik gösterir. Bu değer 0 ile 1 arasında

olduğu zaman, prosesin uygun, olumlu ve elverişli olduğu anlaşılmakta olup bu, adsorpsiyon çalışmalarında arzu edilen bir durumdur. Faktör 1 değerini aldığı anda ise prosesin lineer olduğu söylenebilir. Değer 1'den yüksek olduğu takdirde, biyosorpsiyon prosesinin olumsuz, elverişsiz ve uygun olmadığı düşünülür [38]. Diğer bir model olan Freundlich izoterminde, adsorpsiyon işleminin, adsorbent materyalinin heterojen özellik gösteren yüzeylerinde meydana geldiği varsayılır [39]. Freundlich izoterm modeli denkleminin doğrusallaştırılmış haline ait Eş. 3 aşağıda gösterilmektedir [40].

$$\log X/m = \log k_f + \frac{1}{n} \log C \quad (3)$$

burada  $k_f$  (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> biyosorbentın biyosorpsiyon kapasitesi ve  $1/n$  ise prosesin biyosorpsiyon şiddeti olarak tanımlanır.

Bir başka izoterm modeli ise Temkin modeli olup, bu model için adsorbent ve metal iyonu arasındaki etkileşimler büyük önem taşımaktadır [41]. Bu modele ait denklemler Eş. 4 ve Eş. 5 ile gösterilmiştir.

$$q_e = B \ln(K_T . C_e) \quad (4)$$

$$B = \frac{RT}{bT} \quad (5)$$

burada  $B$  sıcaklıkla ilişkili olan bir sabit,  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklık,  $R$  evrensel gaz sabiti (8,315 J/(mol K)) ve  $b_T$  ise Temkin izoterm sabitidir. Eşitlik 4'te yer alan diğer bir parametre ise  $K_T$  olup, denge bağlanma sabiti olarak adlandırılır. Eş. 4 doğrusallaştırılarak Eş. 6 elde edilebilir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (6)$$

Proseslerin hızlarını etkileyen faktörlerin anlaşılabilmesi için biyosorpsiyon proseslerinde kinetik çalışmaların gerçekleştirilmesi kaçınılmazdır. Bu çalışmalardan elde edilen veriler, modellerin farklı matematiksel ifadelerini türetmek için kullanılabilir. Nihai ağır metal-biyosorbent kompleksinin meydana gelmesinde muhtemel biyosorpsiyon mekanizmaları ve çeşitli geçiş durumları, kinetik çalışmalar ve modeller vasıtasıyla anlaşılabilir. Bu modeller vasıtasıyla biyosorbent ve tutulan madde arasındaki etkileşimler tanımlanabilir [42]. Literatürde iki reaksiyon kinetik modeli çoğunlukla uygulama alanı bulmaktadır. Bu modeller, yalancı-birinci [43] ve yalancı ikinci [44] derece kinetik modelleri olarak bilinir.

Yalancı-birinci derece kinetik modelinin doğrusallaştırılmış hali Eş. 7 ile verilmektedir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

burada  $q_e$  ve  $q_t$  (mg/g) sırasıyla dengede ve  $t$  zamanında biyosorbentın tutma kapasiteleridir. Diğer bir parametre olan  $k_1$  (1/min) hız sabiti olarak tanımlanır.

Yalancı-ikinci derece kinetik modeline ait doğrusallaştırılmış matematiksel ifade Eş. 8 gibi yazılabilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

burada  $k_2$  (g/(mg.min)) yalancı-ikinci derece kinetik modeline ait hız sabitidir. Her iki model için de denklemlerdeki bilinmeyen kinetik parametreler, sırasıyla  $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı  $t$  ve  $(t/q_t)$ 'ye karşılık  $t$  grafikleri çizilerek bulunabilir.

Çeşitli biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan diğer bir reaksiyon kinetik modeli Elovich'tir [45]. Bu çalışmada kullanılan model, Eş. 9 olarak ifade edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

burada bilinmeyen iki parametreden  $\alpha$  başlangıç biyosorpsiyon hızı ve  $\beta$  ise desorpsiyon sabiti olarak tanımlanmaktadır.

Reaksiyon modellerinin yanı sıra difüzyon modelleri de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan difüzyon modelleri arasında partikül içi difüzyonu ifade eden Weber-Morris [46] ve Dumwald-Wagner [47] modelleri yer almaktadır. Bu modellere ait denklemler sırasıyla Eş. 10 ve Eş. 11 olarak verilmektedir. Eş. 11 içinde yer alan  $F$  ise Eş. 12 ile tanımlanmıştır.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (10)$$

$$\log(1 - F^2) = -\frac{K}{2.303} t \quad (11)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (12)$$

burada  $k_{id}$  partikül içi difüzyon hız sabiti ve  $K$  ise Dumwald-Wagner modeli hız sabiti olarak bilinmektedir. Eş. 10 içinde yer alan  $c$  parametresi ise Weber-Morris modeline ait grafikte  $y$  eksenini kesim noktasıdır.

### 3. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

#### 3.1. Biyosorbent ve Kimyasallar (Biosorbent and Chemicals)

Türkiye'de bir kıyı şehri olan İzmir'in Dikili ilçesinde bulunan bir yerel pazardan biyosorbent materyali olarak kullanılmak amacıyla kapa biberleri satın alınmıştır. Biberin gövdesinden çekirdekler ayıklanmış ve daha sonrasında çekirdekler sırasıyla musluk suyu, saf su ve ultra saf su kullanılarak kurutma işleminden önce iyi bir şekilde temizlenmiştir. Yıkama işleminin ardından, çekirdekler iki gün boyunca 70°C'de çalıştırılan bir etüvde kurutulmuş, ardından bir kahve öğütücüsü kullanılarak öğütülmüş ve Jeotest marka elek (DIN 4187, EN 993) kullanılarak 125-250  $\mu$ m boyut aralığına elenmiştir. Elenen biyosorbent iki gün boyunca 55°C'de etüvde kurutulmuş ve bunu takiben çekirdekler hava geçirmez bir kaba yerleştirilmiştir.

Kurşun iyonlarını içeren sentetik atıksuyun hazırlanması için  $Pb(NO_3)_2$  reaktifi kullanılmış olup, bu madde Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Atıksuyun pH değerini ayarlamak için kullanılan nitrik asit ( $HNO_3$ ) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck Co. firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, bu kimyasallar için daha ileri saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmemiştir.

#### 3.2. Akü Sanayi Atıksuyu (Storage Battery Industry Wastewater)

Kapya biberi artığı kullanılarak gerçekleştirilen kurşun arıtımı üzerine gerçek bir atıksuyun etkisini gözlemlemek amacıyla bir akü sanayisinden temin edilen endüstriyel atıksu kullanılmıştır. Bu atıksu Türkiye'nin başkenti olan Ankara'da faaliyet gösteren bir fabrikadan sağlanmıştır. Alınan atıksu, analizler gerçekleştirilinceye kadar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır. Bu gerçek ölçekli atıksu, biyosorpsiyon prosesi ile kurşun gideriminden önce, kum içeren bir filtreden geçirilerek ön filtrasyona tabi tutulmuştur. Bu gerçek atıksuyun özellikleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Kurşun, nikel, bakır iyonu derişimleri ve KOİ ölçümleri Merck Spectroquant Nova 60 fotometresi ile Merck Spectroquant test kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İletkenlik analizleri WTW (Multi-Parameter 3420 Set G) iletkenlik ölçeriyle yürütülmüş olup, pH analizlerinde ise WTW (pH 7110) marka pH metre kullanılmıştır. Askıda katı madde ve asidite tayinleri ise Standart Metotlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir [48].

#### 3.3. Deneysel Prosedür (Experimental Procedure)

İlk etapta sentetik olarak hazırlanan kurşun çözeltileri, uygun koşulların belirlenmesi, kinetik ve izoterm testlerinin gerçekleştirilmesi için deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu amaçla kurşun iyonu içeren stok çözelti uygun derişimlere seyreltilmiş ve ardından hazırlanan bu çözeltilere çekirdek ilavesi gerçekleştirilerek, pH, adsorbent dozajı, izoterm ve kinetik çalışmaları yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar 250 mL hacmindeki erlenlerde 100 mL hacmine sahip kurşun içeren çözeltiler kullanılarak yürütülmüştür. 100 mL kurşunla kirletilmiş solüsyon içerisine belirli biyosorbent dozları eklenmiştir. Elde edilen süspansiyonlar 150 devir/min hızda ve 25°C'de inkübatörlü bir çalkalayıcı (Lab Companion (SI-300R)) içinde farklı deney süreleri için karıştırılmıştır. Uygun çalkalama süresi sonunda süspansiyonlar 8 min süreyle 5000 devir/min hızda santrifüj (Hettich centrifuge (Universal 320)) işlemine tabi tutulmuştur. Biyosorbentten ayrılan solüsyon içerisindeki kurşun iyonu derişimleri, Merck Spectroquant Nova 60 marka fotometre ve Merck Spectroquant kurşun test kiti (1.09717.0001) kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri, biyosorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç kurşun iyonu derişimindeki değişikliklere göre arıtma prosesinin en uygun koşulları belirlenmiştir. Temkin, Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kinetik analizlerde ise yalancı-birinci, yalancı-ikinci derece ve Elovich reaksiyon

**Tablo 1.** Akü sanayi atıksularının özellikleri (The characteristics of the storage battery industry wastewaters)

Parametre	Örnek 1 (S1)		Örnek 2 (S2)	
	Ham	Filtreli	Ham	Filtreli
pH	1,8	2,9	1,7	3,2
Askıda Katılar (mg/L)	7,0±1,0	-	-	-
İletkenlik (mS/cm)	11,06±0,0057	4,93±0,0057	11,25±0,0153	5,1±0,0058
Mineral Asidite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	1733±28,87	-	1733±28,87	-
Toplam Asidite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	1767±28,87	-	1750±0	-
KOİ (mg/L)	65±3,42	57±0,50	58±4,71	49±0,58
Pb <sup>2+</sup> (mg/L)	-	2,0±0,050	-	4,3±0,041
Cu <sup>2+</sup> (mg/L)	-	0,5±0,015	-	0,4±0,022
Ni <sup>2+</sup> (mg/L)	-	0,76±0,013	-	0,6±0,022

modelleri kullanılmış olup, partikül içi difüzyon olayı ise Weber-Morris ve Dumwald-Wagner modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Arıtma veriminin hesabında Eş. 13 kullanılmıştır. Belirli bir zamanda (t) ve denge zamanında biyosorbent tutma kapasiteleri ise sırasıyla Eş. 14 ve Eş. 15 ile hesaplanmıştır.

$$E\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (14)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (15)$$

burada E% biyosorpsiyon verimini, C<sub>e</sub>, C<sub>t</sub> ve C<sub>0</sub> sırasıyla dengede, t anında ve başlangıçtaki kurşun derişimlerini ifade etmektedir.

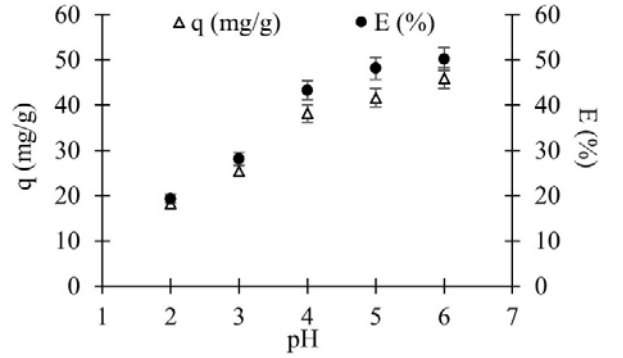
#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

##### 4.1. pH Değerinin Etkisi (The pH Effect)

Asidite ve alkalinite parametreleri, atıksu arıtma proseslerinde arıtım verimini etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Atıksuyun pH değeri, biyosorpsiyon çalışmalarının arıtım performansında belirleyici rol oynamaktadır. Deneysel çalışmaların bu bölümünde pH aralığı 2,0-6,0 olarak seçilmiş ve deneyler bu değişken pH değerlerinde yürütülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmektedir.

Bu çalışmalar için başlangıçtaki ortalama kurşun iyonu derişimi 108 mg/L ve biyosorbent miktarı 1,2 g/L'dir. Arıtma prosesinin verimi ve kopya biber çekirdeğinin tutma kapasitesi çözeltinin başlangıç pH değerine karşılık grafiğe geçirilmiştir. Şekil 1'den net bir şekilde gözlemlenebileceği üzere kurşun adsorpsiyonu çalışmaları için en uygun aralık 5-6 olarak saptanmıştır. Literatürde gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada, pH değerinin 6'nın üzerine çıkmasıyla birlikte çökme olayının meydana geldiği bildirilmiştir [49]. Çözelti pH'nın 6'nın üzerinde olması durumunda kurşunun çökme riskinin bulunması nedeniyle [27] çalışmalar bu pH değeri ile sınırlandırılmış, çökmeden meydana gelebilecek hatayı

en aza indirmek için de bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 5 olarak seçilmiştir.



**Şekil 1.** Kurşun biyosorpsiyonunda pH'nın rolü (t= 18 h, m=1,2 g/L, T=25°C, C<sub>0-ort</sub>=108 mg/L)  
(The role of pH on lead biosorption (t= 18 h, m=1.2 g/L, T=25°C, C<sub>0-ort</sub>=108 mg/L))

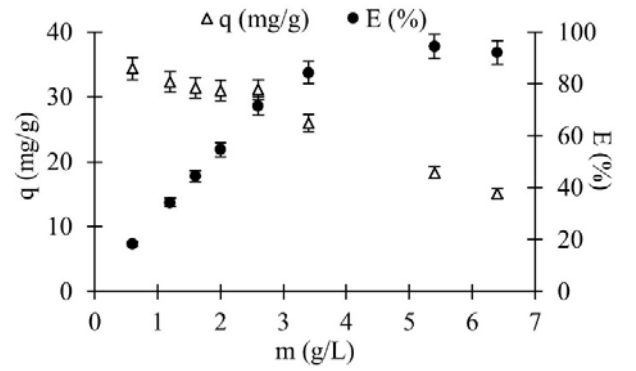
Arıtım verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi çözelti pH'nın artırılmasıyla birlikte artış göstermiştir. Düşük pH değerlerinde, çözelti içerisinde pozitif olarak yüklü metallerle rekabete girebilecek birçok hidronyum iyonu mevcut olacaktır. Bu olay neticesinde giderim veriminde düşüş meydana gelmesi kaçınılmazdır. Buna karşın, pH değeri 4, 5 ve 6'ya çıkarıldığı takdirde, daha yüksek olan bu pH değerlerinde, biyosorbentün yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve böylelikle kurşun iyonu ve biyosorbent arasında elektrostatik kuvvetler aracılığı ile çekim olasılığı artar. Artış gösteren pH değerleri ile biyosorpsiyon veriminin de artması böylelikle açıklanmış olmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından ağır metal giderimi üzerine yapılmış olan çalışmalarda da bu pH eğilimi doğrulanmıştır. Akar ve arkadaşları *Symphoricarpus albus* biyosorbentini kullanarak yapmış oldukları kurşun giderimi çalışmasında, pH'nın yükselmesiyle birlikte giderim veriminde de artış olduğunu göstermişlerdir. En uygun pH değerini 5,5 olarak tespit etmişlerdir [50]. Cansız alg biyokütlesi ile gerçekleştirilmiş bir başka kurşun giderimi çalışmasında benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bahsi geçen çalışmada da en uygun pH değerinin 5 olduğu bildirilmiştir [51]. Bu biyokütle için pH 6 değerinde yüksek giderim verimlerine ve başarılı tutma kapasitelerine ulaşılabilmesine rağmen, bu biyokütleden maksimum faydanın elde edilebilmesi için en

uygun pH olan 5 değerinin uygulanması önem arz etmektedir. Aksi halde, meydana gelmesi muhtemel bir çökme ile birlikte kurşunun biyosorbente görünenden daha az tutulması söz konusu olabilir. Ayrıca aku sanayi atıksuyu gibi bazı özel uygulamalarda, ham atıksuda pH değerinin çok düşük olması nedeniyle, pH ayarlamasının gerçekleştirilmesi kaçınılmaz olacak ve pH'ın 6 yerine 5'e ayarlanması için daha az kimyasal madde gerekecektir.

#### 4.2. Biyosorbent Miktarı (Biosorbent Dose)

Endüstriyel pilot ölçekli sistemlere biyosorpsiyon işleminin uygulanmasından önce, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan biyosorbent miktarı uygun bir şekilde analiz edilmelidir. Mevcut biyosorbentin ulaşabileceği maksimum tutma kapasitesinin elde edilmesine olanak sağlayacak dozaj, adsorbent etkili bir şekilde kullanılabilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Deneyler 0,6'dan 6,4 g/L'ye kadar değişen 8 farklı biyosorbent dozajıyla yürütülmüştür. Her bir biyosorbent dozajında elde edilen giderim verimleri ve tutma kapasiteleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Deneyler 25 °C sabit sıcaklıkta ve başlangıçta ortalama 109 mg/L kurşun derişimini içeren çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Kurşun iyonu artırım verimi artırım testlerinin sonunda, artan biyosorbent miktarı ile artış göstermiştir. Kurşunun, maksimum %94,46 verimle başarılı bir şekilde giderildiği gözlemlenmiştir. En yüksek giderim verimliliği 5,4 g/L biyosorbent dozunun kullanıldığı sette elde edilmiştir. Yüksek dozlarda sorpsiyon kapasitesinin düşmeye başladığı görülmüştür. Giderim verimi artarken tutma kapasitesinde meydana gelen azalma biyosorpsiyon çalışmalarında beklenen bir durumdur. Buna benzer bir eğilim, literatürde adsorpsiyon işlemiyle kurşun [52] ve ofloxacin artırımında da [53] gözlemlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bir kurşun giderim çalışmasında *Fucus spiralis* atık maddesi kullanılmış ve 20 mg/L kurşun derişimi için en uygun adsorbent dozajı 0,5 g/L olarak bulunmuştur [26]. Mevcut çalışmada tutma kapasitesinin en yüksek olduğu adsorbent dozajı da 0,6 g/L'dir. Ancak bu dozajda verim çok düşük olduğundan daha yüksek biyosorbent miktarlarının kullanımı daha anlamlı olacaktır. Bu çalışma kapsamında 1,2 g/L değeri, bundan daha yüksek biyosorbent miktarlarına kıyasla biraz daha fazla tutma kapasitesi sunduğundan sonraki çalışmalar için dikkate alınmıştır. Böylelikle daha az biyosorbent kullanılarak daha yüksek tutma kapasitesi ve %40'a yaklaşan verimle giderim sağlanabilmektedir. Ancak en iyi biyosorbent miktarı, tutma kapasitesinden bir miktar ödü verilerek verim esaslı da seçilebilir. Bu anlamda 2,6 g/L değeri ile de daha ileri çalışmaların gerçekleştirilmesi mümkün olabilir.

Kurşun giderim verimi, biyosorbent yüzey alanında ve bağlanma için elverişli bölgelerin miktarındaki artış nedeniyle yükselmiştir. Bununla birlikte, arıtma prosesinde doygun hale gelemeyen bağlanma bölgeleri nedeniyle tutma kapasitesi değerlerinde ise düşüş görülmüştür. Aynı zamanda bu durum biyosorbent partiküllerinin muhtemel topaklanması ile de açıklanabilir.

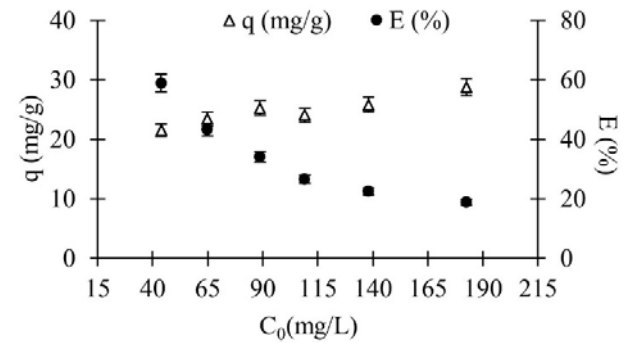


**Şekil 2.** Biyosorpsiyonda biyosorbent dozajının etkisi ( $t=90$  min,  $pH=5$ ,  $T=25^\circ C$ ,  $C_{0-ort}=109$  mg/L)  
(The effect of biomass dosage on biosorption ( $t=90$  min,  $pH=5$ ,  $T=25^\circ C$ ,  $C_{0-ort}=109$  mg/L))

#### 4.3. Başlangıç Kurşun Derişiminin Değişimi (Variation of Initial Lead Concentration)

Çeşitli atıksularda mevcut olan kurşun derişimleri, endüstriyel tesislerin üretim aşamalarında kullanılan proseslere bağlı olarak önemli derecede farklılıklar gösterebilmektedir. Bu yüzden laboratuvar ölçekli arıtım çalışmalarında farklı başlangıç derişimlerine sahip olan kirleticilerin biyosorpsiyon üzerindeki etkilerinin incelenmesi zorunluluk arz etmektedir. Aynı zamanda bu verilerle, uygun izoterm modelinin saptanması için izoterm hesaplamalarının yapılması mümkündür.

Bu çalışmada, kopya biber çekirdekleri ile biyosorpsiyon üzerine başlangıç kurşun derişiminin etkisini belirlemek amacıyla, 44-183 mg/L aralığında değişen kurşun derişimlerine sahip çözeltilerinden kurşun giderimi deneyleri yürütülmüştür. Biyosorbent tutma kapasitesi ve arıtım verimi birlikte incelenmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 3'te sunulmaktadır.



**Şekil 3.** Kurşun derişimindeki değişim ( $t=90$  min,  $m=1,2$  g/L,  $pH=5$ ,  $T=25^\circ C$ )  
(The variation of lead concentration ( $t=90$  min,  $m=1.2$  g/L,  $pH=5$ ,  $T=25^\circ C$ ))

Şekil 3'ten net bir şekilde görülebildiği üzere, başlangıçta kirletici derişiminde meydana gelen artış biyosorbent kurşun tutma kapasitesini de artırmıştır. Bu artışla birlikte, ağır metal giderim verimi önemli ölçüde azalmıştır.

Maksimum arıtma verimi, 44 mg/L başlangıç kurşun derişiminde gözlemlenirken, bu derişimdeki tutma kapasitesi en düşük değeri olan 21,54 mg/g'a düşmüştür.

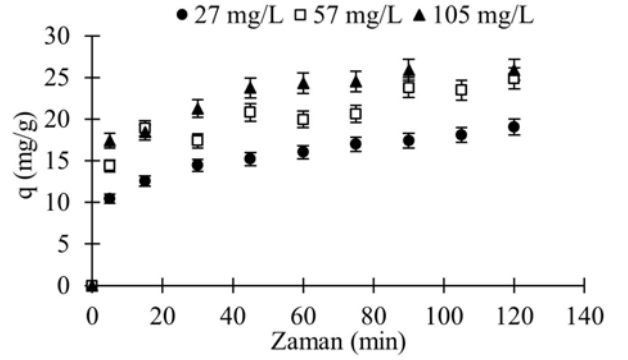
Alkali ile muamele edilmiş çay atığı kullanılarak çözeltilerden kurşun gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada tutma kapasitesi, başlangıç kurşun derişiminin artırılmasıyla birlikte bu çalışmaya benzer bir şekilde artış göstermiştir [54]. Bu durumun nedeninin, sürücü kuvvette meydana gelen artış olduğu söylenebilir. Katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transferine olan direnç, yüksek sürücü kuvvetlerin uygulanmasıyla birlikte aşılabilmektedir. Bunun yanı sıra, başlangıç kurşun derişimindeki artışla birlikte, kurşun iyonları ve biyosorbent arasında çok daha fazla miktarda etkileşim meydana gelmesi mümkün olabilir. Aynı zamanda, buna benzer durumlar mantarların [55] ve ölü *Streptomyces rimosus* biyokütlesinin [56] kullanıldığı diğer bazı çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Diğer araştırmacıların gerçekleştirmiş oldukları literatürde yer alan bir çalışmada da daha yüksek başlangıç kirletici derişimlerinin, bu çalışmada olduğu gibi, iyon giderim verimlerinin düşmesine neden olduğu ortaya konmuştur [57]. Bu durum, biyosorbent materyali üzerinde yer alan mevcut etkili biyosorpsiyon alanlarının azalmasının bir sonucu olabilir. Bu sebeple, kurşun biyosorpsiyonu için yüksek derişimlerde biyosorbent yüzeyinde daha fazla boş alan kalmayacaktır. Hurma ağacı biyokütlesinden elde edilen biyokömür kullanılarak kurşun gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, 50-250 mg/L aralığındaki kurşun derişiminin arıtma olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada 1 g adsorbent kullanılmış olup, giderim verimlerinin %58 ile 99 arasında değişim gösterdiği ifade edilmiştir [19]. Mevcut çalışmada kopya biber çekirdekleri ile elde edilen giderim verimlerinin daha düşük aralıkta olması, biyosorbent miktarının giderim verimi bazlı değil tutma kapasitesi bazlı seçilmesi ile açıklanabilir. Daha yüksek biyosorbent dozlarında kopya biber çekirdeklerinin daha yüksek verimler sunması kaçınılmaz olacaktır.

#### 4.4. Temas Süresinin Etkisi (The Effect of Contact Time)

Arıtma prosesinde zamana bağlı olarak biyosorbentin kurşun tutma kapasitesindeki değişim Şekil 4'te sunulmaktadır. Başlangıçtaki kurşun iyonu derişimleri 27-105 mg/L aralığında değişmektedir.

Arıtımın ilerleyen periyotlarında kurşun gideriminde artış meydana gelmiştir. Şekil 4'te verilen sonuçlar, dengeye yaklaşık olarak arıtımın 90. min değerinde kurulduğunu göstermiştir. Bu nedenle, giderim çalışmalarında denge zamanı 90 min olarak kabul edilmiştir. Biyosorpsiyonun ilk 5 min değerinde kurşun giderimi çok hızlı gerçekleşmiş ve tutma kapasitesi denge kapasitesinin %50'sinin üzerine çıkmıştır. Bu hızlı aşamanın ardından, giderim hızı zamanla düşmüştür. Hızlı gerçekleşen ilk aşamada, kurşun biyosorpsiyonu için çok fazla miktarda boş biyosorbent yüzeyi mevcuttur. Fakat zaman ilerledikçe, kurşun iyonları neredeyse biyosorbent üzerindeki tüm boş bölgeleri işgal etmiş ve böylece biyosorpsiyon hızı düşmüştür [58]. Süngerimsi mikrop bazlı biyosorbentlerin kullanıldığı bir

çalışmada da aynı durum gözlemlenmiş olup, dengeye 60 dakikada ulaşılmıştır [22]. *A. indica* çekirdeği tozu ile yürütülen bir başka çalışmada, kurşun iyonu giderimi için adsorpsiyon denge zamanı, ham ve ön işlemlenmiş biyosorbent için sırasıyla 100 min ve 80 min olarak tespit edilmiş olup, tutma kapasiteleri ise yine sırasıyla 17,96 mg/g ve 19,80 mg/g olarak elde edilmiştir [59]. Bu testlerden elde edilen veriler biyosorpsiyon prosesinin kinetik analizi için kullanılmıştır.



Şekil 4. Kurşun biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (m=1,2 g/L, pH= 5, T= 25°C )  
(The effect of treatment time on the biosorption of lead (m=1.2 g/L, pH= 5, T= 25°C ))

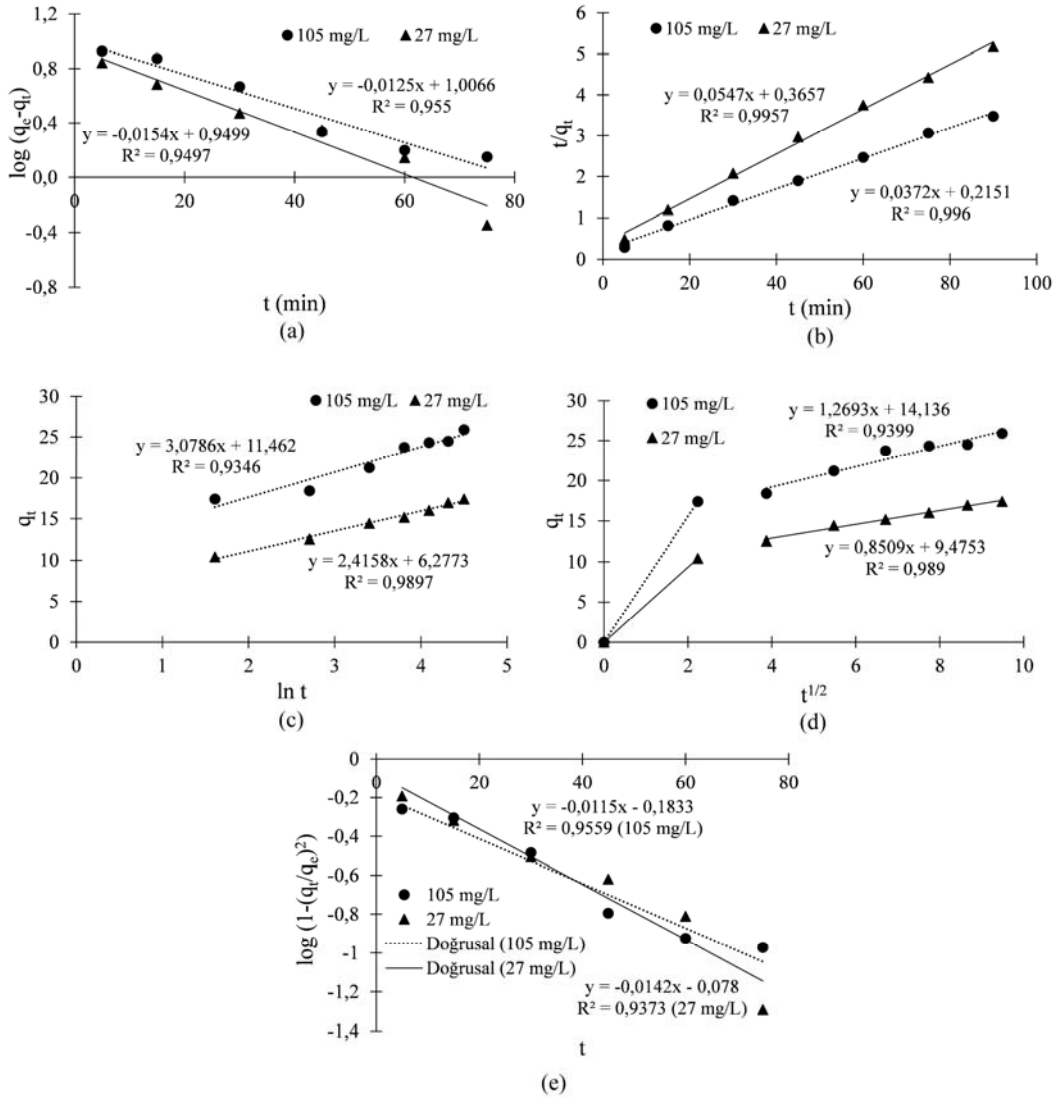
#### 4.5. Kinetik Modelleme (Modeling of Kinetics)

Gerçek ölçekli uygulamalarda, metal içeren atıksuların başarılı bir şekilde biyosorpsiyona tabi tutulma olasılığını değerlendirmede, biyosorpsiyon kinetiği önemli bir yer tutmaktadır. Çalışmanın bu bölümü biyosorpsiyon mekanizmasını ve dahası partikül içi difüzyon, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi prosesdeki hâkim olan mekanizmayı ortaya koymaktadır [60]. Bu çalışmalar, 27 ve 105 mg/L kurşun iyonu ihtiva eden çözeltilerle, denge zamanı olan 90 min süresince yürütülmüştür.

Kinetik çalışma için üç reaksiyon modeli (yalancı-birinci, yalancı-ikinci derece ve Elovich) ve iki partikül içi difüzyon modeli (Weber-Morris ve Dumwald-Wagner) biyosorpsiyon kinetiğini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Eş. 7, Eş. 8 ve Eş. 9 reaksiyon modelleri için kinetik parametreleri hesaplamak amacıyla kullanılırken, Eş. 10 ve Eş. 11 ise partikül içi difüzyon modellerinin hesabında dikkate alınmıştır. Bu çalışmada kopya biber çekirdekleri ile biyosorpsiyon için en uygun model belirlenmiştir. Kinetik modellere ait grafikler Şekil 5'te, reaksiyon modelleri ve partikül içi difüzyon modelleri için denklemlerden hesaplanan kinetik parametreler ise sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'te sunulmaktadır.

Biyosorbent ile kurşun biyosorpsiyonu verileri için en uygun model Tablo 2'den de görüldüğü üzere yalancı-ikinci derece reaksiyon kinetik modeli olup, R<sup>2</sup> değeri 0,996 olarak tespit edilmiştir. Arıtım çalışmalarında 105 mg/L kurşun derişimi için deneysel olarak elde edilen tutma kapasitesi 25,90 mg/g olarak tespit edilmiştir. Modelden elde edilen sonuçlara göre





**Şekil 5.** Kinetik modellerin sonuçları; yalancı-birinci derece (a), yalancı-ikinci derece (b), Elovich (c), Weber-Morris (d) ve Dumwald-Wagner (e)  
(Results of kinetic models; pseudo-first order (a), pseudo-second order (b), Elovich (c), Weber-Morris (d) and Dumwald-Wagner (e))

**Tablo 2.** Reaksiyon modelleri için kinetik parametreler (Kinetic parameters for reaction models)

Kurşun Deriş. (mg/L)	Deney değeri $q_e$ (mg/g)	Yalancı-birinci derece		Yalancı-ikinci derece		Elovich				
		$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\frac{g}{mg \cdot min}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$\alpha$ ( $\frac{mg}{g \cdot min}$ )	$\beta$ (g/mg)	$R^2$
27	17,41	0,0355	8,91	0,950	0,0082	18,28	0,996	32,47	0,414	0,990
105	25,90	0,0288	10,15	0,955	0,0064	26,88	0,996	127,43	0,325	0,935

tutma kapasitesi 26,88 mg/g olarak hesaplanmış olup, bu değer deneysel olarak elde edilen tutma kapasitesine oldukça yakındır. Bu durum başlangıçta 27 mg/L kurşun derişimi içeren çözelti için de geçerlidir. Bu veriler ışığında, bu biyosorbent ile kurşun biyosorpsiyon hızını sınırlayan basamağın kemisorpsiyon olabileceği söylenebilir. Bu olay

aynı zamanda yüzey sorpsiyonu olarak da yorumlanabilir [61]. Literatürde *Capsicum annuum* ile kurşun biyosorpsiyonu üzerine yapılmış olan çalışmalardan yola çıkılarak, biyosorpsiyon işleminde etkin olan fonksiyonel grupların amino ve hidroksil grupları olduğu söylenebilir [33].

Diğer taraftan, Elovich modelinden elde edilen  $R^2$  değeri çok düşük olmamakla birlikte, yalancı-ikinci derece kinetik modelinin sonuçları ile karşılaştırıldığında yeterli de gözükmemektedir. *Cyclosorus interruptus* biyokütlesinin [62] ve zeytin ağacı budama atığının [63] kullanıldığı metal biyosorpsiyonu için yürütülmüş olan çalışmalarda da yalancı-ikinci derece reaksiyon modelinin uygunluğu ortaya konmuştur.

Biyosorpsiyon ile kurşun gideriminde difüzyon prosesinin etkisini sınamak amacıyla da deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. En sıklıkla kullanım alanı bulan Weber-Morris modelinde,  $q_t$  değeri  $t^{0.5}$  değerine karşı grafiğe geçirilmekte ve buradan elde edilen sonuçlar adsorpsiyon deneylerinde kütle transferinin rolünü belirlemek için kullanılabilir. Modelden elde edilen grafik bir doğru şeklinde olmalı ve orijinden geçmelidir. Bu durumda, tek hız sınırlayıcı aşama partikül içi difüzyon olacaktır. Çizilen grafik doğru şeklinde olmayabilir ve aynı zamanda orijinden de geçmeyebilir. Böyle bir durumda, film difüzyonu (dışsal kütle transferi) ve partikül içi difüzyon gibi çeşitli mekanizmaların biyosorpsiyon prosesinde etkili olduğu anlaşılabilir [64].

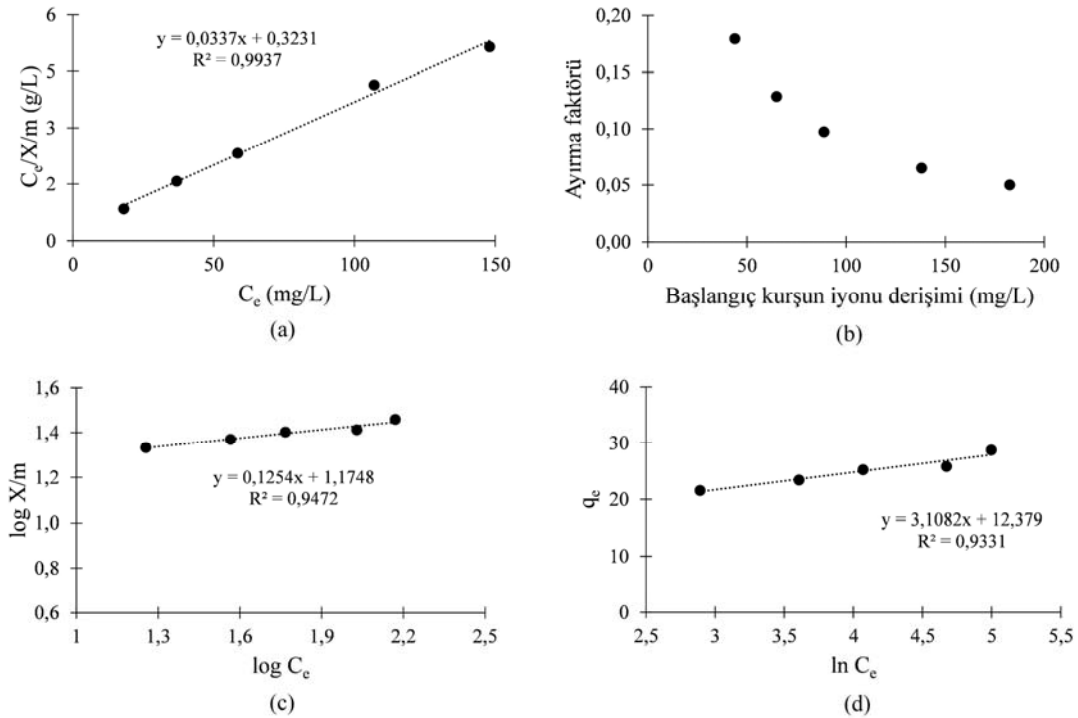
Bu çalışmada, iki aşamanın mevcut olduğu sonucuna varılmış olup, tüm veriler kullanılarak çizilen doğrunun ise orijinden geçmediği tespit edilmiştir. Bunun bir sonucu olarak partikül içi difüzyonun mevcut çalışmada tek başına hız sınırlayıcı adım olmadığı sonucuna varılmıştır. İlk aşama film difüzyonunu göstermekte iken ikinci aşama ise partikül içi veya gözenek difüzyonunu ifade etmektedir. Aynı zamanda Dumwald-Wagner partikül içi difüzyon modeli, deneysel verileri analiz etmek için kullanılmıştır. Yüksek  $R^2$  değerlerinin elde edildiği bu modelin de çeşitli başlangıç kurşun derişimlerine sahip çözeltiler için de uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır.

#### 4.6. Biyosorpsiyon için İzoterm Modelleri (Biosorption Isotherms)

Langmuir ve Freundlich gibi sıklıkla kullanılan izoterm modelleri denge koşullarını belirlemek için bu çalışmada dikkate alınmıştır. Ayrıca Temkin izoterm modeli kullanılarak bir üçüncü model de denenmiştir. Bu modellerden elde edilen sonuçlar Şekil 6 ve Tablo 4'te verilmektedir. Tablo 4'teki sonuçlar, verilerin Langmuir izoterm modeline 0,99'lük bir  $R^2$  değeri ile başarılı bir

**Tablo 3.** Difüzyon modelleri için kinetik parametreler (Kinetic parameters for diffusion models)

Kurşun Derişimi (mg/L)	Weber-Morris		$R^2$	Dumwald-Wagner	
	$k_{id2}$ (mg/(g.min <sup>0.5</sup> ))	$c_2$ (mg/g)		K (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
27	0,851	9,475	0,989	0,0327	0,937
105	1,269	14,136	0,940	0,0265	0,956



**Şekil 6.** İzoterm modellerinin sonuçları; Langmuir (a), ayırma faktörü (b), Freundlich (c) ve Temkin (d)  
(Outcomes of isotherm models; Langmuir (a), separation factor (b), Freundlich (c) and Temkin (d))

şekilde uyum sergilediğini ortaya koyarken, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinde daha düşük  $R^2$  değerlerinin elde edilebildiğini göstermektedir. Langmuir modelinden elde edilen sonuçlara göre, biyosorbent maksimum sorpsiyon kapasitesi ve b sabiti sırasıyla 29,67 mg/g ve 0,1043 L/mg'dır. Langmuir modelinden elde edilen b sabiti kullanılarak hesaplanan ayırma faktörü ( $R_L$ ), 0,050-0,179 arasında değişkenlik göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan derişim aralığında, ayırma faktörü için elde edilen sonuçlar 0 ve 1 arasında olup, kopya biber çekirdekleri ile sucul çözeltilerden kurşun iyonlarının giderildiği bu biyosorpsiyon sisteminin uygun, elverişli ve olumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, artan başlangıç kurşun derişimleriyle birlikte  $R_L$  değeri düşük göstermiştir. Düşük  $R_L$  değerlerinde, sorbat ve sorbent arasındaki bağlanma kuvveti yüksek olup, bağlanmaya yüksek uygunluk gösterir [65].

**Tablo 4.** Kopya biber artıkları ile kurşun biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri  
(Isotherm parameters of lead biosorption by capia pepper residuals)

Modeller	Parametreler	Değerler
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	29,67
	$b$ (L/mg)	0,1043
	$R^2$	0,99
Freundlich	$k_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	14,96
	$n$	7,97
	$R^2$	0,95
Temkin	$B$	3,11
	$K_T$	53,66
	$R^2$	0,93

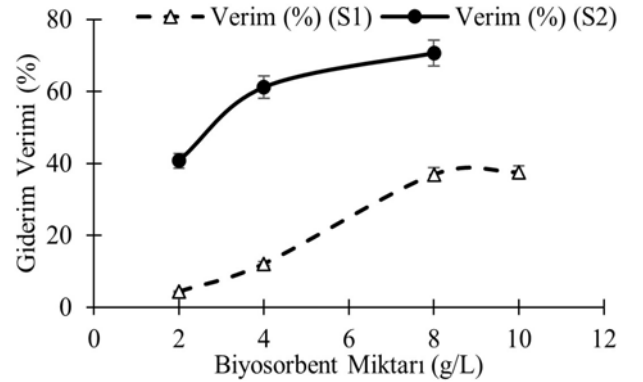
Sonuç olarak, bu biyosorbent ile kurşun biyosorpsiyonu, daha yüksek başlangıç kurşun derişimlerinde daha uygun ve elverişlidir. İzoterm çalışmalarının bir sonucu olarak, kurşun biyosorpsiyonundaki temel mekanizmanın kopya biber çekirdekleri yüzeyinde tek tabakalı tutunma olduğu ortaya konmuştur.

#### 4.7. Akü Sanayi Atıksuyu ile Biyosorpsiyon (Biosorption with Storage Battery Industry Wastewater)

Gerçek atıksu ortamında bu biyosorbent kurşun giderme potansiyelini incelemek için iki akü sanayi atıksuyu ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 7'de gösterilmektedir.

2, 4, 8 ve 10 g/L'lik (10 g/L sadece bir no'lu örnekte (S1) kullanılmıştır) farklı biyosorbent dozlarından oluşan akü sanayi atıksuyu süspansiyonları, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 7'den net bir şekilde anlaşıldığı üzere, gerçek atıksudan elde edilen giderim verimleri, sentetik olarak hazırlanmış olan kurşun içeren atıksuların giderim verimleri ile karşılaştırıldığında, çok yüksek gözükmemektedir. Bununla beraber, maksimum giderim verimi olan %71 değeri bir ağır metal arıtım prosesi için çok da düşük değildir. Akü sanayi atıksuyunun sahip olduğu kompleks yapının, biyosorbent düşen performansı için temel etken olduğu ifade edilebilir. Aynı zamanda birinci numunede (S1) yer alan başlangıç kurşun iyonu

derişimi çok düşüktür. Buna ek olarak ikinci numunedeki (S2) başlangıç kurşun iyonu derişimi birinci numunedeki çok da yüksektir. Bu doğrultuda, atıksudaki düşük kurşun iyonu derişiminin, oldukça azalan sürücü kuvvet etkisi nedeniyle kütle transferi prosesi üzerinde negatif bir etkiye neden olduğu düşünülmektedir. İkinci numunede ise birinci numuneye kıyasla daha yüksek miktarda kurşun iyonu derişimi söz konusudur. Giderim sonuçları incelendiğinde ise, ikinci numunede artan kurşun iyonu derişiminin giderim verimini de artırdığı net bir şekilde görülebilmektedir. Aynı zamanda bu kompleks atıksuyun içerisinde bulunan bakır, nikel, organik maddeler vb. diğer bileşenlerin biyosorbent kurşun giderim performansını etkilemesi kuvvetle muhtemeldir. Biyosorpsiyon işleminden sonra atıksuda ölçülen en düşük kurşun derişimi 1,265 mg/L olarak kaydedilmiştir. Bir diğer açıdan sonuçlar değerlendirildiğinde, elde edilen bu değer, ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği dahilinde akü sanayi atıksuları için uygulanan deşarj standardı olan 2 mg/L derişiminin altında yer almakta olup, sadece tek kademeli biyosorpsiyon işlemi ile atıksu deşarj standartlarının sağlanabildiği ortaya konmuştur.



**Şekil 7.** Gerçek atıksuda kurşunun biyosorpsiyonu  
(Lead biosorption in real wastewater)

#### 5. SİMGELER (SYMBOLS)

- 1/n: : Prosesin biyosorpsiyon şiddeti
- B: : Sıcaklıkla ilişkili bir sabit
- b: : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit (L/mg)
- $b_T$ : : Temkin izoterm sabiti
- $C_0$ : : Arıtım işleminden evvel en yüksek kurşun iyonu derişimi (mg/L)
- $C_e$ : : Denge anındaki kurşun derişimi (mg/L)
- $C_t$ : : t zamanındaki kurşun derişimi (mg/L)
- E: : Verim (%)
- K: : Dumwald-Wagner modeli hız sabiti (1/min)
- $k_1$ : : Yalancı-birinci derece hız sabiti (1/min)
- $k_2$ : : Yalancı-ikinci derece hız sabiti (g/(mg.min))
- $k_f$ : : Biyosorbent biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>
- $k_{id}$ : : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/(g.min<sup>0.5</sup>))
- $K_T$ : : Denge bağlanma sabiti
- m: : Biyosorbent kuru haldeki kütlesi (g)
- q<sub>e</sub>: : Dengedeki tutma kapasitesi (mg/g)

$q_m$ :	: Biyosorbent üzerindeki maksimum tutma kapasitesi (mg/g)
$q_t$ :	: t anında tutma kapasitesi (mg/g)
R:	: Evrensel gaz sabiti (J/(mol K))
$R_L$ :	: Ayırma faktörü
T:	: Sıcaklık (Kelvin)
t:	: Zaman (min)
X:	: Bir çözeltiden biyosorbent tarafından adsorbe edilen kurşun iyonunun kütlesi (mg)
$\alpha$ :	: Başlangıç biyosorpsiyon hızı (mg/(g.min))
$\beta$ :	: Desorpsiyon sabiti (g/mg)

## 6. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, düşük maliyetli bir biyosorbent olan kapyra biber çekirdeği kullanılarak kurşun ağır metali etkili ve verimli bir şekilde arıtılmıştır. Kurşunun biyosorpsiyonu üzerine pH değeri, biyosorbent miktarı, başlangıç kurşun derişimi ve temas süresi gibi çeşitli faktörlerin etkileri araştırılmıştır. Kinetik ve izoterm çalışmaları ayrıca yürütülmüştür. Bu biyosorpsiyon sistemi için en uygun pH değeri, 25°C'de 5 olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon sistemi yaklaşık olarak 90 min içerisinde dengeye ulaşmıştır. Kapyra biber artığının maksimum kurşun tutma miktarı, 0,6 g/L biyosorbent dozajının kullanıldığı sette elde edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçları, deney verilerinin, sonuçların hesaplanmasında kullanılan diğer modellerle kıyaslandığında, Langmuir izotermine çok iyi bir şekilde uyum sağladıklarını göstermiştir. Biyosorbentin maksimum tutma kapasitesi ve  $R^2$  değeri sırasıyla 29,67 mg/g ve 0,99 olarak belirlenmiştir. Biber çekirdekleri ile kurşun biyosorpsiyonuna ait kinetik veriler, en iyi yalancı-ikinci derece reaksiyon kinetik modeli ile ifade edilmiş olup, bu modele göre  $R^2$  değeri 0,996 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan biyosorbent ile kurşunun biyosorpsiyonunda, partikül içi difüzyonun biyosorpsiyon hızını sınırlayan tek mekanizma olmadığı da ayrıca ortaya konmuştur. Mevcut proses ile aynı zamanda akü sanayi atıksuları da arıtılmıştır. Bu gerçek atıksuyla yapılan çalışmalarda, atıksuyun kompleks yapısı ve düşük kurşun derişimleri bu biyosorbentin performansını azaltarak negatif bir etkiye yol açmış ancak yine de yeterli sayılabilecek giderim verimleri elde edilmiştir. 125-250  $\mu$ m boyut aralığındaki kapyra biber çekirdeklerinin, detaylı izoterm ve kinetik parametrelerin incelenmesi amacıyla kurşun adsorpsiyonunda kullanıldığı ve aynı zamanda gerçek atıksu ile deneylerin gerçekleştirildiği literatürde yer alan bir başka çalışma bulunmamaktadır. Artık bir materyal olan biber çekirdeklerinin, deponi sahalarına gönderilmesi yerine atıksu arıtımında kullanılabilmesi net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu yönleriyle yenilikler içeren bu çalışmanın sonuçları, endüstriyel tesislerde kurşun arıtımının ve aynı zamanda geri kazanımının gerçekleştirilmesi konusunda, artık bir materyal olan kapyra biber çekirdeğinin sahip olduğu potansiyeli gözler önüne sermektedir. Bu çalışma sürekli ve büyük ölçekli yapılacak olan daha ileri çalışmalara ışık tutacaktır. Sonuç olarak, düşük maliyetli ve yenilikçi bir biyosorbent olan kapyra biberi çekirdeğinin, sentetik ve gerçek atıksulardan kurşun iyonlarının gideriminde ileri

biyosorpsiyon çalışmaları için önemli bir potansiyel taşıdığı ortaya konmuştur.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi tarafından 2014BSP023 proje numarası ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. AlJaberi F.Y., Studies of autocatalytic electrocoagulation reactor for lead removal from simulated wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (5), 6069–6078, 2018.
2. Wu H., Wang W., Huang Y., Han G., Yang S., Su S., Sana H., Peng W., Cao Y., Liu J., Comprehensive evaluation on a prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants, *J. Hazard. Mater.*, 371, 592–602, 2019.
3. Chen Q., Yao Y., Li X., Lu J., Zhou J., Huang Z., Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Process Eng.*, 26, 289–300, 2018.
4. Landis W.G., Yu M.H., Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems, 2nd ed., Lewis Publishers, Boca Raton, A.B.D., 1999.
5. Amarsinghe B.M.W.P.K., Williams R. A., Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.*, 132 (1-3), 299–309, 2007.
6. Zhan X.-M., Zhao X., Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin, *Water Res.*, 37 (16), 3905–3912, 2003.
7. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A.M., Laoui T., Almarri M., Nasser M.S., Khraisheh M., Atieh M.A., Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications, *Sep. Purif. Technol.*, 157, 141–161, 2015.
8. Macchi G., Pagano M., Santori M., Tiravanti G., Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge, *Water Res.*, 27 (10), 1511–1518, 1993.
9. Oncel M.S., Muhcu A., Demirbas E., Kobyra M., A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (4), 989–995, 2013.
10. Mohammed A.A., Selman H.M., Abukhanafer G., Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (6), 6923–6930, 2018.
11. Mahar F.K., He L., Wei K., Mehdi M., Zhu M., Gu J., Zhang K., Khatri Z., Kim I., Rapid adsorption of lead ions using porous carbon nanofibers, *Chemosphere.*, 225, 360–367, 2019.
12. Murray A., Örmeci B., Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc,

- and nickel from natural waters, *J. Environ. Sci.*, 75, 247–254, 2019.
13. RoyChoudhury P., Majumdar S., Sarkar S., Kundu B., Sahoo G.C., Performance investigation of Pb(II) removal by synthesized hydroxyapatite based ceramic ultrafiltration membrane: Bench scale study, *Chem. Eng. J.*, 355, 510–519, 2019.
  14. Taşar Ş., Kaya F., Özer A., Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2), 1018–1026, 2014.
  15. Erdoğan F.O., Kopaç T., Investigation of acetone adsorption characteristics of activated carbons obtained from Zonguldak-Karadon coal at room temperature, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (4), 2211-2224, 2020.
  16. İnal İ.I.G., Gökçe Y., Yağmur E., Aktaş Z., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1243-1255, 2020.
  17. Kopaç T., Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1227-1240, 2019.
  18. Gök O., Mesutoğlu Ö.Ç., Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 507-516, 2017.
  19. Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M., Application of biochar derived from date palm biomass for removal of lead and copper ions in a batch reactor: Kinetics and isotherm scrutiny, *Chem. Phys. Lett.*, 722, 64–73, 2019.
  20. Bahadır T., Bakan G., Altas L., Buyukgungor H., The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters, *Enzyme Microb. Technol.*, 41 (1-2), 98–102, 2007.
  21. Herald E., Lestari W.W., Permatasari D., Arimurti D.D., Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (1), 1201–1208, 2018.
  22. Wang N., Qiu Y., Xiao T., Wang J., Chen Y., Xu X., Kang Z., Fan L., Yu H., Comparative studies on Pb(II) biosorption with three spongy microbe-based biosorbents: High performance, selectivity and application, *J. Hazard. Mater.*, 373, 39–49, 2019.
  23. Tukaram Bai M., Venkateswarlu P., Fixed bed and batch studies on biosorption of lead using *Sargassum Tenerrimum* powder: Characterization, Kinetics and Thermodynamics, *Mater. Today Proc.*, 5 (9-3), 18024–18037, 2018.
  24. Morosanu I., Teodosiu C., Paduraru C., Ibanescu D., Tofan L., Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass, *N. Biotechnol.*, 39 (A), 110–124, 2017.
  25. Dissanayake D.M.R.E.A., Wijesinghe W.M.K.E.H., Iqbal S.S., Priyantha N., Iqbal M.C.M., Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus* L., *Ecol. Eng.*, 88, 237–241, 2016.
  26. Filote C., Volf I., Santos S.C.R., Botelho C.M.S., Bioadsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by the biorefinery waste of *Fucus spiralis*, *Sci. Total Environ.*, 648, 1201–1209, 2019.
  27. Martín-Lara M.A., Blázquez G., Ronda A., Rodriguez I.L., Calero M., Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1006–1012, 2012.
  28. Abdić Š., Memić M., Šabanović E., Sulejmanović J., Begić S., Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 15, 2511–2518, 2018.
  29. Alavi S.A., Zilouei H., Zargoosh K., Asadinezhad A., Yousefi Abdolmaleki A., Surface modification of *Nizimuddinia zanardini* and *Stoechospermum marginatum* using 4-phenyl-3-thiosemicarbazide to improve heavy metals biosorption from water, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 15, 993–1000, 2018.
  30. Bdaiwi Ahmed S., Stoica-Guzun A., Kamar F.H., Dobre T., Gudovan D., Busuioc C., Jipa I.M., Ultrasound enhanced removal of lead from wastewater by hazelnut shell: an experimental design methodology, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, 1249–1260, 2019.
  31. Tunalı Akar S., Gorgulu A., Akar T., Celik S., Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chem. Eng. J.*, 168 (1), 125–133, 2011.
  32. Ozcan A., Ozcan A S., Tunalı S., Akar T., Kiran I., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum.*, *J. Hazard. Mater.*, 124 (1-3), 200–208, 2005.
  33. Özcan A.S., Özcan A., Tunalı S., Akar T., Kiran I., Gedikbey T., Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto *Capsicum annum* seeds, *Sep. Sci. Technol.*, 42 (1), 137–151, 2007.
  34. Gürel L., Biosorption of textile dye reactive blue 221 by capia pepper (*Capsicum annum* L.) seeds, *Water Sci. Technol.*, 75 (8), 1889–1898, 2017.
  35. Castillo N.A.M., Ortega E.P., Martinez M.C.R., Ramos R.L., Perez R.O., Alvarez C.C., Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annum*) waste, *Sustain. Environ. Res.*, 27 (2), 61-69, 2017.
  36. Han R., Zhang J., Zou W., Shi J., Liu H., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, *J. Hazard. Mater.*, 125 (1-3), 266–271, 2005.
  37. Aktı F., Ünal İ., Investigation of Adsorption Organic Surfactants on the different structure adsorbent coals, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (1), 191-199, 2014.
  38. Deniz F., Karaman S., Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chem. Eng. J.*, 170 (1), 67–74, 2011.
  39. Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin E.N., Akar S.T., An attractive agro-industrial by-

- product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *J. Hazard. Mater.*, 166 (2-3), 1217–1225, 2009.
40. Cerit A., Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1801-1815, 2021.
  41. Chen Z., Ma W., Han M., Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *J. Hazard. Mater.*, 155 (1-2), 327–333, 2008.
  42. Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162 (1-2), 39–58, 2011.
  43. Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24 (4), 1–39, 1898.
  44. Ho Y., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (5), 451–465, 1999.
  45. Chien S.H., Clayton W.R., Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 (2), 265–268, 1980.
  46. Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (2), 31–60, 1963.
  47. Klapiszewski Ł., Siwińska-Stefańska K., Kołodyńska D., Development of lignin based multifunctional hybrid materials for Cu(II) and Cd(II) removal from the aqueous system, *Chem. Eng. J.*, 330, 518–530, 2017.
  48. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Ed., Washington, DC, USA, 2017.
  49. Georgescu A-M., Nardou F., Zichil V., Nistor I.D., Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, 152, 44-50, 2018.
  50. Akar S.T., Gorgulu A., Anilan B., Kaynak Z., Akar T., Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies, *J. Hazard. Mater.*, 165 (1-3), 126–133, 2009.
  51. Gupta V.K., Rastogi A., Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—A comparative study, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 64 (2), 170–178, 2008.
  52. Gong R., Ding Y., Liu H., Chen Q., Liu Z., Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass, *Chemosphere.*, 58 (1), 125–130, 2005.
  53. Kong Q., He X., Shu L., Miao M., Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses, *Process Saf. Environ. Prot.*, 112 (B), (2017) 254–264, 2017.
  54. Yang X., Cui X., Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue, *Water Resour. Ind.*, 3, 1–10, 2013.
  55. Vimala R., Das N., Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 168 (1), 376–382, 2009.
  56. Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M., Chergui A., Kerchich Y., Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochem. Eng. J.*, 19 (2), 127–135, 2004.
  57. Abdel -Aty A.M., Ammar N.S., Abdel Ghafar H.H., Ali R.K., Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass, *J. Adv. Res.*, 4 (4), 367–374, 2013.
  58. Ojha A.K., Bulasara V.K., Adsorption characteristics of jackfruit leaf powder for the removal of Amido black 10B dye, *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, 34 (2), 461–470, 2015.
  59. Costa W.D., Bento A.M.S., Araújo J.A.S., Menezes J.M.C., Costa J.G.M., Cunha F.A.B., Coutinho H.D.M., Filho F.J.P., Teixeira R.N.P., Removal of copper(II) ions and lead(II) from aqueous solutions using seeds of *Azadirachta indica* A. Juss as bioadsorbent, *Environ. Res.*, 183, 109213, 2020.
  60. Montazer-Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., Keshtkar A.R., Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae, *J. Hazard. Mater.*, 185 (1), 401–407, 2011.
  61. Deniz F., Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design, *Mater. Sci. Eng. C.*, 33 (5), 2821–2826, 2013.
  62. Zhou K., Yang Z., Liu Y., Kong X., Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (3), 2219–2228, 2015.
  63. Blázquez G., Martín-Lara M.A., Tenorio G., Calero M., Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Chem. Eng. J.*, 168 (1), 170–177, 2011.
  64. Lee L.Y., Chin D.Z.B., Lee X.J., Chemmangattuvalappil N., Gan S., Evaluation of *Abelmoschus esculentus* (lady's finger) seed as a novel biosorbent for the removal of Acid Blue 113 dye from aqueous solutions, *Process Saf. Environ. Prot.*, 94, 329–338, 2015.
  65. Black R., Sartaj M., Mohammadian A., Qiblawey H.A.M., Biosorption of Pb and Cu using fixed and suspended bacteria, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (3), 1663–1671, 2014.