



KAPYA BİBER ARTIĞI KULLANILARAK BİYOSORPSİYONLA SULU ÇÖZELTİLERDEN NİKEL GİDERİMİ

Levent GÜREL^{1,*}, Tuğba MEŞE², Arife ŞEKER³, Aslı KISIRKAYA⁴, Ali Serkan YILDIRIM⁵

^{1,2,3,4,5}Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye,

ÖZET

Bu çalışmada, toksik bir ağır metal olarak bilinen Ni(II) iyonunun, yeni bir biyosorbent materyali olan kapy biber çekirdeği kullanılarak sucul ortamdan giderimi araştırılmıştır. Optimum Ni(II) giderim koşullarının belirlenmesi amacıyla başlangıç pH değerinin, biyosorbent miktarının, başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun ve zamanın değişimi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalara ek olarak, izoterm çalışmaları Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılarak, kinetik çalışmaları ise yalancı birinci, ikinci derece ve Elovich reaksiyon modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca iç partiküler difüzyonu incelemek için Weber-Morris ve Dumwald-Wagner modelleri de kullanılmıştır. 125-250 µm boyut aralığındaki biyokütleler ile 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde maksimum giderim verimi (%42) 28 g/L biyosorbent dozajında elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar süresince elde edilen en uygun pH değeri olan 5,5'te, maksimum biyosorpsiyon tutma kapasitesinin 4,2 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ($R^2=0,98$) bulunmuş olup, yalancı ikinci derece reaksiyon modelinin ise kinetik açıdan en uygun model olduğu ($R^2=0,98$) ortaya konmuştur. Weber-Morris modelinin sonuçları doğrultusunda iç partiküler difüzyonun hız sınırlayıcı etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Nikel iyonu giderimi, Biyosorpsiyon, Kapy biber çekirdeği, Sorpsiyon izotermi, Kinetik

THE NICKEL REMOVAL FROM WASTEWATERS BY BIOSORPTION USING CAPIA PEPPER RESIDUAL

ABSTRACT

In this study, removal of Ni(II) known as a toxic heavy metal from aqueous media using capia pepper seed as a new biosorbent material was investigated. The variation of initial pH, biosorbent dosage, initial Ni(II) concentration and time were examined to determine optimum Ni(II) removal conditions. In addition to the studies conducted, isotherm studies were performed using Langmuir, Freundlich and Temkin models, and kinetic studies were made using pseudo-first, second and Elovich reaction models. Furthermore, Weber-Morris and Dumwald-Wagner models were used to study intra-particle diffusion. The maximum removal efficiency (42%) was obtained at a biosorbent dosage of 28 g/L as a result of the studies carried out with biomasses in the size range of 125-250 µm at 25°C. Maximum biosorption uptake capacity was determined to be 4.2 mg/g at an optimum pH value of 5.5 during experimental studies. Equilibrium data were found to be favorable to Langmuir isotherm model ($R^2=0.98$) and the most appropriate kinetic model was the pseudo second-order reaction model ($R^2=0.98$). Intra-particle diffusion was not the rate-limiting step in the adsorption process according to the results of Weber-Morris model.

Keywords: Nickel ion removal, Biosorption, Capia pepper seed, Sorption isotherm, Kinetics

1. GİRİŞ

Günümüzde dünyadaki insan nüfusu hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Bunun bir sonucu olarak, bir tarafta temiz su kaynaklarına olan ihtiyaç artmakta, diğer tarafta ise suyun uygun olmayan bir şekilde ve aşırı derecede endüstriyel ve evsel faaliyetlerde kullanılması neticesinde temiz su kaynakları hızla tükenmektedir. Endüstri kuruluşları tarafından, proseslerinde kullanılmak üzere yüksek miktarlarda temiz su harcanmakta ve böylelikle büyük miktarlarda atıksu üretilmektedir. Çevre kirliliğini önlemek için bu atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Ayrıca arıtılacak olan bu suların endüstrilerce geri döngüye tabi tutulup proseslerinde tekrar kullanımı, çevre açısından daha uygun olacaktır.

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: lgurel@pau.edu.tr

Geliş / Recieved: 05.04.2019 Kabul / Accepted: 20.11.2019 doi: 10.28948/ngumuh.549787

Buna ek olarak, atıksulara karışan örneğin ağır metaller, uygun yöntemlerle atıksudan geri kazanılmalı ve üretimde tekrar kullanıma entegre edilmelidir [1-3].

Bu çalışmada, sucul ortam için toksik ve zararlı bir ağır metal olan Ni(II) atıksudaki hedef kirletici etken olarak seçilmiş ve bunun giderimi amaçlanmıştır. Ni(II), gelişmekte olan çeşitli ülkelerde büyük miktarlarda kullanılabilir ve aynı zamanda uygun olmayan bir şekilde endüstriler tarafından deşarj edildiğinden alıcı ortama karışan atıksularda görülebilmektedir. Nikele maruz kalınması bazı sağlık problemlerini de beraberinde getirmektedir. Bunlar arasında; cilt alerjisi, hepatit, kronik astım, böbrekte ödem, kansızlık, baş ağrısı, baş dönmesi, beyin hastalıkları, mide ve bağırsak rahatsızlığı ve hatta kötü huylu tümörler dikkati çekmektedir [4,5]. Endüstriyel kuruluşların birçoğu proseslerinde nikeli kullanmaktadır. Elektrokaplama, batarya, madenler, metal kaplama, porselen emayeleme, boya formülasyonu, gümüş ve yağ saflaştırma, buharlı elektrik santralleri, demir dövme ve minerallerin işlenmesi gibi endüstriyel proseslerle ilgilenen tesisler nikel gereksinim duymaktadırlar [6,7].

Atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için birçok teknolojiye başvurulabilir. Bu teknolojiler arasında flotasyon [8,9], çöktürme [10], iyon değiştirme [11,12], membran filtrasyonu [13,14], sıvı membranlar [15,16], elektrokimyasal prosesler [17], kimyasal indirgeme [18], adsorpsiyon [19] ve biyosorpsiyon [20] gibi teknikler ön plana çıkmaktadır. Bu tekniklerin tümü birbirleriyle kıyaslandıklarında bazı avantaj ve dezavantajlar sunarlar. Biyosorpsiyon prosesi tüm bu teknikler arasında en dikkat çeken teknolojilerden biri olup, bol ve uygun maliyetli olan yeni biyosorbent materyallerinin kullanımı ile birlikte günümüzde rağbet gören bir arıtma teknolojisi haline almıştır. Bu nedenle yeni biyosorbentlerin farklı kirleticiler üzerindeki etkilerini belirlemek araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir.

Ağır metallerin biyolojik olarak uzaklaştırılması iki ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar biyosorpsiyon ve biyobirikim olarak adlandırılabilir. Biyobirikim, kirletici maddelerin canlı mikroorganizmalar tarafından aktif ve pasif giderimi olarak tanımlanabilir. Biyosorpsiyon ise biyolojik olarak aktif olmayan veya ölü biyokütleler ile kirleticilerin pasif giderimini konu edinmekte ve bu açıdan metabolizmadan bağımsız bir yapıda olmaktadır [21]. Biyosorpsiyon prosesinin avantajları arasında ucuz ve doğal biyokütlelerin kullanılabilirliği dikkat çekmektedir. Bu yüzden, bu teknoloji uygun maliyetli ve çevre dostu bir teknik olarak göz önüne alınmaktadır [22]. Biyosorpsiyonun diğer olumlu özellikleri dikkate alındığında, metallerin yüksek verimlerle giderimi, düşük çamur oluşumu, besi maddelerine gereksinimin olmayışı, biyokütle ve metallerin geri kazanım ve yeniden kullanım olanakları ön plana çıkmaktadır [23].

Kirletici maddelerin biyosorpsiyon yöntemiyle arıtılmasında birçok giderim mekanizması rol oynamaktadır. Bu mekanizmalardan bazıları iyon değişimi, elektrostatik etkileşimler, şelatlama, mikro çökeltme ve kompleksleşmedir [24]. Biyokütle yüzeyi hidroksil, karboksilat, fosfat vb. çeşitli fonksiyonel grupları içerebilmekte olup, bunlar atıksuda mevcut olan kirletici maddeler ile etkileşebilmektedir [25]. Günümüze kadar, atıksularda mevcut olan ağır metallerin arıtımı için çeşitli biyokütleler ile birçok çalışma yürütülmüştür. Sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için çeşitli araştırmalarda kullanılan biyokütle materyalleri arasında *Aloe barbadensis* [26], *Enteromorpha prolifera* [27], *Acacia leucocephala* kabuğu [28], *Lansium Domesticum* kabuğu [29], greylift kabuğu [30], pirinç kabuğu [31], vb. yer almaktadır.

Kapya biber çekirdeği atıksulardan Ni(II) giderimi için yenilikçi bir biyosorbent materyalidir. Özellikle evlerde ve salça fabrikalarında günlük tüketim ve salça yapımında kullanılan biberlerden yüksek miktarlarda biber çekirdeği artık olarak çıkmakta ve bunların bir bölümü katı atık deponi tesislerine gönderilmektedir. Kapya biber çekirdekleri bol miktarda bulunan, ucuz ve kolaylıkla temin edilebilir biyokütleler olarak dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu artık maddenin yeniden kullanım amacıyla Ni(II) gideriminde değerlendirilip değerlendirilemeyeceğini incelemek için bu biyokütle seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan biberler *Capsicum annuum* L. türü olarak bilinmektedir. Literatürde farklı biber çekirdekleri ile boya [32] ve ağır metal [33, 34] gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için yürütülmüş olan birkaç çalışma bulunmaktadır. Aynı zamanda, Gürel, 2017 tarafından yapılmış olan bir çalışmada da kapya biber çekirdeği ile atıksulardan RB221 boyasının giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [35].

Kapya biber artıklarının atıksulardan Ni(II) gideriminde potansiyelini ve performansını belirlemek için detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, deneylerde farklı değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Bunlar arasında pH, biyokütle dozajı ve başlangıç Ni(II) konsantrasyonu ve zamanın etkisi yer almaktadır. Buna ek olarak çeşitli kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak kinetik ve denge analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Biyosorbent ve Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kapya biberleri İzmir, Dikili’de bulunan bir pazardan satın alınmıştır. Kapya biberleri bir besin kaynağı olan biber salçası yapımında kullanılmaktadır. Kapya biberinin çekirdekleri biberin gövdesinden ayıklanmıştır. Bu çekirdekler, üzerlerinde bulunabilecek istenmeyen materyallerin arındırılması amacıyla önce musluk ardından saf su ve ultra saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra bunlar, 70°C’de işletilen bir etüvde 48 saat boyunca kurutulmuş, öğütülmüş ve ardından 125-250 µm partikül boyutuna elenmiştir. Kurutma işlemi son olarak 48 saat boyunca 55°C’de çalıştırılan bir etüvde gerçekleştirilmiş ve kurutulmuş biyokütleler ileri ki çalışmalarda kullanılmak için saklanmak amacıyla hava geçirmez kaplara

KAPYA BİBER ARTIĞI KULLANILARAK BİYOSORPSİYONLA ATIKSULARDAN NİKEL GİDERİM POTANSİYELİ

yerleştirilmiştir. Nikel(II) nitrat heksahidrat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bir Ni(II) stok çözeltisi hazırlanmış olup, deneylerden önce bu çözeltiden uygun seyreltik çözeltiler oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda pH değerlerini ayarlamak için 0,1-4,0 N'lik nitrik asit (HNO₃) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasalları kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck Co. Firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, daha ileri bir saflaştırma yapılmamıştır.

2.2. Deneysel Çalışmalar

Ni(II) giderim çalışmaları 50 mL hacminde ve 20-200 mg/L konsantrasyon aralığındaki Ni(II) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Erlenlere 2-28 g/L dozaj aralığındaki biyokütleler eklenmiş ve oluşan süspansiyon inkübatörlü çalkalayıcıda (Lab Companion SI-300R) 150 rpm hız ve sabit sıcaklıkta (25°C) karıştırılmıştır. Arıtım prosesinin ardından, süspansiyonlar Ni(II) içeren çözeltiden biyokütleyi ayırmak için 8 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Çözeltide kalan Ni(II) konsantrasyonu bir fotometre (WTW photoLab S 12 - Merck-Cat.no:114785) ile analiz edilmiştir. Ni(II) analizlerinin ardından pH, biyokütle dozu, zaman ve başlangıç Ni(II) konsantrasyonu etkileri değerlendirilmiştir. Prosesin giderim verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 1):

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

Burada C_0 ve C_t sırasıyla 0 ve t anındaki Ni(II) konsantrasyonlarıdır. Biyokütlenin tutma miktarları, t zamanı ve denge zamanı için sırasıyla Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 kullanılarak bulunmuştur.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitliklerde C_e , V ve m sırasıyla denge anındaki Ni(II) konsantrasyonu (mg/L), çözelti hacmi (L) ve çalışmada kullanılan kuru biyokütle kütlesidir (g).

2.3. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalardan elde edilen veriler yalancı birinci derece [36], yalancı ikinci derece [37] ve Elovich [38] reaksiyon kinetik modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Eşitlik 4-6). İç partiküler difüzyon olayını incelemek amacıyla Weber-Morris [39] ve Dumwald-Wagner [40] modelleri de kullanılmış olup, bu modeller aşağıda verilmektedir (Eşitlik 7 ve 8).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2,303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad (7)$$

$$\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = -\frac{K}{2,303} t \quad (8)$$

Burada k_{p1} ve k_{p2} yalancı birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri olup, k_{id} ve K sırasıyla iç partiküler difüzyon hızı ve adsorpsiyon hız sabitidir. C parametresi doğrunun y eksenini kestiği noktadır. α başlangıç biyosorpsiyon hızı ve β ise desorpsiyon ile ilgili bir sabit olup kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ve yüzey kaplanmasının miktarı ile ilgili bilgi vermektedir.

2.4. Biyosorpsiyon Dengesi

Biyosorpsiyon çalışmalarında oldukça sık kullanım alanı bulan iki izoterm modeli, Langmuir [41] ve Freundlich [42] bu çalışmada da kullanılmıştır. Aşağıda bu iki izoterm modeli ile ilgili olan eşitlikler yer almaktadır (Eşitlik 9 ve 10):

L. Gürel, T. Meşe, A. Şeker, A. Kısırkaya, A. S. Yıldırım

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (9)$$

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Burada q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) sırasıyla biyosorbentin tek tabaka tutma kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili olan bir sabittir. Hall ayırma faktörü R_L , Ni(II) başlangıç konsantrasyonu ile ilgili olan ve biyosorpsiyon prosesinin davranışını gösteren boyutsuz bir sabittir. Langmuir izotermine temel özellikleri bu faktör sayesinde tanımlanabilir. Ayrıca b ise Langmuir izoterm modeli sabiti olarak tanımlanmaktadır. Bu ayırma faktörü aşağıda gösterilmektedir (Eşitlik 11) [43].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (11)$$

R_L değeri izoterm tipini tanımlar. İzoterm tipi dört gruba ayrılabilenekte olup, bunlar olumlu (uygun) ($0 < R_L < 1$), olumsuz (uygun olmayan) ($R_L > 1$), lineer ($R_L = 1$) ve tersinmez ($R_L = 0$) şeklinde ifade edilebilir [43].

Langmuir ve Freundlich modellerine ilave olarak bir başka izoterm modeli olan Temkin modeli [44] ile de çalışma gerçekleştirilmiş olup, bu model aşağıda verilmiştir (Eşitlik 12):

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (12)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (13)$$

Burada A maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti, b Temkin izoterm sabiti, T sıcaklık (K) ve R ise ideal gaz sabitidir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Biyosorpsiyon Çalışmaları

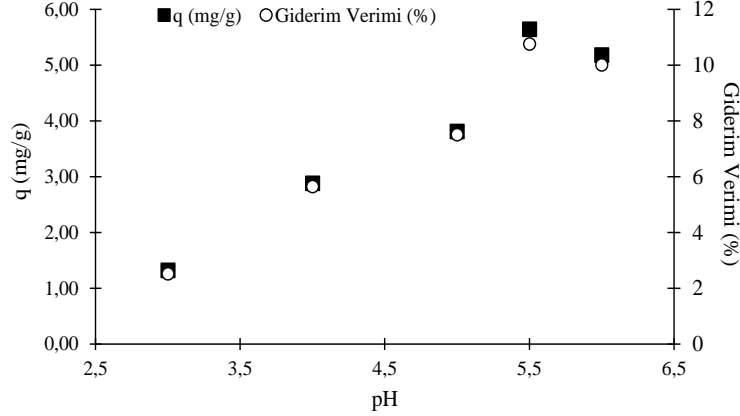
3.1.1. Ni(II) biyosorpsiyonunda pH'nin etkisi

Çeşitli araştırmacılar tarafından yürütülmüş olan çalışmalarda, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon prosesleri üzerinde pH değerinin önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Ni(II) giderim çalışmalarında pH'nin etkisini belirlemek için 3-6 pH aralığı seçilmiş ve deneysel çalışmalar bu aralıkta yürütülmüştür. Metalin muhtemel çökmesini engellemek amacıyla, çalışmalar pH 6 değerinin üzerinde gerçekleştirilmemiştir. Ni(II) giderim verimi ve tutma kapasitesi değerleri Şekil 1'de gösterilmektedir.

Bu deneylerde, biyokütlenin pH eğilimi başarılı bir şekilde belirlenmiştir. 3 ve 4 gibi düşük pH değerlerinde, Ni(II) giderim verimi ve alım kapasitesi oldukça düşük (sırasıyla %3, 1,32 mg/g ve %6, 2.88 mg/g) bulunmuştur. Genel olarak çözeltilerin pH değerinde meydana gelen artış, hem arıtım verimini hem de alım kapasitesini arttırmıştır. 6 değerine yükseltilecek pH değeri ise 5,5 değeri ile karşılaştırıldığında arıtım veriminde bir nebze azalmaya yol açmıştır. Bu noktada optimum pH değerinin 5-6 arasında değiştiği ve en iyi sonuçların 5,5 değerinde elde edildiği söylenebilir. Bundan sonraki çalışmalarda optimum pH değeri olarak 5,5 seçilmiştir.

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda, Ni(II) giderimi için optimum pH değerinin 5-6 aralığında olduğu belirtilmekte olup, bu açıdan bu çalışma tutarlı sonuçlar sergilemiştir [45-47]. Arıtılacak olan çözeltilerin pH değeri düşük olduğu zaman, biyokütle partikülleri üzerinde hidrojen iyonlarının muhtemel adsorpsiyonu neticesinde, Ni(II) iyonlarının hidrojen iyonları ile rekabete girdiği söylenebilir. Bu durumda, biyosorbentin yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve giderim verimi düşer. Bu olay pH 3 değerinin altında söz konusudur [48]. Bu değer üzerinde, giderim verimi artmaya başlar, bunun nedeni ise hidrojen iyonlarının biyosorbent yüzeyinden çözeltiliye salınmasıdır. Daha yüksek pH değerlerinde ise (pH>6), nikel hidroksitleri şeklinde nikelin çökme eğilimi ortaya çıkar [49].

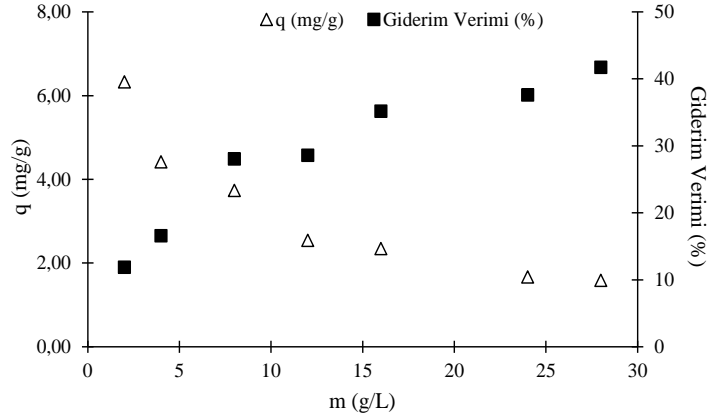
KAPYA BİBER ARTIĞI KULLANILARAK BİYOSORPSİYONLA ATIKSULARDAN NİKEL GİDERİM POTANSİYELİ



Şekil 1. Başlangıç pH'ı ile Ni(II) alım kapasitesi ve giderim veriminin değişimi (Sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, m= 2 g/L, C₀ ≈ 100 mg/L)

3.1.2. Biyosorbent dozunun etkisi

Biyosorbent materyalinin miktarı, biyosorpsiyonla arıtım prosesinde kritik bir etkiye sahiptir. Bu çalışma standart bir test olup, Ni(II) iyonu içeren sulu çözelti için kullanılacak doza göre biyosorbent materyalinin alım kapasitesi ve arıtım verimindeki değişim belirlenmektedir. Bu çalışmada 7 farklı biyosorbent dozu sabit sıcaklıktaki (25°C) çözeltilere uygulanmıştır. 50 mL'lik çözeltiler için 2 ve 28 g/L biyokütle dozları kullanılmıştır. Tüm deney koşulları için yaklaşık olarak 100 mg/L başlangıç Ni(II) konsantrasyonu uygulanmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 2'de gösterilmektedir.

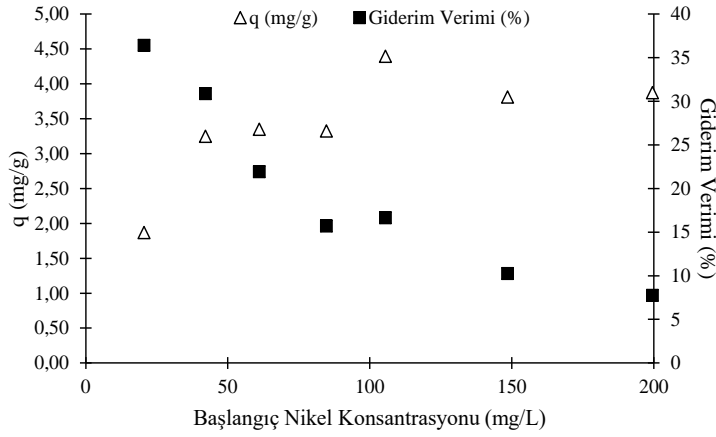


Şekil 2. Ni(II) gideriminde biyosorbent miktarının etkisi (Sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, C₀ ≈ 100 mg/L, m=2-28 g/L)

Şekil 2'den net bir şekilde görüldüğü üzere, 50 mL atıksu için 28 g/L biyokütle kullanılarak % 42'lik bir giderim verimine ulaşılmış ve bu durumda tutma kapasitesi 1,59 mg/g olarak kaydedilmiştir. Biyokütle dozajındaki artış ağır metal giderim verimini artırmış ama aynı zamanda da tutma kapasitesini azaltmıştır. Bu durum literatüre geçmiş çeşitli çalışmalarda da gözlemlenmiştir [29,50]. Ni(II) içeren çözeltideki biyokütle dozajını artırmak suretiyle mevcut biyosorpsiyon bağlanma bölgelerinin sayısı aşırı derecede artmıştır. Dolayısıyla adsorplanabilecek tüm nikel iyonları bu aşırı biyokütle tarafından tutulmuş ve verim artmıştır. Ancak biyokütlenin etkin kullanımı yüksek dozlarda mümkün olmayacağından bazı biyosorbent bölgeleri serbest kalmış ve böylelikle biyosorpsiyon kapasitesi de düşmüştür [51]. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde adsorpsiyon için önemli bir parametre olan adsorpsiyon kapasitesi (q), verime nazaran dikkate alınmış ve verimin düşük olmasına karşın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılması bakımından 4 g/L dozajı seçilerek denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun aksine bu çalışmada uygulanmamasına rağmen, verimin dikkate alınması ile 8 g/L dozajı seçilerek te çalışmaların yapılması mümkün gözükmemektedir.

3.1.3. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun etkisi

Atıksu arıtma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için başlangıç kirletici konsantrasyonundaki değişim büyük önem taşımaktadır. Atıksudaki Ni(II) konsantrasyonlarında meydana gelecek değişimlerde sistemin nasıl tepki vereceği iyi bilinmelidir. Aynı zamanda bu çalışma, farklı adsorpsiyon izoterm modellerini kullanarak denge verilerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmada elde edilen Ni(II) giderim verimleri, kullanılan Ni(II) konsantrasyonlarına bağlı olarak Şekil 3'te sunulmaktadır.



Şekil 3. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun etkisi
(Sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, m= 4 g/L, C₀ ≈ 20-200 mg/L)

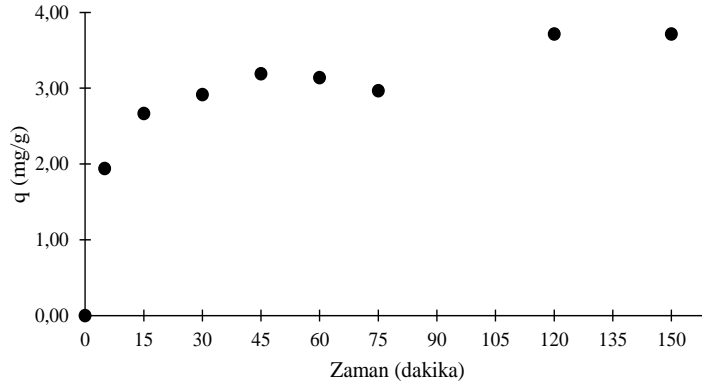
Sulu çözeltilerde Ni(II) konsantrasyonunda meydana gelen artış, sabit biyokütle dozunda giderim veriminde bir azalmaya neden olmuştur. 20,5 mg/L başlangıç Ni(II) konsantrasyonunda giderim verimi %36 olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek başlangıç Ni(II) konsantrasyonlarında ise arıtma verimi azalmış ve nihayetinde en düşük değer olan %8'e kadar gerilemiştir. Birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda da başlangıç konsantrasyonundaki artışın giderim veriminde negatif yönde etki yaptığı ortaya konmuştur [29,52]. Aynı zamanda, konsantrasyon değişikliğine bağlı olarak giderim veriminde meydana gelen değişim konusunda şu yorumlama yapılabilir; yüksek başlangıç Ni(II) konsantrasyonlarında biyokütle üzerinde serbest bir şekilde mevcut olan adsorpsiyon bölgeleri nikel iyonlarıyla doymuş hale gelmiş olup, çözeltildeki aşırı nikel iyonları için serbest mevcut bölgeler böylelikle tükenmiştir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu Ni(II) çözeltilerinde ise tüm metal iyonları bağlanma bölgeleri ile temas edebilmiş ve biyokütle tarafından uygun olan maksimum miktarda Ni(II) tutulması sağlanmıştır [53]. Bu durum elde edilen daha yüksek verimleri açıklamaktadır.

3.2. Kinetik ve İzoterm Çalışmaları

3.2.1. Biyosorpsiyon kinetikleri

Biyosorpsiyon proseslerinde, biyokütellerin performansları hakkında bilgi sahibi olmak ve aynı zamanda biyosorpsiyon mekanizmalarını belirlemek açısından kinetik değerlendirme önemli bir rol oynamaktadır. Bu deneysel çalışmalarda, biyosorpsiyonun hızını belirlemek mümkün olup, böylelikle biyosorpsiyon prosesini başarıyla gerçekleştirmek için gerekli olan atıksuyun alıkonma süresi saptanmış olur [54,55]. Kopya biber çekirdekleri kullanılarak yürütülen deneylerden elde edilen veriler Şekil 4'te gösterilmektedir.

KAPYA BİBER ARTIĞI KULLANILARAK BİYOSORPSİYONLA ATIKSULARDAN NİKEL GİDERİM POTANSİYELİ



Şekil 4. Biyokütle tutma kapasitesinin zamanla değişimi
(Sıcaklık 25°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, $C_0 \cong 100$ mg/L, $m=4$ g/L)

DeneySEL işleyişin başında Ni(II) gideriminin oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiği Şekil 4'ten net bir şekilde görülmektedir. Ni(II) iyonlarının tutulması deneylerin ilerleyen periyotlarında gittikçe yavaşlamıştır. Bu deneyin ilk dakikalarında biyosorbent partiküllerinin yüzeyinde çok fazla serbest halde mevcut biyosorpsiyon bölgesi bulunmaktadır. Bu mevcut bölgeler artımın ilk dakikalarında hızlı bir şekilde metal iyonlarıyla dolmuştur. Deney ilerledikçe serbest bölgeler tükenmiş ve böylelikle proses yavaşlamıştır [56]. Bu çalışmada, mevcut biyokütle ile Ni(II) biyosorpsiyonu için en iyi sonuçları veren modeli bulabilmek için beş kinetik model kullanılmıştır. Bu modellerden elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Biyosorpsiyon kinetik modellerinin karşılaştırılması

Reaksiyon Modeli	Parametreler						
	q_e (deney) (mg/g)	q_e (hesap) (mg/g)	k_{p1} (min ⁻¹)	k_{p2} (g/mg.min)	α (mg/(g.min))	β (g/mg)	R^2
Yalancı Birinci Derece	3,72	1,35	0,0127	-	-	-	0,58
Yalancı İkinci Derece	3,72	3,73	-	0,0327	-	-	0,98
Elovich	3,72	-	-	-	6,496	2,094	0,89
Difüzyon Modeli	Parametreler						R^2
	k_{id-1} (mg/(g.min ^{0,5}))	k_{id-2} (mg/(g.min ^{0,5}))	c_1 (mg/g)	c_2 (mg/g)	K (min ⁻¹)		
Weber-Morris	0,6987	0,1223	0,1122	2,2174	-		0,97 ⁽¹⁾ -0,64 ⁽²⁾
Dumwald-Wagner	-	-	-	-	0,0106		0,57

(1) ve (2) Weber-Morris modeli grafiğinde sırasıyla birinci ve ikinci eğilim çizgisine ait R^2 değerleridir.

Biyosorpsiyon verilerini tanımlayan en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece modeli olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada incelenen tüm modeller arasında en iyi R^2 değeri, 0,98 ile yalancı ikinci derece modelde elde edilmiştir. Aynı zamanda, biyokütlenin bu modelden hesaplanan denge alım kapasitesi ($q_{e(hesap)}$), deneysel olarak elde edilen değer ($q_{e(deney)}$) ile neredeyse aynı bulunmuştur. Bu sonuç doğrultusunda, kalya biber çekirdekleri kullanılarak biyosorpsiyon ile Ni(II) giderimi işleminin hız sınırlayıcı adımının kemisorpsiyon olabileceği sonucuna varılabilmektedir [52]. Literatürde, çeşitli biyokütleler kullanılarak çözümlerden Ni(II) gidermek için yürütülmüş olan çalışmaların çoğunluğu, biyosorpsiyon ile Ni(II) giderimine en iyi uyan modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğunu göstermiştir [29,51,57]. Aynı zamanda, Elovich modeli ile ilgili yapılmış olan çalışmada elde edilen R^2 değerinden de anlaşılacağı üzere, bu modelin çalışma verilerini temsil etmek açısından yeterli olmadığı söylenebilir.

Ni(II) iyonlarının iç partiküler difüzyonunu incelemek için iki model kullanılmıştır. Weber-Morris modelinde, Ni(II) biyosorpsiyonunda hızı kontrol eden adımın sadece iç partiküler difüzyon olabilmesi için q_t parametresine karşılık $t^{0,5}$ 'e göre çizilen grafiğin bir doğru teşkil etmesi ve aynı zamanda da orijinden geçmesi gerekmektedir. Eğer grafikte birden fazla doğru bulunuyorsa, bu durumda adsorpsiyon prosesinde iç partiküler difüzyon tek başına hız sınırlayıcı adım olarak düşünülememektedir [58]. Bu çalışmada, lineer olan fakat tüm zaman periyodu dikkate alındığında orijinden geçmeyen (grafik burada verilmemiştir) bir doğru elde edilmiştir. Bu nedenle, veriler iki kademeye ayrılmıştır. Birinci kademede 0,97 mertebesinde bulunan R^2 değeri elde edilmiş olup, bunun nedeninin dış yüzey biyosorpsiyonu veya hızlı dış difüzyon adımı olduğu düşünülmektedir [59]. Fakat elde edilen ikinci doğru için R^2 değerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilmiş

olan tüm sonuçlar bir arada incelendiğinde, iç partiküler difüzyon olayının tek başına hız sınırlayıcı adım olamayacağı ve verilerin en iyi bir şekilde yalancı ikinci derece kinetik model ile temsil edilebileceği görülmüştür. Dumwald-Wagner kinetik modeli ise düşük kalan R^2 değerleri nedeniyle verilere uyum sağlamamıştır.

3.2.2. Biyosorpsiyon izotermeleri

Kesikli adsorpsiyon proseslerinde izoterm çalışmaları, adsorbent materyalinin maksimum tutma kapasitesini belirlemek açısından oldukça gerekli analizler arasında yer alır. Uygun izoterm modellerinden değişen başlangıç konsantrasyonlarına göre elde edilen veriler ışığında, kesikli arıtım sistemlerinde arzu edilecek çıkış suyu kalitesini elde etmek için gerekli olan optimum biyosorbent dozunu ayarlamak mümkün olmaktadır. İzoterm modellerinden elde edilen verileri değerlendirmek için, Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılmıştır. Bu modeller ile yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sergilenmektedir.

Tablo 2. İzoterm modelleri için parametreler

Parametreler	Modeller		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
q_{max} (mg/g)	4,17	-	-
b (L/mg)	0,0915	-	-
K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	-	1,15	-
n	-	3,88	-
B	-	-	0,741
A	-	-	1,663
R^2	0,98	0,73	0,73

Tablo 2 incelendiği takdirde, en uygun izoterm modelinin, grafikte doğruya en yakın elde edilen sonuçlarıyla ($R^2=0,98$) Langmuir izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, bu modelden hesaplanan maksimum tutma kapasitesi, deneysel çalışmalardan elde edilen değere oldukça yakındır. Maksimum tutma kapasitesi ve Langmuir sabiti olan b , sırasıyla 4,17 mg/g ve 0,09 L/mg olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm sabiti b , başlangıç Ni(II) konsantrasyonlarıyla değişme gösteren ayırma faktörünü hesaplamak için de kullanılmıştır.

Çalışma sonuçlarına göre, ayırma faktörü (R_L), artan başlangıç konsantrasyonlarıyla azalma göstermiştir. 0-1 arasında kalan bir değer için biyosorpsiyon prosesinin uygun, olumlu karşılandığından daha önce bahsedilmiştir. Bu doğrultuda, sonuçlara göre kopya biber çekirdekleri ile Ni(II) biyosorpsiyonu, elde edilen 0,052-0,374 aralığındaki ayırma faktörü değerleriyle 0-1 aralığında yer almakta olup uygun ve olumlu olarak değerlendirilmiştir. Tüm bu sonuçlar ışığında, söz konusu biyosorbent Ni(II) biyosorpsiyonu için kullanımının uygun olduğu söylenebilir. Nikel, kurşun ve bakır gibi çeşitli ağır metallerin giderimi için yürütülmüş birçok araştırma çalışmasında bu faktör kullanılmış olup, çeşitli biyosorbent materyalleri için adsorpsiyon prosesinin uygun, olumlu olduğu bulunmuştur [60-62].

Freundlich ve Temkin izoterm modelleri deneysel verileri modellemek açısından yetersiz kalmış olup, bu modellerden elde edilen R^2 değerleri oldukça düşük bulunmuştur. Bu sonuçla, söz konusu deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline çok iyi bir şekilde uyduğu söylenebilir. Bu model kopya biber artığı üzerine nikel iyonlarının biyosorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bulut ve Tez'in (2007) yapmış oldukları çalışmada da belirttikleri üzere, Langmuir izotermine uygun model olarak tanımlanması, iyon değişiminin baskın mekanizma olabilme ihtimalini de göstermektedir [63].

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda elde edilen en yüksek q_m değerleri Tablo 3'de sunulmaktadır.

Tablo 3. Farklı sorbentlerin Ni(II) tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Kullanılan Madde	q (mg/g)	Kaynak
Şeker kamışı posası	2,2	[64]
Lansium Domesticum kabuğu	10,1	[29]
Asplenium nidus L. (Eğreltiotu)	9,2	[48]
Modifiye Aloe barbadensis	29,0	[26]
Pinus sylvestris	3,1	[65]
Modifiye meşe ağacı talaşı	3,3	[66]
Kopya biberi çekirdeği	4,2	Bu çalışma

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, biyosorbent materyali olarak zirai bir atık materyal olan kapyra biber artıkları kullanılarak atıksulardan Ni(II) giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, pH, biyokütle dozajı, başlangıç Ni(II) konsantrasyonu ve zaman gibi giderimde etkin olan parametrelerin etkileri incelenmiş olup, aynı zamanda kinetik ve izoterm çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Ni(II) arıtımı için en uygun pH değeri 5,5 olarak bulunmuştur. En yüksek giderim veriminin eldesi için gerekli biyosorbent dozunun 28 g/L olduğu çalışmalardan elde edilen diğer bir sonuçtur. Biyosorpsiyon dengesi için 120 dakikalık bir süre yeterli olmuştur. Kinetik analizler 5 kinetik model ile gerçekleştirilmiş olup, bu prosesi en iyi tanımlayan modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen izoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri değerlendirmeye alınmış olup, bu çalışmada elde edilen verileri en iyi temsil eden modelin Langmuir modeli ($R^2=0,98$) olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan biyosorbentin Ni(II) gidermede belirli bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur. Çalışmalarda kullanılan biyosorbent ham halde olup, bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda ön arıtım metotlarıyla biyosorpsiyon kapasitesinin ve veriminin daha da artırılacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi tarafından 2014BSP023 no'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] L. Zhang, Y. Zeng, and Z. Cheng, "Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 214, pp. 175-191, 2016.
- [2] N. C. Cinperi, E. Ozturk, N.O. Yigit, and M. Kitis, "Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes," *Journal of Cleaner Production*, vol. 223, pp. 837-848, 2019.
- [3] E. Kavitha, A. Sowmya, S. Prabhakar, P. Jain, R. Surya, and M. P. Rajesh, "Removal and recovery of heavy metals through size enhanced ultrafiltration using chitosan derivatives and optimization with response surface modeling," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 132, pp. 278-288, 2019.
- [4] P. R. Souza, G. L. Dotto, and N. P. G. Salau, "Artificial neural network (ANN) and adaptive neuro-fuzzy interference system (ANFIS) modelling for nickel adsorption onto agro-wastes and commercial activated carbon," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 7152-7160, 2018.
- [5] N. Samadi, R. Ansari, and B. Khodavirdilo, "Synthesized nano particle derivation of poly (styrene – co- maleic anhydride) and sour cherry rock for removing nickel (II) ion from aqueous solutions," *Toxicology Reports*, vol. 6, pp. 590-597, 2019.
- [6] A. Islam, R. Awual, and M. J. Angove, "A review on nickel(II) adsorption in single and binary component systems and future path," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5, art. no. 103305, 2019.
- [7] M. Aden, R. N. Ubol, M. Knorr, J. Husson, and M. Euvrard, "Efficient removal of nickel(II) salts from aqueous solution using carboxymethylchitosan-coated silica particles as adsorbent," *Carbohydrate Polymers*, vol. 173, pp. 372-382, 2017.
- [8] H. Al-Zoubi, K. A. Ibrahim, and K. A. Abu-Sbeih, "Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 8, pp. 19-27, 2015.
- [9] F. S. Hoseinian, B. Rezai, M. Safari, D. Deglon, and E. Kowsari, "Effect of hydrodynamic parameters on nickel removal rate from wastewater by ion flotation," *Journal of Environmental Management*, vol. 244, pp. 408-414, 2019.
- [10] R. Wang, D. H. L. Ng, and S. Liu, "Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 380, art. no. 120826, 2019.
- [11] M. M. Alam, Z. A. Alothman, M. Naushad, and T. Aouak, "Evaluation of heavy metal kinetics through pyridine based Th(IV) phosphate composite cation exchanger using particle diffusion controlled ion exchange phenomenon," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 2, pp. 705-709, 2014.

- [12] A. Murray, and B. Örmeci, "Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc, and nickel from natural waters," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 75, pp. 247-254, 2019.
- [13] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, "Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, 2017.
- [14] Q. Zhang, J. Gao, and Y. R. Qiu, "Removal of Ni (II) and Cr (III) by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the selective separation by shear induced dissociation," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 135, pp. 236-244, 2019.
- [15] L. Gürel, L. Altaş, and H. Büyükgüngör, "Removal of lead from wastewater using emulsion liquid membrane technique," *Environmental Engineering Science*, vol. 22, no. 4, pp. 411–420, 2005.
- [16] R. N. R. Sulaiman, N. Othman, N. F. M. Noah, and N. Jusoh, "Removal of nickel from industrial effluent using a synergistic mixtures of acidic and solvating carriers in palm oil-based diluent via supported liquid membrane process," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 137, pp. 360-375, 2018.
- [17] T-K. Tran, K-F. Chiu, C-Y. Lin, and H-J. Leu, "Electrochemical treatment of wastewater: selectivity of the heavy metals removal process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 45, pp. 27741–27748, 2017.
- [18] S. Y. M. Stagnaro, C. D. Mesquida, F. M. Stabile, R. Zysler, S. B. Ramos, and A. Giaveno, "Recovery and characterization of nickel particles by chemical reduction method from wastes generated in electroless industry," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 376, pp. 133-140, 2019.
- [19] S. V. Mousavi, A. Bozorgian, N. Mokhtari, M. A. Gabris, H. R. Nodeh, and W. A. W. Ibrahim, , "A novel cyanopropylsilane-functionalized titanium oxide magnetic nanoparticle for the adsorption of nickel and lead ions from industrial wastewater: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Microchemical Journal*, vol. 145, pp. 914-920, 2019.
- [20] X. Liu, Z-Q. Chen, B. Han, C-L. Su, Q. Han, and W-Z. Chen, "Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: optimization, equilibrium and kinetic studies," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 150, pp. 251-259, 2018.
- [21] M. Fomina, and G. M. Gadd, "Biosorption: current perspectives on concept, definition and application," *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 3–14, 2014.
- [22] Z. Xuan, Y. Tang, X. Li, Y. Liu, and F. Luo, "Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 31, no. 2, pp. 160–164, 2006.
- [23] D. Sud, G. Mahajan, and M. P. Kaur, "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 14, pp. 6017–6027, 2008.
- [24] Z. Aksu, "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, pp. 997–1026, 2005.
- [25] R. Tabaraki, A. Nateghi, and S.Ahmady-Asbchin, "Biosorption of lead (II) ions on *sargassum ilicifolium*: application of response surface methodology," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 93, pp. 145–152, 2014.
- [26] S. Gupta, K. Sharma, and A. Kumar, "Biosorption of Ni(II) ions from aqueous solution using modified *aloe barbadensis* miller leaf powder," *Water Science and Engineering*, vol. 12, no. 1, 27-36, 2019.
- [27] A. Özer, G. Gürbüz, A. Çalimli, and B. K. Körbahti, "Investigation of nickel(II) biosorption on *enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 778–788, 2008.
- [28] M. V. Subbaiah, Y. Vijaya, N. S. Kumar, A. S. Reddy, and A. Krishnaiah, "Biosorption of nickel from aqueous solutions by *acacia leucocephala* bark: kinetics and equilibrium studies," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 74, no. 1, pp. 260–265, 2009.
- [29] Y. F. Lam, L. Y. Lee, S. J. Chua, S. S. Lim, and S. Gan, "Insights into the equilibrium, kinetic and thermodynamics of nickel removal by environmental friendly *lansium domesticum* peel biosorbent," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 127, pp. 61–70, 2016.
- [30] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, and A. Khosravi, "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, no. 2, pp. 295–302, 2013.

KAPYA BİBER ARTIĞI KULLANILARAK BİYOSORPSİYONLA ATIKSULARDAN NİKEL GİDERİM POTANSİYELİ

- [31] M. N. Zafar, R. Nadeem, and M. A. Hanif, "Biosorption of nickel from protonated rice bran," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, pp. 478–485, 2007.
- [32] S. Tunali Akar, A. Gorgulu, T. Akar, and S. Celik, "Decolorization of reactive blue 49 contaminated solutions by *capsicum annuum* seeds: batch and continuous mode biosorption applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 125–133, 2011.
- [33] A. S. Özcan, A. Özcan, S. Tunali, T. Akar, I. Kiran, and T. Gedikbey, "Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto *capsicum annuum* seeds," *Separation Science and Technology*, vol. 42, no. 1, pp. 137–151, 2007.
- [34] A. Ozcan. A. S. Ozcan, S. Tunali, T. Akar, and I. Kiran, "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *capsicum annuum*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 124, pp. 200–208, 2005.
- [35] L. Gürel, "Biosorption of textile dye reactive blue 221 by capia pepper (*capsicum annuum* L.) seeds," *Water Science and Technology*, vol. 75, no. 8, pp. 1889–1898, 2017.
- [36] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [37] Y. Ho, and G. Mckay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [38] S. H. Chien, and W.R.Clayton, "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 44, no. 2, pp. 265–268, 1980.
- [39] W. J. Weber, and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, pp. 31–60, 1963.
- [40] Ł. Kłapiszewski, K. Siwińska-Stefańska, and D. Kołodyńska, "Development of lignin based multifunctional hybrid materials for Cu(II) and Cd(II) removal from the aqueous system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, pp. 518–530, 2017.
- [41] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, pp. 1361–1403, 1918.
- [42] H. Freundlich, "Over the adsorption in solution," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.
- [43] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, "Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern condition," *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, no. 2, pp. 212–223, 1966.
- [44] M. J. Temkin, and V. Pyzhev, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts," *Acta Physicochimica URSS*, vol. 12, pp. 217–222, 1940.
- [45] C. E. R. Barquilha, E. S. Cossich, C. R. G. Tavares, and E. A. Silva, "Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by *sargassum* sp. in nature and alginate extraction products," *Bioresource Technology Reports*, vol. 5, pp. 43–50, 2019.
- [46] V. T. P. Vinod, R. B. Sashidhar, and B. Sreedhar, "Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*cochlospermum gossypium*): a carbohydrate biopolymer," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, pp. 851–860, 2010.
- [47] H. Pahlavanzadeh, A. R. Keshtkar, J. Safdari, and Z. Abadi, "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, pp. 304–310, 2010.
- [48] D. M. R. E. A. Dissanayake, W. M. K. E. H. Wijesinghe, S. S. Iqbal, N. Priyantha, and M. C. M. Iqbal, "Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *asplenium nidus* L.," *Ecological Engineering*, vol. 88, pp. 237–241, 2016.
- [49] F. Masoumi, E. Khadivinia, L. Alidoust, Z. Mansourinejad, S. Shahryari, M. Safaei, et al., "Nickel and lead biosorption by *curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of Northeast Iran," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 950–957, 2016.
- [50] E. Herald, W. W. Lestari, D. Permatasari, and D. D. Arimurti, "Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 1201–1208, 2018.
- [51] M. A. Khan, M. Ngabura, T. S. Y. Choong, , H. Masood, , L. A. Chuah, "Biosorption and desorption of nickel on oil cake: batch and column studies," *Bioresource Technology*, vol. 103, no. 1, pp. 35–42, 2012.

- [52] A. Mishra, B. D. Tripathi, and A. K. Rai, “Biosorption of Cr(VI) and Ni(II) onto *hydrilla verticillata* dried biomass,” *Ecological Engineering*, vol. 73, pp. 713–723, 2014.
- [53] M. Işik, “Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 62, no. 1, pp. 97–104, 2008.
- [54] Ş. Taşar, F. Kaya, and A. Özer, “Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 1018–1026, 2014.
- [55] V. K. Gupta, A. Rastogi, and A. Nayak, “Biosorption of nickel onto treated alga (*oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 342, no. 2, pp. 533–539, 2010.
- [56] X. Yang, and X. Cui, “Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue,” *Water Resources and Industry*, vol. 3, pp. 1–10, 2013.
- [57] H. R. Noormohamadi, M. R. Fat’hi, M. Ghaedi, and G. R. Ghezelbash, “Potentiality of white-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: modeling optimization and kinetics study,” *Chemosphere*, vol. 216, pp. 124-130, 2019.
- [58] A. Gorgulu Ari, and S. Celik, “Biosorption potential of orange g dye by modified *pyracantha coccinea*: batch and dynamic flow system applications,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 226, pp. 263–270, 2013.
- [59] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, and G. Trouvé, “Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Desalination*, vol. 271, no. 1-3, pp. 80–87, 2011.
- [60] A. Thevannan, R. Mungroo, and H. C. Niu, “Biosorption of nickel with barley straw,” *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 6, pp. 1776–1780, 2010.
- [61] D. H. K. Reddy, K. Sessaiah, A. V. R. Reddy, and S. M. Lee, “Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *moringa oleifera* leaves powder,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, no. 3, pp. 1077–1086, 2012.
- [62] R. Han, J. Zhang, W. Zou, J. Shi, and H. Liu, “Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 125, no. 1-3, pp. 266-271, 2005.
- [63] Y. Bulut, Z. Tez, “Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 35–41, 2007.
- [64] I. Aloma, , M. A. Martin-Lara, I. L. Rodriguez, G. Blazquez, and M. Calero, “Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse,” *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*”, vol. 43, no. 2, pp. 275-281, 2012.
- [65] M. Y. Can, Y. Kaya, and O. F. Algur, “Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *pinus sylvestris*,” *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 14, pp. 1761-1765, 2006.
- [66] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, and M. Karatas, “Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, pp. 77-85, 2007.

