

Biyolojik Atık Nitrifikasyon Organizmasına Cu^{+2} Biyosorpsiyonu

Şükrü Aslan^{1*}, Uğur Savaş Topçu¹

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas.

Özet

Laboratuvarda geliştirilen kuru atık biyolojik nitrifikasyon organizmasına (KANO), Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonu, sıcaklık, başlangıç Cu^{+2} derişimi, pH ve biyosorbent dozuna göre kesikli ünitelerde araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar ile elde edilen R^2 , q_{den} ve q_{hes} değerleri göz önüne alındığında, adsorpsiyon eşitliği, Cu^{+2} iyonlarının KANO'ya biyosorpsiyonu, tek kademe olarak belirtilen en iyi, Langmuir izotermi tarafından tanımlanmaktadır. Deneysel çalışmalarda belirlenen q_e değeri, çözelti sıcaklığı arttıkça yükselirken, KANO yapısından sıcaklık ve pH'a bağlı olarak çözeltiye salınan organik madde ve NH_4-N artmaktadır. KANO'ya en yüksek Cu^{+2} biyosorpsiyonu, başlangıç pH ve sıcaklığı olan 5,0 ve 55 °C'de olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, KANO'ya, Cu^{+2} biyosorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Sorpsiyon hızı için kinetik modeller, yalancı I. derece ve yalancı II. derece, partikül içi difüzyon, Elovich karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun en iyi yalancı II. derece kinetik model tarafından tanımlandığını göstermektedir. ΔG° değeri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum adsorpsiyon sürecinin Gibbs enerjisinin artmasını sağlamaktadır. Negatif ΔG° değeri, KANO üzerine Cu^{+2} biyosorpsiyonunun uygulanabilir olduğu anlamına gelmektedir.

Anahtar Sözcükler

Biyosorpsiyon, Bakır, Nitrifikasyon Organizması, Biyoatık Çamur

Biosorption of Cu^{2+} onto Biological Waste Nitrification Organisms

Abstract

The biosorption of Cu^{2+} ions from aqueous solutions onto the dry waste nitrification organisms (DWNO) which were enriched in the laboratory was investigated in batch experimental system with respect to the temperature, initial Cu^{2+} concentrations, pH, and biosorbent doses. Considering the R^2 value, q_{exp} and q_{cal} , the adsorption equilibrium was well described by the Langmuir isotherm model which is suggesting that the Cu^{2+} ions were adsorbed onto the DWNO in a monolayer. The value of q_e increased with increasing the temperature while also increases the release of organic matter and NH_4-N from the DWNO. The highest sorption of Cu^{2+} onto DWNO was determined at the initial pH value and temperature of 5.0 and 55°C, respectively. The results confirming that the biosorption reaction of Cu^{2+} on the DWNO was thought to be endothermic. A comparison of the kinetic models such as pseudo first and second-order kinetics, intraparticle diffusion, and Elovich on the sorption rate demonstrated that the system was best described by the pseudo second-order kinetic model. The value of ΔG° was decreasing with increasing temperature. It indicates that the adsorption process leads to an increase in Gibbs energy. The negative ΔG° value means the Cu^{2+} sorption onto the DWNO is feasible.

Keywords

Biosorption, Copper, Nitrification Organisms, Biowaste Sludge

1. Giriş

Çevresel ortamların (hava, su ve toprak) ağır metaller ile kirlenmesi, ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Biyolojik olarak bozunmayan ve birikim özellikleri ile bilinen ağır metaller, endüstriyel atıksu deşarjları ile alıcı su ortamına ulaşmakta ve canlı organizmalar için toksik etki göstermektedir (Ghazy vd. 2011; Fawzy vd. 2016). Metal kirlenmesi, çevre ve insana toksik etkisi nedeniyle, küresel endişe kaynağıdır (Karakagh vd. 2012). Yüksek derişimdeki ağır metaller, alıcı su ortamlarını, su canlılarını, hayvan sağlığını olumsuz etkilemekte ve besin zinciri yoluyla insanlara taşınmaktadır.

Kaplama (elektro kaplama), kağıt, tekstil, metal işleme, gübre, boya ve pigment sanayileri, madencilik faaliyetleri, mücevher, metalurji, kimya, elektrik-elektronik gibi birçok endüstriyel tesis çıkış suları, ağır metal içermektedir (Rafatullah vd. 2009; Zhao vd. 2011). Ağır metallerin toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle alıcı sucul ortamlara ulaşmadan uygun teknolojiler ile ayrılması için deneysel çalışmalarda sürdürülmektedir (Huang vd. 2011; Kızılkaya vd. 2010; Liao vd. 2010; Park vd. 2007). Son yıllarda alıcı ortama kirletici deşarj kriterlerinin yasal düzenlemeler ile düşürülmesi sonucu, endüstriyel tesis atıksularından ağır metal iyonlarının giderimi, mevcut arıtma yöntemleri ile güçleşmektedir (Kalyani vd. 2009).

Atıksulardan ağır metal iyonlarının gideriminde kimyasal çökeltim, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyon, koagülasyon–flokülasyon, elektrokimyasal arıtma, biyosorpsiyon (Abdelfattah vd. 2016), ekstraksiyon, kompleks oluşturarak ayırma gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Cırık vd. 2012). Bu yöntemler ile hedeflenen çıkış suyu kalitesine ulaşılamaması, yöntemlerin ekonomik olmaması, yüksek kimyasal dozajı veya enerji gereksinmesi ve günümüzün en önemli sorunu olan toksik çamur ve diğer atık ürünlerin oluşması (Chojnacka 2005; Gupta vd. 2006; Malkoç ve Nuhoglu 2007), sadece ekonomik açıdan değerlendirilmeden, uygulaması basit bir metodun geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır (Zou vd. 2006). Düşük metal derişimine sahip atıksuların arıtımında, kimyasal çökeltim ve elektrokimyasal yöntem verimleri yeterli olmamaktadır (Cojocarü vd. 2009). Son yıllarda özellikle düşük seviyelerde ağır metal içeren suların arıtımında, teknik ve ekonomik kısıtlamalar ve çevresel kriterler göz önüne alınarak farklı arıtım yöntemleri araştırılmaktadır (Bermúdez vd. 2011).

Sıvı endüstriyel atıklardan ağır metallerin gideriminde adsorpsiyon süreci yaygın olarak uygulanmaktadır (Malkoç ve Nuhoglu 2006). Adsorpsiyon, düşük derişimde kirletici içeren suların arıtımında uygulanabilir bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile su ortamından adsorbent bir yüzeye kirletici toplanmakta ve yüzey üzerinden çözgen ile kirletici sıvı ortama alınmaktadır ve sonuçta daha yüksek derişimde bir kirletici sorun oluşturmaktadır. Adsorbente göre farklılık göstermesine ve adsorbent maddenin her geri yıkama sonrası adsorpsiyon kapasitesi düşmesine rağmen uzun süre tekrar kullanılabilir.

Sorpsiyon ve iyon değişimi süreçleri, yüksek çıkış suyu kalitesi sağlamaktadır. Aynı zamanda geri çevrilebilir olması ve tekrar kullanılabilirliği, adsorbent üzerinde tutulan metallerin geri kazanılarak, uygun geri kazanım ve zenginleştirme yöntemleri ile saflaştırılması oldukça önemli yararlar sağlamaktadır (McKay 1995). Düşük ağır metal içeriğine sahip atıksuların arıtımında ise bu yöntemlerin maliyetinin yüksek olması, pratikte uygulanabilirliğini güçleştirmektedir (Cojocarü vd. 2009; Jianlong vd. 2000, Demirbaş 2008; Kumar vd. 2011). Adsorpsiyon, fiziksel–kimyasal arıtım yöntemleri arasında, yüksek çıkış suyu kalitesi sağlamanın yanında ekonomik ve kolay uygulanabilir olarak değerlendirilmektedir (Seco vd. 1997). Adsorpsiyon işleminde yaygın olarak aktif karbon kullanımı söz konusuysa, yüksek maliyeti nedeniyle farklı maddelerin uygulamada kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Son yıllarda, geleneksel adsorbentlerin yerine çevresel ve ekonomik açıdan daha uygun doğal adsorbentlerin kullanılabilirliği konusunda çalışılmaktadır (Rocha vd. 2009).

Uygulanabilir arıtım teknikleri arasında biyosorpsiyon, mükemmel adsorplama kapasitesi, çevre dostu, maliyet verimi ve kolaylıkla bulunabilirliği nedeniyle ağır metallerin gideriminde önemli olarak görülmektedir (Vilar vd. 2008). Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'sına bağlı, aktif ya da pasif alım olarak tanımlanır (Dağdelen 2012). En çok çalışılan biyosorbentler, bakteri, mantarlar ve algler 'dir (Yeddou ve Bensmaili 2007).

Son 20–30 yıl içerisinde doğal organik maddelerin adsorbent olarak ağır metal gideriminde kullanılabilirliği ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonunda verimli sonuçlar verdiği görülmektedir. Biyosorbent olarak bakteri, mantar ve alg (Gupta vd. 2006; Rao ve Bhargavi 2013; Yeddou ve Bensmaili 2007), maya (Aksu ve Donmez 2001; Cojocarü vd. 2009; Lokeshwari ve Joshi 2009), atık çay (Malkoc ve Nuhoglu 2009; Shah vd. 2012), bel ağaç yaprak tozu (Kumar ve Kirthika 2009), şeker kamışı ürünü aktif karbon (Krishnan vd. 2011), *chlorella vulgaris* (Aksu ve Donmez 2001), yumurta kabuğu (Aslan vd. 2015; Ghazy vd. 2011; Polat ve Aslan 2014) ile yapılan deneysel çalışmalar, düşük maliyetleri nedeniyle atıksu arıtımında cazip görülmektedir. Biyosorbent olarak kullanılan maddelerin atık olması oldukça önemlidir.

Mikroorganizmaların ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük adsorbent maliyetleri nedeni ile cazip bir alternatif olarak görülmektedir (Eynur 2016). Ayrıca büyük miktarlarda bulunan doğal malzemeler, endüstriyel veya tarımsal işlemlerden meydana gelen belirli atık ürünler, ucuz sorbent potansiyelini oluşturmaktadır. Düşük maliyetleri sayesinde bu malzemeler, ömrünü tamamladığında pahalı rejenerasyon işlemleri yapılmadan atılabilir (Rocha vd. 2009). Atıksulardan ağır metaller, biyosorpsiyon ile giderildikten sonra kullanılan biyokütle veya atık çamur, su fazından filtrasyon ile ayrılabilir, kurutma ve yakma ile enerji elde edilebilir ve ağır metaller kül formundan geri kazanılabilir. Seçenek olarak biyosorpsiyon süreci sonrası ağır metaller, atık çamurdan çözgen özütlemesi ile geri kazanılabilir ve çamur tekrar kullanılabilir (Pamukoğlu ve Kargı 2006). Ancak cansız biyokütlenin hücrelerinde metabolik faaliyetler olmadığından biyolojik işlemlerin ilerleyiş sınırlaması ve biyosorpsiyonda hızla dengeye ulaşılması olumsuzluklar olarak tanımlanmaktadır (Aksoy 2012).

Atık çamurların, ağır metale doygun duruma getirildikten sonra uygun yıkama çözümleri kullanımı sonrası tekrar ağır metal gideriminde kullanılabilirliği belirtilmektedir. Ancak, biyosorpsiyon ve geri yıkama sonrası biyokütle yapısının bozulması ile ağır metal giderme veriminin azaldığı bilinmektedir. Atık biyokütlenin tekrar kullanılması ve uygun teknikler ile tutulan metallerin geri kazanılması, ekonomik ve teknik açıdan değerlendirilebilir. Atık biyolojik maddeler kullanıldığında, çözünme ile su ortamına düşük derişimde de olsa organik madde ve inorganik madde salınımı gerçekleştiğinden, arıtılmış suyun değerlendirilmesinde dikkat edilmelidir.

Son yıllarda önemli miktarda doğal organik makromolekül bileşikleri içeren atık aktif çamurdan elde edilen biyosorbent, atıksulardan metal iyonlarının gideriminde başarılı olarak kullanılmaktadır (Comte vd. 2008; Guiboud vd. 2006; Güler 2010; Zhang vd. 2014). Bakteri hücre duvarı, temel olarak karboksil, asidik polisakaril lipid, aminoasit ve diğer bileşikleri içeren farklı organik bileşiklerden oluşmaktadır.

Hücre dışı polimerik bileşikler (EPS) bazı bakterilerin dış yüzeyinde bulunmaktadır (Guiboud vd. 2005) ve EPS bileşimi, askıda büyüme süreçlerinde uygulanan katı alıkonma süresine göre farklılık göstermektedir (Silva vd. 2016). Biyosorbent ile ağır metal giderimi, karboksil, hidroksil, amino, fosfat ve sülfat gibi negatif yüklü fonksiyonel gruplarla ilişkilendirilmektedir (Guibaud vd. 2005; Liu ve Fang 2003; Zoaboulis vd. 2003).

Su ortamında Cu^{+2} metali, metal yıkama, kaplama banyoları, ahşap hamur, kâğıt ve tarım kimyasalları üretimi gibi endüstrilerden kaynaklanmaktadır. Doğal sularda düşük derişimlerde dahi bakır, sucul canlılara toksik etki göstermektedir (Ahmad vd. 2010; Ngah vd. 2002). Bakır, tarımda mikronutrient olarak kullanıldığından, yağışlar ile topraktan yıkanarak yüzeysel sulara ulaşmakta ve doğal su ortamlarında derişimi yükselmektedir. Tüm canlılarda sağlık ve yaşam için eser miktarda bakır bulunmasının yanında tüm diğer ağır metallerde olduğu gibi belirli derişimlerde toksik potansiyele sahiptir (Yu vd. 2000).

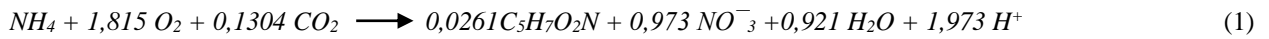
Bakır, organik ligandlar ve hücre tarafından üretilen EPS ile kompleks oluşturarak su ortamındaki yararlanılabilir serbest Cu^{+2} iyonlarının azalmasına neden olur. Çevrede metal toksisitesi ve biyolojik yararlanabilirlik, toplam veya kompleks metalden ziyade, serbest metal iyon derişimi ile ilgili olduğundan, biyofilmde EPS'nin artması biyokütleyle olan bakırın toksik etkisini azaltmaktadır (Lee vd. 2008).

Son yıllarda doğal atık maddeler arasında biyolojik atıksu arıtma tesisinde (BAAT) oluşan biyolojik çamurların, ağır metal gideriminde kullanılabilirliği incelenmektedir (Al-Qodah 2006; Chowdhury ve Mulligan 2011; Hammami vd. 2007; Jianlong vd. 2000; Liu vd. 2012; Pagnanelli vd. 2009; Remenarova vd. 2012). Su içeriği %97'nin üzerinde olan biyolojik çamur, bakteri, protozoa, mantar, rotifer vd. gibi çok farklı mikroorganizma topluluklarını içermektedir. BAAT'larda çamur arıtımı ve susuzlaştırma yöntemleri ile içeriğinde su olmasına rağmen elde edilen çamur katı madde (kek), çöp deponi alanlarına gönderilmektedir. Ancak atık çamur, deponi alanlarında çok fazla hacim gerektirmektedir. Yüksek arıtım ve bertaraf maliyeti nedeniyle tarım alanlarında toprak iyileştirici ve inşaat katkı maddesi olarak kullanılabilirliği gibi araştırmalar sürdürülse de pratikte ekonomik olarak uygulanabilir yaygın bir yöntem henüz tam olarak belirlenmemiştir.

Ölü atık hücrelerin, ağır metallere etkilenmemesi adsorpsiyonda avantaj olarak görülmektedir. Sonuç olarak ağır metal içeren endüstriyel atıksu arıtımında BAAT'larda üretilen atık biyolojik çamurların kullanımı iyi bir seçenek olarak görülmektedir.

Evsel nitelikli atıksuların arıtımında, organik madde, azot bileşikleri (NH_4^+-N , NO_2-N ve NO_3-N) ve fosforun sudan uzaklaştırılmasında kirleticilerin biyolojik canlılar ile dönüştürülmesi ve biriktirilmesi sağlanmaktadır. Organik madde ve azot bileşikleri son ürünlere dönüştürülürken fosfor, biyolojik kütle yapısında biriktirilmektedir. Biyolojik çamur, ototrofik, heterotrofik ve fakültatif organizmaları içeren farklı yapıdaki oldukça karmaşık bir kültürdür.

Biyolojik amonyum giderimi, aerobik ototrofik nitrifikasyon organizmaları tarafından gerçekleştirilmektedir. Nitrifikasyon sürecinde NH_4^+-N *nitrosomonas sp.* türü organizmalar ile aerobik koşullarda NO_2-N 'e ve daha sonra *nitrobacter sp.* tarafından NO_3-N 'e oksitlenmektedir. Genel reaksiyon eşitlik 1'de sunulmaktadır (Rittmann ve McCarty 2001),



Eşitlikten görüldüğü gibi giderilen her gram NH_4^+ 'in %16,4'ü stokiyometrik olarak biyokütleyle dönüşmekte ve atık çamur oluşmaktadır.

Evsel ve endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımında, birleşik sistem organik madde, azot ve fosfor giderimi gerçekleştirildiğinden, karışık organizmalar ile biyosorpsiyon laboratuvar çalışmaları yapılmaktadır. Karışık biyolojik kültürlerin, ağır metal biyosorpsiyonunda kullanımı konusunda çok sayıda ulusal ve uluslararası yapılmış çalışmalar bulunmasına rağmen, nitrifikasyon organizmalarının kullanımı hakkında kısıtlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmaların genelinde, su ile temas sonucu adsorbent maddeden kirletici salınımı konusunda bilgi bulunmamasına rağmen, atık çamur kullanımı ile organizmalardan, organik ve inorganik madde ayrılmakta ve suya kirletici karışmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yukarı akışlı biyolojik nitrifikasyon reaktörünün boşaltılmasıyla elde edilen ototrofik kuru atık nitrifikasyon organizmalarının (KANO), su ortamında mevcut Cu^{+2} iyonlarının gideriminde, biyosorbent olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında sıcaklık, pH, adsorbent dozajı ve Cu^{+2} derişiminin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan tüm çalışmalar önceden belirlenen denge süresinde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde yapılan çalışmalarda, biyosorbentten organik madde ve NH_4-N salınımları belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Nitrifikasyon Organizması

Ototrofik nitrifikasyon organizmaları, yaklaşık olarak beş yıl süresince Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında işletilen yukarı akışlı nitrifikasyon reaktörünün deneysel çalışmaları tamamlandıktan sonra reaktörün boşaltılması ile elde edilmiştir. Sentetik atıksuya, çalışma koşullarına göre farklı derişimde NH_4-N eklenmesiyle nitrifikasyon organizmalarının büyümeleri temin edilmiştir.

Sentetik atıksu bileşimi (mg/L), NH₄Cl (farklı derişimde), Na₂EDTA (4,83), CuSO₄ (0,0046), Thiamine (0,1), ZnSO₄.7H₂O (0,023), CoCl₂.6H₂O (0,0119), Na₂MoO₄.2H₂O (0,066), MgSO₄.7H₂O (36,97), NaHCO₃ (226), CaCl₂.2H₂O (36,74), H₃BO₃ (1,0), FeCl₃.6H₂O (0,316), K₂HPO₄ (1960) ve KH₂PO₄ (1920) olarak hazırlanmıştır (Aslan ve Gurbuz 2011; Aslan ve Sözüdoğru 2017; Aslan ve Şimşek 2012).

2.2. Biyosorbent Hazırlanması

Biyolojik reaktörden alınan nitrifikasyon organizma çamuru, içeriğindeki organik, inorganik ve inert madde vd., kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla en az üç defa çeşme suyu ve daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Yaklaşık 60 °C’de, 48 saat süre ile içeriğindeki su, buhar banyosunda uçurulmuş ve etüvde 24 saat, 60 °C’de kurutma işlemi ile katı biyokütle elde edilmiştir (Aslan vd. 2018; Bermúdez vd. 2011; Güler ve Sarıoğlu 2013). Kuru biyokütle, havanda öğütülerek 250µm boyutlarında elekten geçirilmiş ve toz biyokütle, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Deneyel çalışmalar, 250 mL erlenlerde, 100 mL Cu²⁺ çözeltisi ile 0,1 g KANO kullanılarak 125 dev/dak karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyel çalışmalarda uygulanacak başlangıç Cu²⁺ derişimi 50 mg/L, ön deneyel çalışmalarda sonucu belirlenmiştir. Cu²⁺ biyosorpsiyon denge durumunda temas süresi belirlenmesinde sıcaklık 35°C’de sabit tutulmuştur. Biyosorpsiyon deneyel çalışmaları, pH deneyleri haricinde başlangıç doğal pH değerlerinde 4,95±0,1 gerçekleştirilmiştir.

Stok çözeltiler, 1 g/L derişiminde analitik saflıkta 3,929 g CuSO₄.5H₂O kullanılarak hazırlanmıştır. Başlangıç derişimlerine göre gerekli hacimlerde stok çözelti kullanılmıştır. Deneyel çalışmalarda, sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Gerhardt), 0–2880 dakika reaksiyon süresi aralığında, farklı işletme sıcaklığı ve başlangıç pH’larında sürdürülmüştür.

Ağır metal adsorpsiyonuna pH etkisi 2,0–5,0 aralığında, 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyel çalışmalarda çözelti pH’ı, 0,01 N H₂SO₄ veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Çalışmalarda, analitik saflıkta kimyasallar (Merck) kullanılmıştır.

2.4. Ölçüm Yöntemi

Su örnekleri, başlangıç çözeltisinden ve deney sonrası alınan örneklerin 10 dakika, 4000 dev/dak’da (NF800, NUVE) santrifüj edilmesi ile elde edilen üst sıvıdan alınmıştır.

Cu²⁺ ölçümleri başlangıç ve deney sonrası elde edilen örneklerde, spektroquant kit, Cu²⁺ (Merck 14785) ve NH₄-N (Merck 14752) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında Merck PHARO100 spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri, HANNA marka pH metre ile yapılmıştır. KOI derişimi belirlenmesinde standart metot (APHA, 1995) uygulanmıştır.

Biyosorpsiyon deneyleri en az üç kez tekrarlanarak ortalama değerler hesaplanarak grafikler oluşturulmuştur (standart sapma ≤5%). Kesikli deneylerde aynı zamanda şahit örnekler ile deneyel veriler karşılaştırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Temas Süresi etkisi

Nitrifikasyon organizması, Cu²⁺ metali biyosorpsiyon verimi (% E) ve kapasitesi (q_e) Eşitlik 2 ve 3 kullanılarak belirlenmiştir. Cu²⁺’nin organizmaya adsorplanma süresini belirlemek amacıyla deneyel çalışma 1–2880 dk süre aralığında örnekler alınmıştır.

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

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

Eşitlikte,

C₀: Çözeltideki başlangıç Cu²⁺ derişimi (mg/L)

C_e: Deney sonucunda çözeltideki Cu²⁺ derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi (L)

m: biyosorbent miktarı (g)

q_e: biyosorplanan Cu²⁺ miktarı (mg Cu²⁺/g KANO)

Denge durumunda temas süresi, 6 saat olarak belirlenmiştir (Şekil 1). Reaksiyonun başlaması ile Cu^{+2} 'nin hızla biyosorpsiyonu gerçekleşmektedir. 1. dk'da alınan örnekte % 48,4 Cu^{+2} biyosorpsiyonu elde edilirken, 120. dk'da verim % 90,4'e ulaşmıştır. Biyolojik kütlelerin aktif bölgelerinin açık olması ve çözeltideki yüksek derişimdeki Cu^{+2} 'nin kütle transfer sürüklenme kuvveti etkisi ile reaksiyonun başlangıcında biyosorpsiyon hızlanmaktadır. 1440 dk'nın sonunda ise yaklaşık olarak % 96 Cu^{+2} , organizmaya biyosorbe edilmiştir. q_e değeri 6 saat sonunda yaklaşık 45,6 mg Cu^{+2} /g KANO ve giderme verimi % 94,2 olarak belirlenmiştir. 6 saat temas süresinden daha uzun biyosorpsiyon sürelerinde, biyosorbentin aktif sorpsiyon bölgesinin azalması ve çözeltide kalıntı Cu^{+2} derişiminin azalması ile biyosorpsiyon oldukça yavaşlamaktadır. Biyosorbentin metal iyonu ile kısa süre teması sonucu biyosorpsiyonda temel mekanizmanın adsorpsiyon olduğu önerilmektedir (Göksungur vd. 2003). Biyokütleye, Cu^{+2} biyosorpsiyon deneysel çalışmaları, 20-360 dk. temas sürelerinde denge durumuna ulaştığını göstermektedir (Tablo 1). Adsorbent olarak kullanılan biyosorbentin yapısı ve çalışma koşulları temas süresinin değişmesine neden olmaktadır. Diğer deneysel çalışmalar Cu^{+2} için belirlenen 6 saat denge durumunda temas süresine göre tamamlanmıştır.

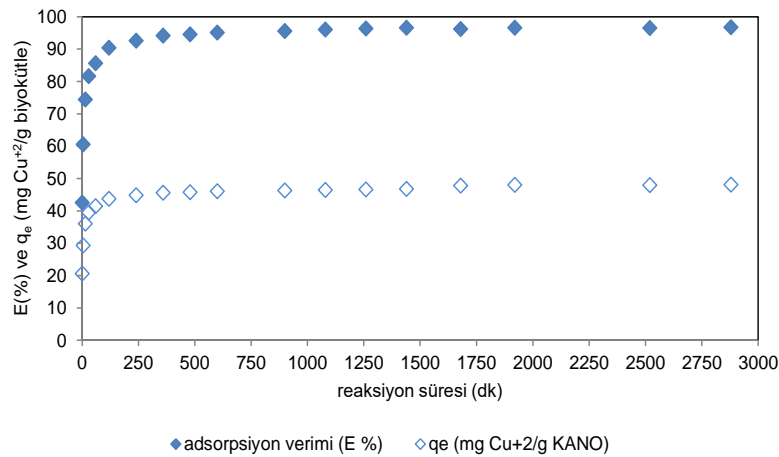
3.2. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonda önemli bir çevresel faktör olduğundan biyosorpsiyonda etkisini belirlemek amacıyla deneyler 20–55 °C arasında 5 °C farkla gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon konusunda yapılan deneysel çalışmalarda bazı organizmalara, Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesini sıcaklığın etkilediği, bazı türlerde ise önemli etkisi olmadığı belirlenmiştir (Aslan vd. 2007). Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla kısıtlı da olsa arttığı Şekil 2'de görülmektedir. En düşük sıcaklık 20 °C'de q_e değeri 44 mg Cu^{+2} /g KANO olarak hesaplanmıştır. En yüksek sıcaklık olan 55 °C'de 50,7 mg Cu^{+2} /g KANO olarak belirlenmiştir. Giderme verimleri de sıcaklığın 20°C'den 55°C'ye yükselmesiyle % 89,1'den % 96,6'ya yükselmektedir. Sıcaklık etkisinin atık biyokütleye Cu^{+2} biyosorpsiyonunda sınırlı olduğu belirtilmektedir (Aslan vd. 2016). Aslan ve Topcu (2015) ise sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye yükselmesi ile nitrifikasyon organizmasına Cu^{+2} sorpsiyon veriminin yaklaşık olarak %7 artış olduğunu bildirmektedir. Toz kuru atık aktif çamura ise 55 °C sıcaklıkta Cu^{+2} biyosorpsiyon verimi yaklaşık olarak %81 olarak açıklanmaktadır (Aslan vd. 2018). Zhou vd. (2016), 60 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda, biyokütle hücre dış yapısının bozulması nedeniyle sorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmektedir.

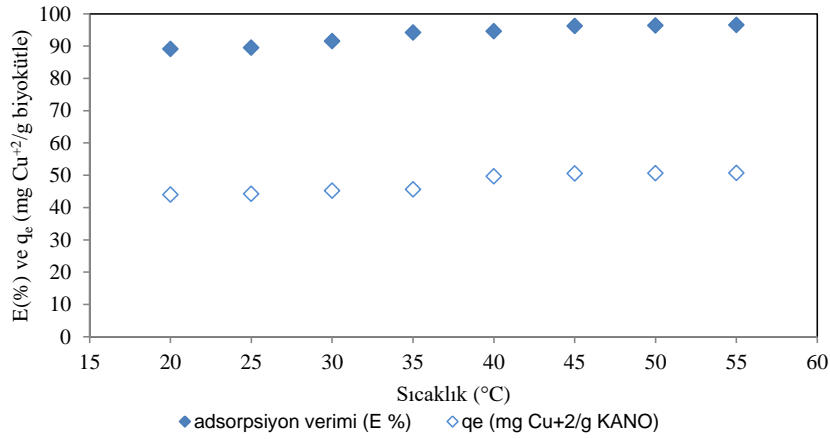
Sıcaklık artışı ile organik madde salınımının gerçekleşmesi sonucu biyolojik kütle açıklıklarının ve biyokütle yapısında ağır metal bağlanma yüzeylerinin arttığı tahmin edilmektedir (Demirbaş vd. 2009). Biyokütlenin sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması, Cu^{+2} adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile adsorbat ile adsorbent arasında temas etkinliğini arttırdığını göstermektedir (Aslan vd. 2018).

Atıksuların biyolojik arıtımında aktif biyokütle genel formülü, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 1). Nitrifikasyon organizma yapısında formülde görüldüğü gibi karbon ve azot bulunmaktadır. Ortam pH'ı ve sıcaklığına (Aslan vd. 2016; Aslan ve Topcu 2015) ve ayrıca ağır metal baskısına (Wei vd. 2017) bağlı olarak biyolojik kütlelerden reaksiyon süresince ortama madde salınmaktadır (organik madde, $\text{NH}_4\text{-N}$, Ca^{+2} ve Mg^{+2}) (Moreira vd. 2019).

Sıcaklık artışıyla KOI ve $\text{NH}_4\text{-N}$ salınımı artmıştır ve çalışılan en yüksek sıcaklık 55 °C'de en yüksek salınım, 44,8 mg KOI/L ve 0,66 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L olarak belirlenmiştir.



Şekil 1: Temas süresinin Cu^{+2} giderme verimine ve q_e 'ye etkisi

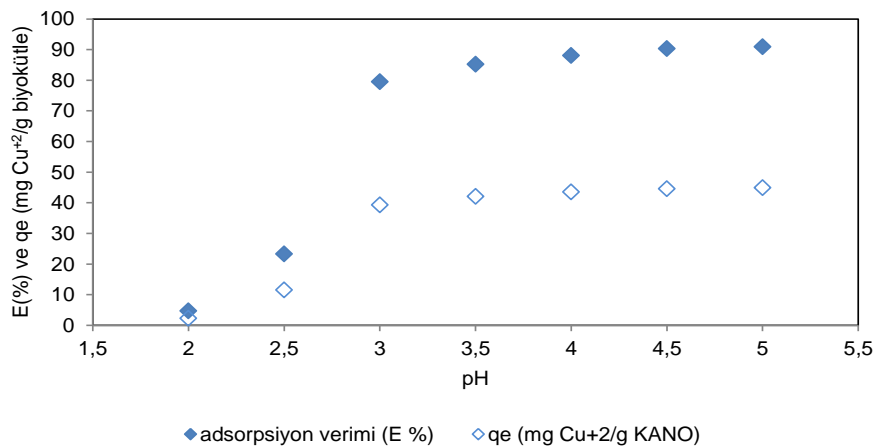
Şekil 2: Sıcaklık değişiminin Cu^{+2} biyosorpsiyonuna etkisi

3.3. pH etkisi

Çözelti pH'ı, sorbentin yüzey yükünü, adsorbata iyonizasyon derecesini ve formunu etkilediğinden (Chassary vd. 2004; Guzman vd. 2003; Pamukoğlu ve Kargı 2006), adsorpsiyon derecesi ve hızında en önemli etkenlerden birisidir (Rocha vd. 2009). Çözelti pH'ı, metalin çözünmesini ve karboksil, fosfat ve amino grupları gibi hücre duvarı ve EPS'nin fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesini etkilemektedir. Karboksil ve fosfat grupları, hücre duvarı ve EPS'nin katyonları yakalamasını sağlayan negatif yükleri taşımaktadır. EPS'nin organizma tarafından üretilmesi, metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında etkin olmaktadır (Ozdemir vd. 2003).

İsoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde, hücre duvarı bileşikleri üzerinde net negatif yük bulunmaktadır ve karboksil, fosfat ve aminoasit grupları gibi ligantların iyonik dereceleri, metal katyonları ile reaksiyonu teşvik edecektir. pH düşürüldüğünde, buna rağmen hücre üzerindeki genel yüzey yükü, pozitif yüklü metal katyonların yaklaşmasını engelleyen pozitif yüklü olacaktır. Protonlar, metal iyonları ile ligandlar için birleşmesi sonucu metal iyonlarının hücre ile etkileşimlerini azaltabilir (Göksungur vd. 2003).

Cu^{+2} iyonları, yüksek pH'larda çökelti formuna geçmektedir (Göksungur vd. 2003; Kovacevic vd. 2000; Polat ve Aslan 2014). Bu nedenle, Cu^{+2} çözeltisi başlangıç pH'ı 5,5'den daha düşük seviyeler olan pH 2,0 ve 5,0 aralığında deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışma sonunda ünitelerde pH ölçülmüş ve başlangıç pH değerlerine göre çözelti pH seviyeleri yükselmesine rağmen Cu^{+2} 'nin çökelti formlarının oluştuğu kabul edilen 6,0 değerinden daha düşük pH seviyeleri (< 5,3) belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin 2,0'dan 5,0'a kadar yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Başlangıç pH değeri 2,0'da Cu^{+2} giderim verimi % 4,7 olarak belirlenmiş, 5,0'a çıkarıldığında ise verim % 90,9'a yükselmiştir. Adsorpsiyon giderim kapasitesi ise 2,3 mg Cu^{+2} /g KANO'dan 44,9 mg Cu^{+2} /g KANO'ya artmıştır (Şekil 3).

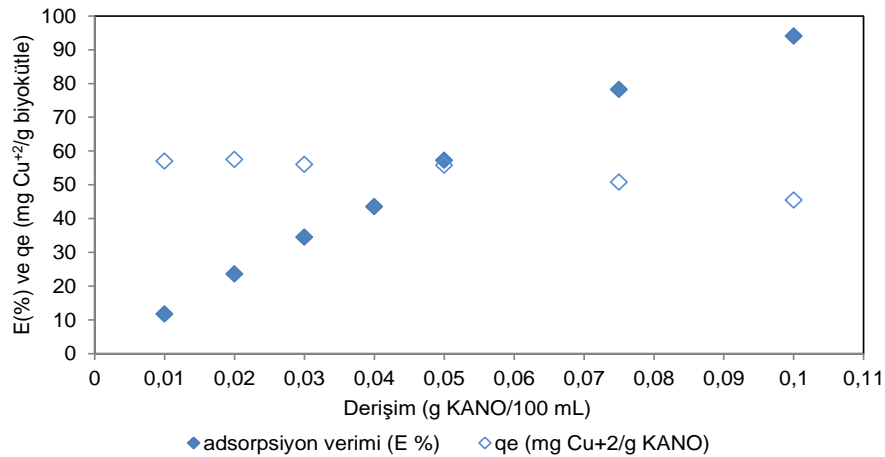
Şekil 3: Cu^{+2} biyosorpsiyonuna pH etkisi

Aslan ve Topcu (2015), pH 5.0 için nitrifikasyon organizmasına Cu^{+2} adsorpsiyon kapasitesini farklı çalışma koşulları için 37,8 mg/g olarak belirlemiştir. Aslan vd. (2018), toz aktif çamura Cu^{+2} biyosorpsiyonunun düşük pH (2,0-3,0) değerleri arasında hızla artmakta olduğunu ancak 3,0 – 6,0 pH aralığında adsorpsiyon artış hızının azaldığını belirtmektedir. Biyolojik kütlede Cu^{+2} biyosorpsiyonu, asidik pH koşullarında en yüksek olarak belirtilirken (Aksu ve Acikel 1999; Göksungur vd. 2003; Kumar vd. 2006; Kuyucak ve Volesky 1989; Ozdemir vd. 2003; Sag ve Kutsal 1996; Zouboulis vd. 1999), nötral koşullarda da en yüksek giderme veriminin belirlendiği laboratuvar çalışmaları bulunmaktadır (Al-Homaidan vd. 2014). Düşük pH koşullarında metalin biyokütlede biyosorpsiyonu temel olarak iyonik çekim olduğunu göstermektedir (Ozdemir vd. 2003). Cu^{+2} iyonlarının farklı pH'larda biyokütlede biyosorpsiyonu, deneylerde kullanılan biyokütle yapı farklılığından kaynaklanmaktadır. Organik madde miktarı KOİ olarak belirlenerek en yüksek derişim, pH 5,0 için 33,6 mg KOİ/L, $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi ise çalışılan en düşük pH 2,0'da yaklaşık olarak 0,55 mg/L olarak tespit edilmiştir.

3.4. Adsorbent Dozajı Etkisi

Adsorbent dozu, işletim koşullarında adsorbentin belirlenen derişimi için adsorbentin kapasitesinin tespit edilmesinde önemli bir parametredir (Azouaou vd. 2010). Sorbent dozunun değişimi, reaktif grupların sayısının ve çözeltiyle temas halindeki yüzeyin artmasına katkıda bulunarak, film difüzyonuna direnci etkileyebilir (Bermúdez vd. 2011). KANO dozunun Cu^{+2} adsorpsiyonunda etkisi 0,01–0,1 g arasında yapılan deneysel çalışma sonuçları Şekil 4'de sunulmuştur. Cu^{+2} giderme verimi, biyosorbent miktarının artmasıyla artarken biyosorpsiyon giderme kapasitesi azalmaktadır. Çalışmalarda en düşük biyokütle derişimi 0,01g için q_e , 57 mg Cu^{+2}/g KANO olarak gerçekleşirken, 0,1 g biyokütle için 45,5 mg Cu^{+2}/g KANO olarak belirlenmiştir. Giderme verimi, KANO derişiminin yükselmesiyle % 11,7'den % 97,2'ye artmaktadır. Sabit başlangıç kirletici derişiminde, artan adsorbent miktarı daha fazla yüzey alanı sağladığı için su ortamından daha fazla kirletici adsorbent tarafından tutulmaktadır (Bermúdez vd. 2011; Jianlong vd. 2000; Pamukoglu ve Kargı 2006; Pehlivan vd. 2009).

Adsorbent dozunun çözeltide artırılması, çözeltide Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanı sağlamakta ve Cu^{+2} 'nin sorpsiyon bölgelerine aktarımını (penetrasyon) kolaylaştırmaktadır (Azouaou vd. 2010).

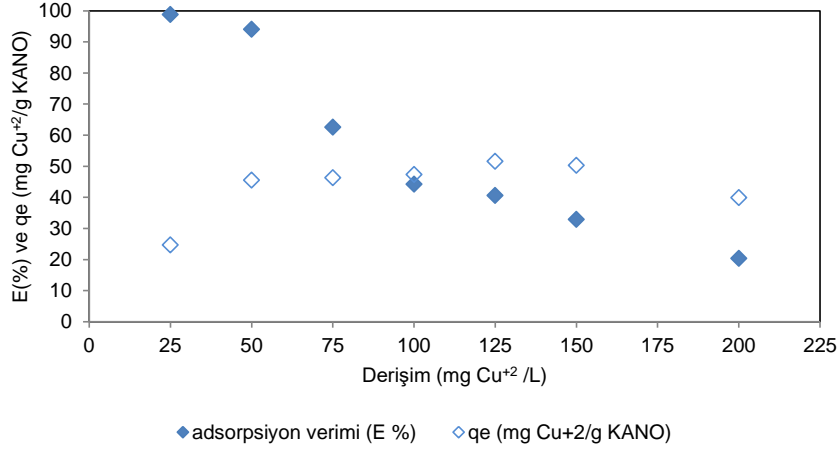


Şekil 4: Cu^{+2} biyosorpsiyonuna KANO dozu etkisi

3.5. Cu^{+2} Derişimi Etkisi

Cu^{+2} derişimi etkisi, 25–200 mg/L aralığında çalışılmıştır. Deneysel çalışmada q_e değeri zamanla artış gösterirken doygunluk sınırına yaklaştıkça q_e değeri düşmeye başlamıştır (Şekil 5). Verim ise başlangıç metal derişiminin artmasıyla azalmaktadır. Çalışmalarda en düşük metal derişimi olan 25 mg Cu^{+2}/L için q_e , 24,7 mg Cu^{+2}/g KANO olarak gerçekleşirken, en yüksek derişim olan 200 mg Cu^{+2}/L için 39,9 mg Cu^{+2}/g KANO olarak belirlenmiştir. Giderme verimi derişimin yükselmesiyle % 98,8'den % 20,4'e azalmaktadır.

Sabit başlangıç KANO miktarına karşı Cu^{+2} derişiminin çözeltide artırılması, adsorbentin yararlanılabilir aktif bölgesinin ortamdaki Cu^{+2} derişimine oranının azalması sonucu gerçekleşmektedir (Azouaou vd. 2010; Ghasemi vd. 2012). Buna rağmen q_e değeri yüksek Cu^{+2} derişimlerinde artmaktadır. Metal iyonlarının daha yüksek derişimlerinde kütle transferinin daha yüksek sürüklenme kuvveti, adsorbentin yükleme kapasitesini arttırmaktadır. Sonuç olarak çözelti metal iyon derişimi yükseldiğinde, birim adsorbent yüzey alanında daha fazla metal iyonu bulunabildiğinden yüzey adsorpsiyonu artmaktadır (Ghasemi vd. 2012).

Şekil 5: Biyosorpsiyona çözelti Cu^{+2} derişimi etkisi

Laboratuvar çalışmaları, atık biyolojik çamur ve organizmaların adsorbent olarak su arıtımında Cu^{+2} 'nin uygulanabileceğini göstermektedir (Tablo 1). Tablo 1'den görüldüğü gibi atık biyokütlede Cu^{+2} metal biyosorpsiyon kapasitesi ve Cu^{+2} giderme verimi değişmektedir. Atıksu niteliğine, çevresel ve işletme koşullarına (sıcaklık, pH, katı alıkonma süresi gibi) bağlı olarak atıksu arıtma tesislerinde büyütülen organizma türü farklı element oranlarında olduğundan, biyokütle yapısı farklılık göstermektedir. Hücre yapısal farklılığı, ağır metal biyosorpsiyonunun değişmesinde önemli etkenlerden biri olmaktadır.

Tablo 1: Kuru atık biyolojik çamura Cu^{+2} biyosorpsiyon çalışmaları

Atık Biyolojik katı madde	Cu^{+2} giderme verimi (% E)	q_{max} (mg Cu^{+2} /g biyolojik kuru katı madde)	Temas süresi (dk)	Kaynak
Kostikle Muamele Edilmiş Atık Ekmek Mayası		181,8	180	(Göksungur vd. 2003)
Toz atık aktif çamur		156	180	(Pamukoğlu ve Kargı 2006)
Yeşil alg <i>Spirogyra</i>	81	133,3	120	(Gupta vd. 2006)
Kuru aktif çamur	60	62,50	180	(Benaïssa ve Elouchdi 2011)
Biyolojik nitrifikasyon organizması	94.2	45,6	360	Bu çalışma
Aktif çamur		44	300	(Ong vd. 2010)
<i>Ochrobactrum anthropi</i>		32,6		(Ozdemir vd. 2003)
Yeşil alg (<i>Ulva fasciata sp.</i>)	95	26,88	20	(Kumar vd. 2006)
Mantar (<i>fungus Phanerochaete chrysosporium</i>)		26,55	360	(Say vd. 2001)
Kuru aktif çamur		20	300	(Ong vd. 2010)
Evsel nitelikli biyolojik çamur	75	18,9	60	(Aslan vd. 2018)
Aktif çamur		7,94		(Muraleedharan vd. 1995)
Kuru maya biyokütle (<i>Saccharomyces</i>)	43,08	2,59		(Cojocarü vd. 2009)

3.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetikler

Adsorpsiyon sürecinde, çözelti içeriğindeki uzaklaştırılması hedeflenen kirleticinin (ağır metal, organik madde, vd.) belirli miktardaki adsorbent ile teması sonucu, çözeltideki adsorbat ile adsorbent üzerindeki derişim, dengeye gelene kadar azalır. Adsorblama dengesi kurulduktan sonra, adsorbatın çözelti fazındaki derişimi sabit olarak kabul edilir.

Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözültide kalan adsorbat derişimine karşı, birim adsorbente adsorbe edilen madde miktarı grafiğe çizilerek adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanan fonksiyon elde edilir (Crittenden vd. 2005). Su fazı ve adsorbent yüzey arasında Cu^{+2} dağılımını değerlendirmek amacıyla adsorpsiyon izoterm deneyleri yapılmış ve izoterm ve kinetik katsayıların belirlenmesinde Tablo 2’de sunulan eşitlikler kullanılmıştır.

KANO tarafından Cu^{+2} alımını değerlendirebilmek için izoterm modelleri farklı başlangıç KANO ve Cu^{+2} derişimlerine göre belirlenen deneysel sonuçlara uygulanmıştır. Deney verilerine göre çizilen grafiklerden model katsayıları q_e (biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g), β (ortalama serbest enerji, mol^2/j^2), E (biyosorpsiyon enerjisi), K_L (Langmuir sabiti, L/mg) ve K_F (Freundlich sabiti, L/mg), q_{max} (maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g), b_T ve A_T (Temkin parametresi, L/mg) hesaplanmıştır. Modellerde, universal gaz sabiti, R (8.314 joule.mol/K) ve sıcaklık T (K) olarak alınmıştır. İzoterm denklemlerinden hesaplanan katsayılar Tablo 3’de sunulmaktadır.

Tablo 3’den görüldüğü gibi yapılan deneysel çalışma koşullarında, KANO ve başlangıç Cu^{+2} derişimine bağlı olarak Cu^{+2} için en uygun Langmuir izoterm modeli olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterm sabitlerinden olan R_L parametresine göre, $0 < R_L < 1$ göstergesi Langmuir’e uygunluğu göstermektedir. Freundlich izoterm sabitlerinden olan $1/n$ değerinin ise < 1 olması, Langmuir izotermine göstergesidir. İki farklı koşulda uygulanan deneyler sonucunda en yüksek korelasyon katsayısı ($> \% 97$) Langmuir modeli ile elde edilmiştir. $35\text{ }^\circ\text{C}$ ’de deneysel olarak tek tabakalı için maksimum kapasite $45,6\text{ mg/g}$ KANO olarak belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir model eşitliğine göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değeri, deneysel olarak belirlenen değere yakındır. Model, Cu^{+2} ’nin KANO biyosorbentine tek tabaka olarak adsorbe olduğunu önermektedir. KANO üzerine Cu^{+2} ’nin biyosorpsiyonu dengeye ulaşmaya kadar Cu^{+2} ’nin derişimi arttırıldıkça yükselmektedir. Derişimin daha da yükseltilmesi, adsorbent yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin kaplanması nedeni ile Cu^{+2} ’nin giderme verimi, başlangıç derişiminden bağımsız olmaktadır (Slijivic vd. 2009). Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması, elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Eşitlik ile hesaplanan R_L değerleri (0,018–0,0857), Cu^{+2} ’nin KANO’ya biyosorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izoterm varsayımında kirletici, adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde sıralanmakta ve tabakanın hareket etmediği kabul edilmektedir. Bu, tabaka üzerindeki tüm bağlayıcı bölgelerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu ve adsorbent yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Adsorpsiyon karakteristiği hakkında fikir veren D–R izotermine hesaplanan adsorpsiyon enerjisi, E (kJ/mol) $< 8\text{ kJ/mol}$, fiziksel adsorpsiyonu, $E = 8\text{--}16\text{ kJ/mol}$ arasında ise iyon değişimi veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir (Kalavathy and Miranda 2010). KANO ile Cu^{+2} biyosorpsiyonunda E değeri $2,7\text{ kJ/mol}$ ve 10 kJ/mol , adsorpsiyonda fiziksel, iyon değişimi/kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermesine rağmen bu çalışmada grafikten elde edilen denklem, deney koşullarında güvenilir olarak değerlendirilmemektedir.

Biyokütleyle Cu^{+2} biyosorpsiyonunda yapılan deneysel çalışmalarda da Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu belirtilmektedir (Benaissa ve Elouchdi 2005; Cojocar vd. 2009; Göksungur vd. 2003; Gupta vd. 2006; Kumar vd. 2006; Moreira vd. 2019; Ozdemir vd. 2003).

3.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

Çözültiden uzaklaştırılmak istenen kirleticinin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında etkin mekanizmaları belirlemek amacıyla kinetik modeller uygulanmaktadır. Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreçtir. Çözültiden kirleticinin uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon hızının bilinmesi hem tasarım ve hem de adsorbentin kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi açısından önemlidir. Çözültiden sıvı filme veya adsorbenti çevreleyen sınır tabakaya doğru metal iyonu hareketi ihmal edildiğinde, adsorpsiyon işleminde yer alacak basamaklar, dış difüzyon, iç difüzyon ve adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler tarafından iyonların tutulması olarak belirtilmektedir. Son basamak denge reaksiyonu olarak kabul edilir ve hızlı olduğu için ihmal edilir. Toplam adsorpsiyon hızı, en yavaş basamak tarafından kontrol edilir (Dede 2018). Adsorpsiyon hızını tanımlama da reaksiyon hız modelleri uygulanmaktadır.

Cu^{+2} ’nin biyokütleyle adsorpsiyon çalışması, farklı sıcaklık (25, 35 ve 45 $^\circ\text{C}$) ve pH’larda (2, 3, 4 ve 5) gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre elde edilen eşitlikler ve kinetik katsayılar Tablo 4–7’de gösterilmiştir. Çalışma koşullarında, R^2 değerine göre ve q_e değerinin, hesaplanan q_{hes} değerine çok yakın olduğundan kinetiğin, yalancı II. dereceden hız eşitliği modeline uygunluğu belirlenmiştir. Yalancı II. derece kinetik modele göre hız kontrol basamağı, boşluk kuvvetleri boyunca adsorbat–adsorbent arasındaki elektronların paylaşımını ya da yer değişimini içeren kimyasal adsorpsiyondur. Laboratuvar çalışmalarında da biyokütleyle Cu^{+2} biyosorpsiyonunda kinetiğin yalancı II. dereceden hız eşitliği modeline uygunluğu belirlenmiştir (Benaissa ve Elouchdi 2005; Moreira vd. 2019).

Tablo2: İzoterm ve Kinetik katsayı belirlenmesinde uygulanan formüller (Aslan vd. 2015)

Eşitlik modelleri	
Langmuir	$q_e (mg/g) = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = 1/(1 + K_L \times C_0)$
Freundlich	$q_e (mg/g) = K_{Fi} C_e^{1/n}$
Temkin	$q_e (mg/g) = B \ln A_T + B \ln C_e$
D-R	$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$
Kinetik modeller	
Yalancı I. Derece Reaksiyon	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Yalancı II. Derece Reaksiyon	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $h = k_2 \times q_e^2$
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$
Elovich modeli	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$

Tablo 3: Adsorbent dozu ve Cu^{+2} derişimlerine göre izoterm sabitleri

İzoterm	Biyokütle	Cu Derişim
Freundlich	$R^2=0,7636$ $n= 0,085$ $K_F=1,15 \times 10^{-19}$	$R^2=0,597$ $n= 0,14394$ $K_F=10 \times 10^{-10}$
Langmuir	$R^2=0,9975$ $q_m=56,5$ $K_L= 1,093$ $R_L= 0,018$	$R^2=0,976$ $q_m=42,0$ $K_L= 0,21904$ $R_L=0,0857$
Temkin	$R^2=0,7477$ $A_T=5,93 \times 10^{-18}$ $B_T= 0,2302$ $b= 11123,86$	$R^2=0,566$ $A_T=1,106 \times 10^{-12}$ $B_T=0,302$ $b=13693,647$
D-R	$R^2=0,8277$ $q_0=69,04$ $\beta=-0,0366$ $E=3,696$	$R^2=0,895$ $q_0=7655,966$ $\beta= -0,005$ $E=10$

Tablo 4: Cu^{+2} için farklı sıcaklıklarda kinetik eşitlik denklemleri

Kinetik	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Yalancı I. Derece Reaksiyon	$y = -0,00011x + 1,57664$ $R^2 = 0,56982$	$y = -0,00011x + 1,60062$ $R^2 = 0,57931$	$y = -0,00011x + 1,63414$ $R^2 = 0,54233$
Yalancı II. Derece Reaksiyon	$y = 0,111x + 0,482$ $R^2 = 0,999$	$y = 0,106x + 0,538$ $R^2 = 0,999$	$y = 0,098x + 0,399$ $R^2 = 0,999$
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$y = 0,217x + 5,579$ $R^2 = 0,774$	$y = 0,227x + 5,784$ $R^2 = 0,774$	$y = 0,244x + 6,414$ $R^2 = 0,747$
Elovich modeli	$y = 0,784x + 4,601$ $R^2 = 0,982$	$y = 0,820x + 4,762$ $R^2 = 0,981$	$y = 0,895x + 5,270$ $R^2 = 0,973$

Tablo 5: Cu^{+2} 'nin biyokütle üzerine biosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik katsayıları

(°C)	q_e (mg/g)	Yalancı I. Derece Hız Eşitliği			Yalancı II. Derece Hız Eşitliği			Partikül İçi Difüzyon Modeli		Elovich Hız Eşitliği		
		k_1	q_e	R^2	k_1	q_e	R^2	k_{id}	R^2	α	β	R^2
25	8,84	$4,776 \times 10^{-5}$	37,670	0,569	0,0250	9,009	0,999	0,217	0,774	2,1311	1,2755	0,982
35	9,32	$4,776 \times 10^{-5}$	39,810	0,579	0,0208	9,433	0,999	0,227	0,774	2,2289	1,2195	0,981
45	10,10	$4,776 \times 10^{-5}$	43,052	0,542	0,0240	10,204	0,999	0,244	0,747	2,4328	1,1173	0,973

Tablo 6: Cu^{+2} için farklı pH'larda kinetik eşitlik denklemleri

Kinetik	pH			
	2	3	4	5
Yalancı I. Derece Reaksiyon	$y = -0,001x + 0,686$ $R^2 = 0,832$	$y = -0,005x + 1,079$ $R^2 = 0,871$	$y = -0,007x + 1,114$ $R^2 = 0,919$	$y = -0,006x + 1,125$ $R^2 = 0,926$
Yalancı II. Derece Reaksiyon	$y = 0,125x + 21,96$ $R^2 = 0,934$	$y = 0,024x + 0,115$ $R^2 = 0,999$	$y = 0,021x + 0,073$ $R^2 = 0,999$	$y = 0,021x + 0,078$ $R^2 = 0,999$
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$y = 0,253x + 0,339$ $R^2 = 0,828$	$y = 1,028x + 24,63$ $R^2 = 0,738$	$y = 1,116x + 30,49$ $R^2 = 0,736$	$y = 1,120x + 30,39$ $R^2 = 0,739$
Elovich modeli	$y = 0,695x + 0,004$ $R^2 = 0,609$	$y = 3,770x + 19,79$ $R^2 = 0,965$	$y = 4,090x + 25,24$ $R^2 = 0,962$	$y = 4,096x + 25,15$ $R^2 = 0,963$

Tablo 7: Farklı pH'larda adsorpsiyon kinetik katsayıları

pH	q_e (mg/g)	Yalancı I. Dereceden Hız Eşitliği			Yalancı II. Dereceden Hız Eşitliği			Partikül İçi Difüzyon Modeli		Elovich Hız Eşitliği		
		k_1	q_e	R^2	k_1	q_e	R^2	k_{id}	R^2	α	β	R^2
2	5,8	$2,3 \times 10^{-3}$	4,8528	0,83	$7,115 \times 10^{-4}$	8,00	0,93	0,253	0,83	1,8892	1,4388	0,609
3	40,42	0,0115	11,995	0,87	$5,008 \times 10^{-3}$	41,7	0,99	1,028	0,74	10,249	0,2652	0,965
4	47,04	0,0161	13,002	0,92	$6,041 \times 10^{-3}$	47,6	0,99	1,116	0,74	11,122	0,2444	0,962
5	47,16	0,0138	13,335	0,93	$5,653 \times 10^{-3}$	47,6	0,99	1,120	0,74	11,136	0,2441	0,963

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinde oluşan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), adsorpsiyon ısısı olarak da bilinen adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak belirlenmiştir. ΔH° 'nin negatif olması, ısıveren (ekzotermik), pozitif olması ise ısısı alan (endotermik) bir süreç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonda, çözüldüden adsorbatın adsorbente birikimi ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi (spontane) için ΔH° ve ΔG° 'nin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Ata vd. 2012; Nolllet vd. 2003). ΔH° 'ın pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir (Ahmad vd. 2010; Donat vd. 2005). Diğer bir ifade ile adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, ΔH° ve ΔG° 'nin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Deney sonuçlarına göre oluşturulan grafiklerden elde edilen değerler, Tablo 8'de sunulmuştur. Cu^{+2} için ΔH° ve ΔG° değerleri negatif, ΔS° ise pozitif olarak belirlenmiştir. Cu^{+2} 'nin KANO'ya biyosorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu önermektedir. Serbest enerji değişiminin negatif değeri, biyosorpsiyon sürecinin kendiliğinden doğal olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte azalan ΔG° değeri, daha yüksek sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunu bir göstergesi olarak belirtilmektedir (Donat vd. 2005; Yeddou ve Bensmaili 2007).

Tablo 8: Cu^{+2} biosorpsiyonunun termodinamik parametreler

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)							
			293K	298K	303K	308K	313K	318K	323K	328K
Cu^{+2}	-32,4	0,127	-69,6	-70,3	-70,9	-71,5	-72,2	-72,8	-73,4	-74,1

4. Sonuçlar

Evsel ve bazı endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımı ile oluşan atık çamur, çökeltim havuzundan alınarak, maliyeti yüksek olan çamur arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Oluşan biyolojik atık çamurun bertarafı, en önemli çevresel sorunlardan birisi olarak değerlendirilmektedir. Atık biyokütlenin, düzenli depolama sahalarına gönderilmesi veya yakma tesislerinde bertarafı öncesi tekrar kullanılabilirliği ekonomik ve çevresel açıdan önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, yaklaşık olarak 5 yıl laboratuvarında geliştirilen nitrifikasyon organizmalarının, Cu^{+2} biyosorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Kesikli deneysel çalışmalarda, Cu^{+2} 'nin atık nitrifikasyon organizmasına adsorpsiyonunda denge durumundaki temas süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Denge süresinde % 96,8 Cu^{+2} giderme verimine ulaşılmıştır. Çözelti pH'ı ve sıcaklığının yükselmesi, Cu^{+2} 'nin organizmaya biyosorpsiyonunu ve organizmadan organik madde ile NH_4-N salınımını değiştirdiği tespit edilmiştir. Adsorbent dozajı ve başlangıç ağır metal derişimine bağlı olarak en uygun izoterm modeli Langmuir olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve pH seviyelerinde uygulanan deneysel çalışmalarda Cu^{+2} 'in yalancı II. dereceden hız eşitliği, en uygun kinetik hız olarak belirlenmiştir. Cu^{+2} , ΔG° değerinin sıcaklık artışıyla azalması, adsorplanabilirliğin iyi olduğu ve ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.

Atık biyolojik katılar endüstriyel atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında bir ön arıtım aşaması olarak uygulanabilir. Laboratuvar çalışmaları, ağır metallerin gideriminde biyokütlelerin kullanılabilirliğini göstermesine rağmen, atıksu içeriğinde tek bir ağır metal ve kirletici bulunmadığından, giderme verimi pratikte farklılık gösterecektir. Biyosorpsiyon sonrası atık maddelerin tekrar kullanımı pratik olmadığı düşünüldüğünden doğrudan çöp deponi alanlarına gönderilmesi en uygun yöntem olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-539 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Abdelfattah I., Ismail A.A., Sayed F.A., Almedolab A., Aboelghait K.M., (2016), *Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent*, Environmental Nanotechnology Monitoring and Management, 6(2016), 176-183.
- Ahmad R., Kumar R., Haseeb S., (2010), *Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity*, Arabian Journal of Chemistry, 5(3), 353-359.
- Aksoy Ö., (2012), *Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin ve bakır metalinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorplayıcı olarak nar posasının değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Aksu, Z., Acikel, U.A., (1999), *Single-staged bioseparation process for simultaneous removal of copper (II) and chromium (VI) by using C. vulgaris*, Process Biochemistry, 34(6-7), 589-599.
- Aksu Z., Donmez G., (2001), *Comparison of copper (II) biosorptive properties of live and treated Candida sp.*, Journal of Environmental Science and Health A, 36(3), 367-381.
- Al-Homaidan A.A., Al-Houri H.J., Al-Hazzani A.A., Elgaaly, G., Moubayed N. M.S., (2014), *Biosorption of copper ions from aqueous solutions by Spirulina platensis biomass*, Arabian Journal of Chemistry, 7(1), 57-62.
- Al-Qodah Z., (2006), *Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge*, Desalination, 196(1-3), 164-176.
- APHA, AWWA, WPCF, (1995), *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 19th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli, A.N., (2007), *Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes*, Journal of Engineering and Natural, Sciences, Sigma, 25(2), 209-222.
- Aslan S., Gurbuz B., (2011), *Influence of operational parameters and low nickel concentrations on partial nitrification in a submerged biofilter*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 165(7-8), 1543-1555.
- Aslan S., Simsek E., (2012), *Influence of salinity on partial nitrification in a submerged biofilter*, Bioresource Technology, 118(2012), 24-29.
- Aslan S., Topcu U.S., (2015), *Adsorption of nickel and copper from water by waste nitrification organisms*, ISITES2015-3rd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, pp: 1955-1963, Valencia, Spain.
- Aslan S., Polat A., Topcu U.S., (2015), *Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of Ni^{2+} from aqueous solution using waste eggshell*, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 23(3), 221-229.
- Aslan S., Yıldız S., Ozturk M., (2016), *Sorption of heavy metals on biosludge*, European Scientific Journal, Special Edition, April, 118-123.
- Aslan S., Sozudogru O., (2017), *Individual and combined effects of nickel and copper on nitrification organisms*, Ecological Engineering, 99(2017), 126-133.
- Aslan S., Yıldız S., Ozturk M., (2018), *Biosorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions using waste dreid activated sludge Biomass*, Polish Journal of Chemical Technology, 20(3), 20-28.
- Ata A., Nalcaci O.O., Ovez B., (2012), *Macro algae Gracilaria verrucosa as a biosorbent: A study of sorption mechanisms*, Algal Research, 1(2), 194-204.

- Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H., (2010), *Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*, Journal of Hazardous Materials, 184(1), 126-134.
- Benaiïssa H., Elouchdi M.A., (2011), *Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge*, Journal of Hazardous Materials, 194, 69-78.
- Bermúdez Y.G., Rico I.L.R., Bermúdez O.G., Guibal E., (2011), *Nickel biosorption using Gracilaria caudata and Sargassum muticum*, Chemical Engineering Journal, 166(1), 122-131.
- Chassary P., Vincent T., Guibal E., (2004), *Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use*, Reactive Functional Polymers, 60(2004), 137-149.
- Chojnacka K., (2005), *Biosorption of Cr (III) ions by eggshells*, Journal of Hazardous Materials, 121(1-3), 167-173.
- Chowdhury Md. R.I., Mulligan C.N., (2011), *Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass*, Journal of Hazardous Materials, 190(1-3), 486-492.
- Çırık Y., Büyükkateş Y., Merdivan M., Ak. İ., Gökşan T., (2012), *Cu (II) ve Co (II) iyonlarının Spirulina Platensis (Cyanophyceae) ile biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, 5(1), 7-12.
- Cojocar C., Diaconu M., Cretescu I., Savi J., Vasi V., (2009), *Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass*, Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 335(1-3), 181-188.
- Comte S., Guibaud G., Baudu, M., (2008), *Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values*, Journal of Hazardous Materials, 151(1), 185-193.
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., (2005), *Water Treatment: Principles and Design*, 2nd Edition, John Wiley and Son, Inc., ss.1947.
- Dağdelen S., (2012), *Remazol Billant Blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (prina)adsorbent olarak kullanımının araştırılması*, Yüksek Lisan Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Dede Ö.T., (2018), *Atık suların metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(2), 232-242.
- Demirbaş A., (2008), *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*, Journal of Hazardous Materials, 157(2-3), 220-229.
- Demirbaş E., Dizge E., Sulak M.T., Kobya M., (2009), *Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon*, Chemical Engineering Journal, 148(2-3), 480-487.
- Donat R., Akdoğan A., Erdem E., Cetisli H., (2005), *Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions*, Journal of Colloid and Interface Science, 286(1), 43-52.
- Eynur S.Y., (2016), *XAD-7 reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fawzy M., Nasr M., Adel S., Nagy H., Helmi S., (2016), *Environmental approach and artificial intelligence for Ni (II) and Cd (II) biosorption from aqueous solution using Typha domingensis biomass*, Ecological Engineering, 95, 743-752.
- Ghasemi Z., Seif A., Ahmadi T.S., Zargar B., Rashidi F., Rouzbahani G. M., (2012), *Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Hg (II) by nano-TiO₂ from aqueous solution*, Advanced Powder Technology, 23(2), 148-156.
- Ghazy S., El-S. El-Asmy A.A.H, El-Nokrashy A.M., (2011), *Batch removal of nickel by eggshell as a low cost sorbent*, International Journal of Industrial Chemistry (IJIC), 2(4), 242-252.
- Göksungur Y., Üren S., Güvenç U., (2003), *Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass*, Turkish Journal of Biology, 27(2003), 23-29.
- Guibaud G., Comte S., Bordas F., Baudu M., (2005), *Metal removal from single and multimetallic equimolar systems by extracellular polymers extracted from activated sludge as evaluated by SMDE polarography*, Process Biochemistry, 40(2), 661-668.
- Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K., Jain N., (2006), *Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by Spirogyra species*, J Colloid Interface Science, 296(1), 59-63.
- Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Navarro R., Guibal E., (2003), *Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities*, International Journal of Biological Macromolecules, 33(1), 57-65.
- Güler U.A., (2010), *Farklı biyosorbentler üzerine Cu(II), Ni(II) ve metilen mavisi biyosorpsiyonunu kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi*, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Güler U.A., Sarıoğlu M., (2013), *Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylen blue by raw and pretreated Spirogyra sp.: Equilibrium and kinetic modeling*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(3), 369-377.
- Hammami A., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A., (2007), *Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics*, Journal of Environmental Management, 84(4), 419-426.
- Huang L., Sun Y., Yang T., Li L., (2011), *Adsorption behavior of Ni (II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation*, Desalination, 268(1-3), 12-19.
- Jianlong W., Yi Q., Horan N., Stentiford E., (2000), *Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass*, Bioresource Technology, 75(2), 157-161.
- Kalavathy H.M., Miranda L.R., (2010), *Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal, 158(2), 188-199.
- Kalyani G., Rao B.G., Saradhi B.V., Kumar Y.P., (2009), *Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder*, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 4(1), 39-49.
- Karakagh R.M., Chorom M., Motomedi H., Kalkhajeh Y.K., Oustan S., (2012), *Biosorption of Cd and Ni by inactivated bacteria isolated from agricultural soil treated with sewage sludge*, Ecohydrology & Hydrobiology, 12(3), 191-198.
- Kızılkaya B., Tekinay A.A., Dilgin Y., (2010), *Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones*, Desalination, 264(1-2), 37-47.
- Kovacevic Z.F., Sipos L., Briski F., (2000), *Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of Aspergillus niger 405 from aqueous solutions*, Food Technology and Biotechnology, 38(3), 211-216.

- Krishnan K.A., Sreejalekshmi K.G., Baiju R.S., (2011), *Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith*, Bioresource Technology, 102(22),10239-10247.
- Kumar P.S., Kirthika K., (2009), *Equilibrium and kinetic study of adsorption on nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder*, Journal of Engineering Science and Technology, 4(4), 351-363.
- Kumar P.S., Ramalingam S., Kiruph S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S., (2011), *Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nutsShell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design*, Chemical Engineering Journal, 167(1), 122-131.
- Kumar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K., (2006), *Removal of copper from aqueous solution using Ulva fasciata sp.-A marine green alga*, Journal of Hazardous Materials, 137(1), 367-373.
- Kuyucak N., Volesky B., (1989), *Accumulation of cobalt by marine alga*, Biotechnology Bioengineering, 33(7), 809-814.
- Lee L.Y., Ong S.L., Ng H.Y., Hu J.Y., Koh Y.N., (2008), *Simultaneous ammonium–nitrogen and copper removal, and copper recovery using nitrifying biofilm from the Ultra–Compact Biofilm Reactor*, Bioresource Technology, 99(14), 6614-6620.
- Liao D., Zheng W., Li X., Yang O., Yue X., Guo L., Zeng G., (2010), *Removal of Lead (II) from Aqueous Solutions Using Carbonate Hydroxyapatite Extracted from Eggshell Waste*, Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 126-130.
- Liu D, Tao Y, Li K, Yu J., (2012), *Influence of the presence of three typical surfactants on the adsorption of nickel (II) to aerobic activated sludge*, Bioresource Technology, 126(2012), 56-63.
- Liu Y., Fang H.H.P., (2003), *Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 33(3), 237-273.
- Lokeshwari N., Joshi K., (2009), *Biosorption of heavy metal (Chromium) using biomass*, Global Journal of Environmental Research, 3(1), 29-35.
- Malkoç E., Nuhoglu Y., (2006), *Palamut meşesi (Quercus ithaburensis) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr (IV) biyosorpsiyonu*, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 31-45.
- Malkoç E., Nuhoglu Y., (2007), *Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste a corn of quercus ithaburensis*, Chemical Engineering and Processing, 46, 1020-1029.
- Malkoc E., Nuhoglu Y., (2009), *Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed–bed column*, Journal of Hazardous Materials, 135(1-3), 328-336.
- McKay G., (1995), *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, Chemical Rubber Company, Boca Raton, FL.
- Moreira V.R., Lebron Y.A.R., Freire S.J., Santos L.V.S., Palladino F., Jacob R.S., (2019), *Biosorption of copper ions from aqueous solution using Chlorella pyrenoidosa: Optimization, equilibrium and kinetics studies*, Microchemical Journal, 145(2019), 119-129.
- Muraleedharan T.R., Tyengar L., Venkobachar C., (1995), *Screening of tropical woodrotting mushrooms for copper biosorption*, Applied Environmental Microbiology, 61(9), 3507-3508.
- Ngh W.W., Endud C.S., Mayanar R., (2002), *Removal of copper (II) from aqueous solution onto chitosan and cross–linked chitosan beads*, Reactive and Functional Polymers, 50(2), 181-190.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der Meeren P., Verstraete W., (2003), *Removal of PCBs from wastewater using fly ash*, Chemosphere, 53(6), 655-665.
- Ong S.A., Toorisaka E., Hirata M, Hano T., (2010), *Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge*, ScienceAsia, 36(2010), 204-209.
- Ozdemir G., Ozturk T., Ceyhan N., Isler R., Cosar T., (2003), *Heavy metal biosorption by biomass of Ochrobactrum anthropi producing exopolysaccharide in activated sludge*, Bioresource Technology, 90(1), 71-74.
- Pagnanelli F., Mainelli S., Borneroni L., Dionisi D., Toro L., (2009), *Mechanisms of heavy–metal removal by activated sludge*, Chemosphere, 75(8), 1028-1034.
- Pamukoğlu M.Y., Kargı F., (2006), *Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge*, Process Biochemistry, 41(5), 1047-1054.
- Park H.J., Jeong S.W., Yang J.K., Kim B.G., Lee S.M., (2007), *Removal of heavy metals using waste eggshell*, Journal of Sciences, 19(12), 1436-1441.
- Pehlivan E., Ozkan A.M., Dinc S., Parlayıcı S., (2009), *Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder*, Journal of Hazardous Materials, 167(1-3), 1044-1049.
- Polat A., Aslan S., (2014), *Kinetic and isotherm study of copper adsorption from aqueous solution using waste eggshell*, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 22(2), 132-140.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., (2009), *Adsorption of copper (II), Nickel (II) and Lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust*, Journal of Hazardous Materials, 170(2-3), 969-977.
- Rao P.R., Bhargavi C., (2013), *Studies on biosorption of heavy metals using pretreated biomass of fungal species*, International Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 3(3), 171-180.
- Remenarova L., Pipiska M., Hornik M., Rozloznic M., Jozef A., Lesny J., (2012), *Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43(3), 433-443.
- Rittmann B.E., McCarty P.L., (2001), *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, International Edition, ss.754.
- Rocha C.G., Zaia D.A.M., da Silva Alfaya R.V., da Silva Alfaya A.A., (2009), *Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents*, Journal of Hazardous Materials, 166(1), 383-388.
- Sag Y., Kutsal T., (1996), *The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by R. arrhizus*, Process Biochemistry, 31(6), 561-72.
- Say R., Denizli A., Arica M.Y., (2001), *Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus Phanerochaete chrysosporium*, Bioresource Technology, 76(1), 67-70.
- Seco A., Marzal P., Gabaldon C., Ferrer J., (1997), *Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu–Ni, Cu–Cd and Cu–Zn systems*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 68(1), 23-30.

- Shah J., Jan M R., Haq A., Zeeshan M., (2012), *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for sorption of Ni (II) from aqueous solution using formaldehyde treated waste tea leaves*, Journal of Saudi Chemical Society, 19(3), 301-310.
- Silva A.F., Antunes S., Saunders A., Freitas F., Vieira A., Galinha C.F., Nielsen P.H., Crespo M.T.B., Carvalho G., (2016), *Impact of sludge retention time on the fine composition of the microbial community and extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor*, Applied Microbiol Biotechnology, 100(19), 8507-8521.
- Sljivic M., Smiciklas I., Plecas I., Mitric M., (2009), *The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu²⁺ ion*, Chemical Engineering Journal, 148, 80-88.
- Vilar V.J., Botelho C.M., Loureiro J.M., Boaventura R.A., (2008), *Biosorption of copper by marine algae Gelidium and algal composite material in a packed bed column*, Bioresource Technology, 99(13), 5830-5838.
- Wei D., Zhang K., Wang S., Sun B., Wu N., Xu W., Du B., Wei Q., (2017), *Characterization of dissolved organic matter released from activated sludge and aerobic granular sludge biosorption processes for heavy metal treatment via a fluorescence approach*, International Biodeterioration Biodegradation, 124(2017), 326-333.
- Yeddou N., Bensmaili A., (2007), *Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature*, Desalination, 206(1-3), 127-134.
- Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., (2000), *The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption removal of copper*, Journal of Hazardous Materials, 80(1-3), 33-42.
- Zhang Z.Q., Zhou Y., Zhang J., Xia S.Q., (2014), *Copper(II) adsorption by the extracellular polymeric substance extracted from waste activated sludge after short-time aerobic digestion*, Environmental Science Pollution Research International, 21(3), 2132-2140.
- Zhao X., Song L., Zhang Z., Wang R., Fu J., (2011), *Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni (II) and Cu (II) using experimental and DFT methods*, Journal of Molecular Structure, 986(1-3), 68-74.
- Zhou Y., Zhang Z., Zhang J., Xia S., (2016), *New insight into adsorption characteristics and mechanisms of the biosorbent from waste activated sludge for heavy metals*, Journal of Environmental Science, 45(2016), 248-256.
- Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z., Shi, J., (2006), *Kinetic study adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode*, Colloids and Surfaces, A. Physicochemical Engineering Aspects, 279(1-3), 238-246.
- Zouboulis A.I., Rousou E.G., Matis K.A., Hancock I.C., (1999), *Removal of toxic metals from aqueous mixtures, Part 1: Biosorption* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74(5), 429-36.
- Zouboulis A.I., Matis K.A., Loukidou M., Sebasta F., (2003), *Metal biosorption by PAN-immobilized fungal biomass in simulated wastewaters*, Colloids Surface A, 212, 185-195.