

Araştırma Makalesi - Research Article

Kuru Atık Nitrifikasyon Organizmasına Ni(II) İyonu Biyosorpsiyonu

Şükrü Aslan^{1*}, Uğur Savaş Topçu¹

Geliş / Received: 03/09/2019

Revize / Revised: 25/10/2019

Kabul / Accepted: 13/01/2019

ÖZ

Bu deneysel çalışmada, biyolojik reaktörden alınan kuru atık nitrifikasyon organizmasına (NO), Ni(II) biyosorpsiyonu, sıcaklık, pH, başlangıç Ni(II) ve biyosorbent derişimi'ne göre araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, Ni(II) gideriminde NO'ların başarılı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyosorpsiyon süreci, 3 saat temas süresi ve başlangıç pH'ı 7,0'de hızlı olarak gerçekleşmiştir. Çözelti sıcaklığının yükseltilmesi, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunu kısıtlı da olsa arttırmış ve 55°C'de en yüksek q_e (13,4 mg Ni(II)/g NO) değeri bulunmuştur. Langmuir model için en yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Sorpsiyon hızının belirlenmesinde kinetik modeller karşılaştırıldığında sistem en iyi, yalancı ikinci dereceden model ile tanımlanmaktadır. Termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° , biyosorpsiyon yapısını tahmin etmek amacıyla uygulanmıştır. Sonuçlar Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Çözelti sıcaklığı ve pH'ı biyokütleden organik madde ve NH_4^+-N madde salınımını etkilemektedir.

Anahtar Kelimeler- Atık Madde, Atıksu, Biyosorpsiyon, Ni(II), Nitrifikasyon Organizması

*1 Sorumlu yazar iletişim: saslan@cumhuriyet.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8735-8029>)

Çevre Mühendisliği, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas.

² İletişim: ugursavas@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3985-2425>)

Çevre Mühendisliği, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas.

Biosorption of Ni(II) Ions onto Dry Waste Nitrification Organisms

ABSTRACT

In this experimental study, Ni(II) biosorption onto the dry waste nitrification organisms (NO), which was drawn from the biological nitrification reactor, was investigated in the batch units with respect to the temperature, initial Ni(II) concentrations, pH, and biosorbent doses. Experimental results indicated that the NO could be successfully used to remove Ni(II) ions from the solution. Quick sorption process reached to equilibrium in about 3 hours with a maximum sorption at the pH of 7.0. With the increase of the solution temperature, limited increase of the Ni(II) biosorption onto NO was determined and the highest q_e value (13,4 mg Ni(II)/g NO) occurred at the temperature of 55°C. The highest correlation coefficients were obtained using the Langmuir model. A comparison of the kinetic models on the sorption rate demonstrated that the system was best described by the pseudo second-order kinetic model. The thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° , and ΔS° were determined in order to predict the nature of biosorption. The results confirmed that the adsorption reaction of Ni(II) onto the NO was thought to be exothermic. The temperature and pH of the solution affected the release organic matter and $\text{NH}_4\text{-N}$ from the biomass.

Keywords- Biosorption, Ni(II), Nitrification Organisms, Waste Materials, Wastewater

I. GİRİŞ

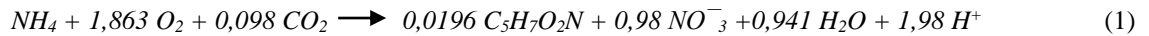
Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan biyolojik süreçler ile çok farklı mikroorganizma grubunu içeren arıtım ve bertaraf maliyeti yüksek, atık çamur oluşmaktadır. Günümüzde, atık çamurun su içeriğinin azaltılması ve uygun bertaraf yöntemlerinin belirlenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB), ülkemizde arıtma tesislerinde oluşan toplam atık çamur miktar ve özelliklerini içeren kapsamlı bir envanter bulunmadığını açıklamaktadır. TÜİK, 2016 verilerine göre ülkemizde evsel nitelikli atıksuların % 85,7' si arıtılmaktadır. Türkiye 2018 nüfusu (82.003.882 kişi) ve 60 g katı madde/kişi.gün [1] çamur oluştuğu kabulüne göre evsel/kentsel kaynaklı atıksuların arıtılması ile atık çamur miktarının yaklaşık 230,5 ton/gün olabileceği hesaplanabilir.

Atıksu içeriğinde Ni(II), 3,40–900 mg/L derişimlerinde bulunabilmekte [2] ve farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılması ile üretim sonunda oluşan arıtılmamış atıksuların alıcı su ortamlarına deşarjı, ciddi çevre sorunlarına neden olabilmektedir [3]. Ni(II) düşük derişimlerde organizmalar için yararlı olmasına ve büyüme teşvik etmesine rağmen [4], yüksek derişimlerde sağlık sorunlarına neden olmaktadır [5-9].

Atıksulardan ağır metal gideriminde farklı arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Ancak bazı yöntemlerin gerekli su deşarj sınır değerlerini sağlayamaması, ekonomik olmaması ve giderim sonrası arıtma tesislerinde oluşan atık kimyasal çamurun uzaklaştırılması sorun olduğundan [10-14], biyosorpsiyon deneysel çalışmaları sürdürülmektedir [15-16]. Düşük kirletici içeren suların arıtımında adsorpsiyon, en uygun arıtma yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon ile kirletici, su ortamından uzaklaştırılmakta ve daha derişik bir kirletici elde edilmektedir. Ağır metallerin derişik bir çözeltide toplanması, metallerin geri

kazanılmasında uygulanan yöntemleri daha ekonomik hale getirmektedir. Aktif karbon gibi adsorbentlerin maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle daha ekonomik ham maddelerden adsorbent elde edilmesi konusunda araştırmalar sürdürülmektedir [17-18]. Son yıllarda, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde oluşan, farklı mikroorganizma türlerini içeren biyolojik atık maddelerin biyosorpsiyonda kullanılabilirliği konusunda laboratuvar çalışmaları yapılmaktadır [19-25]. Atıksulardan adsorpsiyon ile Ni(II) gideriminde, canlı organizmalar; silika jel kaplı mantar (*L. salmonicolor*) [26], kalsiyum aljinat kaplı *Bacillus sp.* strain MGL-75 [27], *Chlorella vulgaris* [28], mantarlar (*Aspergillus sojae* MERV21569 ve *Aspergillus terreus* AHM21696) [29], *Micrococcus sp.* ve *Aspergillus sp.* Strains [30], *Geobacillus toebii subsp. decanicus* (G1) ve *Geobacillus thermoleovorans subsp. stromboliensis* (G2) [31], alg (*Undaria pinnatifida*) [32], *Laminaria japonica* [33] laboratuvar çalışmaları başarı ile uygulanmıştır.

Atıksu içeriğindeki azot bileşikleri, ötrofikasyona ve su ortamında oksijen azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca amonyak formunun su canlıları için toksik etkisi nedeniyle atıksu içeriğindeki amonyumun giderilmesi gerekmektedir. Azotun biyolojik gideriminin ilk aşaması olan nitrifikasyon sürecinde, aerobik ortam koşullarında, ototrofik mikroorganizmalar tarafından amonyum, nitrata (nitrifikasyon) dönüştürülmektedir. Genel nitrifikasyon reaksiyonuna göre tüketilen her gram NH⁺₄'un % 12,3'ü stokiyometrik olarak biyokütleye dönüşmekte ve katı madde içeriği düşük (%2-3) atık çamur oluşmaktadır. Genel biyolojik nitrifikasyon reaksiyonu Eşitlik (1) ile gösterilmiştir [34].



Bu çalışmada, biyolojik nitrifikasyon reaktöründe yaklaşık beş yıl süresince geliştirilen nitrifikasyon organizmalarına (NO), Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonu, farklı işletme koşullarında incelenmiştir. Deneysel çalışma da farklı sıcaklık, pH, adsorbent dozajı ve Ni(II) derişiminin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, belirlenen denge süresinde gerçekleştirilmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

NO'ları 3 farklı proje kapsamında işletilen biyolojik yukarı akışlı nitrifikasyon reaktöründen alınmıştır [4, 35-36]. Biyolojik reaktörden alınan çamur içeriğindeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla çeşme suyu ve saf su ile yıkanmıştır. 60 °C sıcaklıkta 48 saat süresince biyolojik çamur içeriğindeki su, buhar banyosunda

uçurulmuş ve daha sonra etüvde 24 saat, 60 °C'de kurutma işlemi ile katı biyokütle elde edilmiştir. Kuru biyokütlenin havanda öğütülmesi ve 250µm elekten geçirilmesi ile elde edilen NO, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Nitrifikasyon organizması, Ni(II) biyosorpsiyon verimi (% E) ve kapasitesi (q_e) Eşitlik 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitliklerde, C₀: Çözeltideki başlangıç Ni(II) derişimi (mg/L); C_e: Deney sonucunda çözeltideki Ni(II) derişimi (mg/L) ; V: Çözelti hacmi (L); m: biyosorbent miktarı (g) ; q_e: biyosorplanan Ni(II) miktarı (mg Ni(II)/g NO)

$$E=(C_0-C_e)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

$$q_e=(C_0-C_e) \times V/m \quad (3)$$

Deneyssel çalışmalar, 0,1 g NO ve 25 mg Ni(II)/L (NiCl₂.6H₂O, Merck) içeren 100 mL ünitelerde, 125 dev/dak karıştırma hızında sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Gerhardt) gerçekleştirilmiştir. Ni(II) biyosorpsiyon çalışmasında denge süresi belirlenmesinde sıcaklık 35 °C'de sabit tutulmuştur. Çözelti pH'ları 0,01 N H₂SO₄ veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Su örnekleri, başlangıç ve deney sonrası alınan örneklerin 10 dakika, 4000 dev/dak'da (NF800, NUVE) santrifüj edilmesi ile elde edilen üst sıvıdan alınmıştır. Derişimler spektroquant kitler (Ni (II), Merck 14767; NH₄-N, Merck 14752) ile Merck PHARO100 spektrofotometre ile kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) derişimi ise standart metotlara [37] göre belirlenmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

NO'sına, Ni(II) biyosorpsiyonunda temas süresi, uygun pH ve sıcaklıklar tespit edilmiş ve izoterm, kinetik ve termodinamik deneyleri, belirlenen en uygun işletme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, pH çalışmaları haricinde, çözeltilerin doğal pH değeri 6,5±0,1'de yapılmıştır. Temas süresi belirlenmesinde farklı zamanlarda örnekler alınmış ve karıştırma 48 saat süresince devam ettirilmiştir. Deneyler şahit örnekler de dâhil olmak üzere en az üç kez tekrarlanarak ortalama değerler bulunmuş, grafikler oluşturulmuş ve elde edilen denklemlerden hesaplamalar yapılmıştır (standart sapma ≤ 5%).

A. Ni(II) biyosorpsiyonunda uygun işletim koşullarının belirlenmesi

Ölçümler sonucunda, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunda denge süresi, yaklaşık 3 saat olarak belirlenmiştir. Denge süresi sonunda Ni(II) için biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) 12,1 mg Ni⁺²/g NO, giderim ise % 49,4 olarak hesaplanmıştır.

Ni(II) giderimi ve q_e, çözelti başlangıç pH değerinin artmasıyla yükselmiş, pH 7,0'de maksimum değere ulaşmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH 3,0'de 8,75 mg Ni(II)/g NO, pH 7,0'de ise 12,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon verimi ise çözelti pH'ının 3,0'dan 7,0'a artmasıyla % 35,0'den % 49,6'a yükselmiştir.

Sıcaklık, adsorpsiyonda önemli bir çevresel faktör olduğundan 20–55 °C arasında, 5 °C fark ile sıcaklık değişiminin Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonu incelenmiştir. Ni(II)'nin biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla kısıtlı da olsa arttığı ve en düşük sıcaklık 20 °C'de q_e, 11,6 mg Ni(II)/g NO, en yüksek sıcaklık olan 55 °C'de 13,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon verimi, sıcaklığın 20 °C'den 55°C'ye artması ile % 43,3'den % 53,8'ye yükselmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile artması, adsorbat ile adsorbent arasında temas etkinliğinin yükseldiğini göstermektedir [22].

NO, atık biyolojik madde olduğundan sıcaklık ve pH koşullarına bağlı olarak çözünmektedir [21, 22]. Sıcaklık artışıyla, biyokütleden KOI ve NH₄-N salınımı artmıştır ve deney sonunda çözeltide en yüksek derişim, 44,8 mg KOI/L ve 0,66 mg NH₄-N/L olarak belirlenmiştir. En yüksek KOI derişimi pH 5,0 için 33,6 mg KOI/L, NH₄-N derişimi ise çalışılan en düşük pH 2,0'da yaklaşık olarak 0,55 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Ni(II) biyosorpsiyonuna NO derişimi etkisi incelenmiştir. En düşük biyokütle derişimi olan 0,25 g/L için q_e 12,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenirken, en yüksek NO derişimi 2,0 g/L için biyosorpsiyon 8,8 mg Ni(II)/g NO'e azalma göstermiştir. Çözeltide NO derişiminin yükselmesiyle Ni(II) giderimi, % 11'den % 62,2'ye artmıştır.

Çözeltide Ni(II) derişiminin belirli bir değere kadar artması, q_e değerinin yükselmesine neden olmakta, Ni(II)'nin sorbente adsorpsiyonu, doygunluk sınırına yaklaştığında ise q_e değeri azalmaktadır. Giderim verimi ise başlangıç metal derişiminin artmasıyla düşmektedir. Ni(II), çözelti derişimi en düşük 5 mg Ni(II)/L için q_e 4,2 mg Ni(II)/g NO, en yüksek derişim olan 50 mg Ni(II)/L için 16 mg Ni(II)/g NO olarak tespit edilmiştir. Giderim, çözeltide Ni(II) derişiminin artması ile % 79,5'den % 31,4'e azalma göstermektedir.

B. Adsorpsiyon İzoterm, Kinetik ve Termodinamik

Çözelti ve adsorbent arasında Ni(II) dağılımınının değerlendirilmesi için farklı başlangıç NO ve Ni(II) derişimlerine göre elde edilen veriler, Tablo 1' de sunulan eşitliklere uygulanarak izoterm ve kinetik katsayılar belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre izoterm model katsayıları q_e (mg/g), β (ortalama serbest enerji, mol²/j²), E (biyosorpsiyon enerjisi), K_L (Langmuir sabiti, L/mg) ve K_F (Freundlich sabiti, L/mg), q_m (maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g), b_T ve A_T (Temkin parametresi, L/mg) hesaplanmıştır. Modellerde, ideal gaz sabiti, R (8.314 joule.mol/K) ve sıcaklık T (K) olarak alınmıştır. İzoterm model sonuçları Tablo 2'de sunulmaktadır.

R^2 değerlerine göre en uygun izoterm, Langmuir modeli olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Langmuir izoterm sabiti R_L parametresinin (0,16 ve 0,42), $0 < R_L < 1$ arasında olması ve hesaplanan (q_{hes}) ile deneysel (q_{den}) olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yakınlığı, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun tek tabaka olarak adsorbe olduğunu öneren Langmuir'e uygunluğunu ve R_L değeri (0,417), Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izoterminde, kirletici adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde sıralanmakta, tabakanın hareket etmediği, tabaka üzerindeki adsorplayıcı bölgelerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu ve kirleticinin adsorbent yüzeyine homojen olarak dağıldığı varsayılmaktadır [21].

Adsorpsiyon, zamana bağlı bir süreç olduğundan, kirleticinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon hızının belirlenmesinde, reaksiyon hız modelleri uygulanmaktadır. Ni(II)'nin biyokütle adsorpsiyon deneyleri, farklı sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) ve pH'larda (4, 5, 6 ve 7) sürdürülmüştür. Deney sonuçlarına göre elde edilen eşitlikler ve kinetik katsayılar Tablo 3 ve 4' de sunulmuştur. Ni(II)'in NO'sına biyosorpsiyonunda deney sonuçları, R^2 ve q_{hes} ve q_{den} hesaplamalarına göre değerlendirildiğinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliği modelinin uygunluğu belirlenmiştir. Modele göre hız kontrol basamağı, boşluk kuvvetleri boyunca adsorbat-adsorbent arasındaki elektronların paylaşımını veya yer değişimini içeren kimyasal adsorpsiyondur [21].

Adsorpsiyon sürecinde termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), adsorpsiyon entalpi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°), sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 5). Ni(II) için ΔH° ve ΔG° değerleri negatif, ΔS° ise pozitif olarak belirlenmiştir. Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun ekzotermik, kendiliğinden (spontan) bir süreç olduğunu önermektedir [38-41]. Sıcaklık artışı ile azalan ΔG° değeri daha yüksek sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunu bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [39, 42].

Tablo1. İzoterm ve Kinetik formülleri [22]

	<i>Eşitlik modelleri</i>	<i>Kinetik modeller</i>
Langmuir	$q_e (mg/g) = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = 1/(1 + K_L \times C_0)$	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon $\log(q_e - q_i) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Freundlich	$q_e (mg/g) = K_F C_e^{1/n}$	Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon $\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $h = k_2 \times q_e^2$
Temkin	$q_e (mg/g) = B \ln A_T + B \ln C_e$	Partikül İçi Difüzyon Modeli $q_i = k_{ad} t^{1/2} + C$
D-R	$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	Elovich modeli $q_i = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$

Tablo 2. Adsorbent dozu ve Ni²⁺ derişimlerine göre izoterm sabitleri

	Freundlich	Langmuir	Temkin	D-R
NO derişimi	R ² =0,7845 n= 0,542 K _F =0,178	R ² =0,9495 q _m =24,75 K _L = 0,056 R _L = 0,417	R ² =0,7943 A _T =122,6 B _T = 0,1698 b= 15080,8	R ² =0,8729 q ₀ =490,54 β=-0,5224 E=0,978
Ni(II) Derişimi	R ² =0,962 n= 0,3672 K _F =0,01778	R ² =0,978 q _m =17,24 K _L = 0,19 R _L =0,1558	R ² =0,963 A _T =0,03447 B _T =0,302 b=8341,529	R ² =0,852 q ₀ =20,7594 β= 0,071 E=2,6537

Tablo 3. Farklı sıcaklık ve pH'larda kinetik eşitlik denklemleri

Sıcaklık (°C)	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	Partikül İçi Difüzyon Modeli	Elovich modeli
25	y = -0,00006x + 0,973 R ² = 0,318	y = 0,426x - 0,011 R ² = 0,999	y = 0,026x + 2,100 R ² = 0,530	y = 0,080x + 2,008 R ² = 0,781
35	y = -0,00025x + 1,035 R ² = 0,646	y = 0,395x + 2,136 R ² = 0,997	y = 0,102x + 1,335 R ² = 0,830	y = 0,276x + 1,092 R ² = 0,977
45	y = -0,00028x + 1,066 R ² = 0,756	y = 0,374x + 2,907 R ² = 0,995	y = 0,119x + 1,211 R ² = 0,911	y = 0,31x + 0,968 R ² = 0,992
pH				
4	y = -0,023x + 0,724 R ² = 0,853	y = 0,083x + 0,258 R ² = 0,999	y = 0,358x + 7,983 R ² = 0,835	y = 0,945x + 7,208 R ² = 0,935
5	y = -0,01x + 0,769 R ² = 0,962	y = 0,076x + 0,506 R ² = 0,995	y = 0,530x + 6,631 R ² = 0,894	y = 1,376x + 5,561 R ² = 0,968
6	y = -0,008x + 0,489 R ² = 0,935	y = 0,085x + 0,276 R ² = 0,999	y = 0,325x + 7,903 R ² = 0,813	y = 0,896x + 7,080 R ² = 0,988
7	y = -0,007x + 0,468 R ² = 0,758	y = 0,085x + 0,282 R ² = 0,998	y = 0,355x + 7,744 R ² = 0,704	y = 1,010x + 6,736 R ² = 0,917

Tablo 4. Ni(II)'nin NO'sına biosorpsiyonunda farklı sıcaklık ve pH'larda adsorpsiyon kinetik katsayıları

Sıcaklık (°C)	q _{den} (mg/g)	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği			Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği			Partikül İçi Difüzyon Modeli		Elovich modeli		
		k ₁	q _{hes}	R ²	k ₁	q _{hes}	R ²	k _{id}	R ²	α	β	R ²
25	2,32	2,605x10 ⁻⁵	9,3977	0,307	-16,49	2,3474	0,999	0,026	0,530	0,2174	12,5	0,781
35	2,50	1,085x10 ⁻⁴	10,8392	0,645	0,0730	2,5316	0,997	0,102	0,830	0,7502	3,6231	0,977
45	2,64	1,215x10 ⁻⁴	11,6144	0,756	0,0481	2,6737	0,999	0,119	0,911	0,8426	3,2258	0,992
pH												
4	11,8	0,0529	5,2966	0,853	0,0267	12,0481	0,999	0,358	0,835	1,8025	1,0580	0,935
5	12,8	0,0230	5,8748	0,962	0,0114	13,1578	0,995	0,530	0,894	3,7405	0,7267	0,968
6	11,6	0,0184	3,0831	0,935	0,0261	11,7647	0,999	0,325	0,813	2,4357	1,1160	0,988
7	11,8	0,0161	2,9376	0,758	0,0256	11,7647	0,998	0,355	0,704	2,7457	0,9900	0,917

Tablo 5. Ni(II) biosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)							
		293K	298K	303K	308K	313K	318K	323K	328K
-359,3	0,46	-494,9	-496,4	-498,7	-500,9	-503,2	-505,5	-507,8	-510,1

SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar, NO'larının Ni(II) biyosorpsiyonunda başarı ile uygulanabileceğini göstermektedir. Ancak, NO'ları pH ve sıcaklığa bağlı olarak ortama çözülmüş kirlenici salmaktadır. Atıksular çok farklı kirlenici içerdiklerinden, laboratuvar koşullarına göre arazi uygulamalarında, ağır metal biyosorpsiyonu daha düşük olacaktır. Bertarafı sorun olarak görülen biyolojik çamurlar, arazi iyileştirmesi, katkı maddesi vd. gibi yöntemler uygulanmadığında endüstriyel atıksu arıtımının ilk aşamasında biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-539- No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] ÇŞB rapor, <https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/EK5.pdf>.
- [2] Erdogan, S., Onal, Y., Basar, C. A., Erdemoglu, S. B., Ozdemir, C. S., Koseoglu, E. and Icduygu, G. "Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation," *Appl Surf Sci.* vol. 252, pp. 1324–1331.
- [3] Kasprzak, K.S., Jr. Sunderman, F.W. and Salnikow K. "Nickel carcinogenesis," *Mutat Res Fund Mol Mech Mutagen.* vol. 533, pp. 67–97. 2003.
- [4] Aslan, S. and Gurbuz, B., "Influence of operational parameters and low nickel concentrations on partial nitrification in a submerged biofilter," *Appl Biochem Biotechnol.* vol 165, pp. 1543–1555. 2011.
- [5] Bar-Sela, S., Levy, M., Westin, J. B., Laster, R. and Richter, E. D. "Medical findings in nickel-cadmium battery workers", *Israel J Med.Sci.* vol. 28, pp. 51–53. 1992.
- [6] Celekli, A., Atmaca, M. and Bozkurt, H. "An ecofriendly process: predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*," *J Hazard Mater.* vol. 173, pp 123–129. 2010.
- [7] Gupta, V. K., Rastogi, A., Nayak, A. "Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models," *J Colloid Interface Sci.* vol. 342, pp. 533–539. 2010.
- [8] Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S. "Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design," *Chem Eng J.* vol. 167, pp. 122–131. 2011.
- [9] Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R., Safdari, J., Abadi, Z. "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.* vol. 175, pp. 304–310. 2010.
- [10] Abdelfattah, I., Ismail, A.A., Sayed, F.A., Almedolab, A., Aboelghait, K.M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent, *Environ Nanotechnol Monit Manage.* vol. 6, pp.176–183. 2016
- [11] Chojnacka, K. "Biosorption of Cr (III) ions by eggshells," *J Hazard Mater.* vol. B121, pp. 167–173. 2005.
- [12] Cırık Y., Büyükatdeş Y., Merdivan M., Ak. İ. and Gökşan T., "Cu (II) ve Co (II) iyonlarının *Spirulina Platensis* (*Cyanophyceae*) ile biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi", *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, vol. 5, (1), pp. 7–12. 2012.

- [13] Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.K., Jain, N. "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by Spirogyra species," *J Colloid Interface Sci.* vol. 296, pp.59–63. 2006.
- [14] Malkoc, E., Nuhuğlu, Y. "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste a corn of quercus ithaburensis," *Chem Eng Process.* vol. 46, pp. 1020–1029. 2007.
- [15] Bermúdez, Y. G., Rico, I. L.R., Bermúdez, O.G. and Guibal, E., "Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*", *Chem. Eng. J.*, vol. 166, pp 122–131. 2011.
- [16] Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z., Shi, J. "Kinetic study adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode," *Colloids Surf. A.* vol. 279, pp. 238–246. 2006.
- [17] Rocha, C.G., Zaia, D.A.M., da Silva Alfaya, R.V., and da Silva Alfaya, A.A. "Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents," *J Hazard Mater* vol. 166, (1), pp. 383–388. 2009.
- [18] Seco, A., Marzal, P., Gabaldon, C. and Ferrer, J. "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," *J Chem Technol Biotechnol.*vol. 68, pp. 23-30. 1997.
- [19] Al-Fatlawi, A. H. and Radad, F.H., "Biosorbent sewage sludge for removing basic dye from aqueous solutions", *Int J Appl Eng Res.* vol.12, 24, pp.14810-14817. 2017.
- [20] Al-Qodah Z., "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge," *Desalin.* vol. 196, pp.164–176, 2006.
- [21] Aslan, S., Yıldız, S. and Ozturk, M. "Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions using waste dreid activated sludge Biomass," *Polish J Chem Technol.* vol. 20, 3, pp. 20–28. 2018.
- [22] Aslan, S., Polat, A., and Topcu, U. S. "Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of Ni²⁺ from aqueous solution using waste eggshell," *J Environ Eng.Landscape Mana.* vol.23, (03), pp.221–229, 2015.
- [23] Aslan, S. and Topcu, U.S., "Adsorption of nickel and copper from water by waste nitrification organisms", *ISITES2015–3rd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science 2015,Valencia, Spain*, p. 1955–1963.
- [24] Benaïssa H. and Elouchdi M.A., "Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge," *J Hazard Mater.* vol. 194, pp. 69–78. 2011.
- [25] Pamukoglu, M.Y. and Kargi F. "Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge," *Process Biochem.* vol.41, (5), pp. 1047–1054. 2006.
- [26] Akar, T., Celik, S., Ari, A. G. and Akar, S. T. "Nickel removal characteristics of an immobilized macro fungus: equilibrium, kinetic and mechanism analysis of the biosorption" *J Chem Technol Biotechnol.* vol. 88, pp. 680–689.
- [27] Ahmady-Asbchin, S., Bahrami, A. M. "Nickel biosorption by immobilized biomass of *Bacillus Sp.* from aqueous solution," *Adv Environ Biol.* vol. 5, (7), pp. 1656-1662. 2011.
- [28] Aksu, Z. and Donmez, G., "Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters," *Process Biochem.* vol. 41, pp. 860–868. 2006.

- [29] Alzahrani, N. H., Alamoudi, K. H. and El-Gendy, M. M. A. A. "Molecular identification and Nickel biosorption with the dead biomass of some metal tolerant fungi," *J Microbial Biochem Technol.* vol. 9, (6), pp. 310-315. 2017.
- [30] Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., and Thamaraiselvi, K., "Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates," *J Hazard Mater.* vol. 146, pp. 270-277. 2007.
- [31] Özdemir, S., Kilinc, E., Poli, A., Nicolaus, B., Güven, K., "Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii sub.sp. decanicus* and *Geobacillus thermoleovorans sub.sp. stromboliensis*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies" *Chem Eng J.* 152, 195–206. 2009.
- [32] Chen, Z., Ma, W., Han, M. "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models," *J Hazard Mater.* vol. 155, pp. 327–333. 2008.
- [33] Fan, W., Xu, Z., Feng, L., Li, Q. "Biosorption of Nickel ions by immobilized brown algae *Laminaria japonica*," *Asian J Chem.* vol. 23, 9, pp. 3831-3836. 2011.
- [34] Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse", 4th Edition, 1819 s. 2004.
- [35] Aslan S. and Sozudogru O., "Individual and combined effects of nickel and copper on nitrification organisms", *Ecol Eng.* vol. 99, pp. 126–133, 2017.
- [36] Aslan S. and Simsek E., "Influence of salinity on partial nitrification in a submerged biofilter," *Bioresour Technol.* vol. 118, pp 24–29, 2012.
- [37] APHA, AWWA, WPCF, 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. 1995.
- [38] Ahmad, R., Kumar, R. and Haseeb, S. "Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity," *Arabian J Chem.* vol. 5, 3, pp. 353–359. 2010.
- [39] Ata, A., Nalcaci, O. O., Ovez, B. "Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms," *Algal Res.* vol.1, (2), pp.194–204. 2012.
- [40] Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H. "Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions," *J Colloid Interface Sci.* vol. 286, 43–52. 2005
- [41] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W. "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," *Chemosphere.* vol. 53, pp. 655–665. 2003.
- [42] Yeddou, N and Bensmaili, A. "Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature," *Desalin.* vol.206, pp. 127–134. 2007.