

Tavuk Tüyü ve Zeolitin Atıksu ile Muamelesi Sonucu Ağır Metal Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Onur TEKOĞLU^{1*}, Aysun TÜRKMEN², Çiğdem DİZDAR³

Öz

Toksik etkileri nedeniyle ağır metallerin atık sulardan giderimi hem çevre hem de canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. Her yeni gün daha fazla kirliliğin meydana geldiği dünyamızda bu kirlilikleri önleyecek malzemelere her zamankinden daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada doğal ve ucuz malzemeler olan tavuk tüyü ve zeolit, kendilerine has yapı ve özellikleriyle atık sulardan metal gideriminde önemli avantajlar sergilemektedirler. Bu çalışmayla da atık sulardaki ağır metal kirliliği üzerine tavuk tüyünün ve zeolitin tek başına ve birlikte ne kadar etki edebileceği araştırılmıştır. Giresun'daki Boğacık Deresinden alınan su numuneleri tavuk tüyü ve zeolit ile muamele edilmiştir. Tavuk tüyü ile zeolit malzemesi farklı gramajlarda tek tek ve karışım halinde kolonlara yerleştirilmiştir. Kolondan alınan su numuneleri ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, zeolit ve tavuk tüyü için değerlendirme yapıldığında; zeolitin, elementleri bünyesinde tutmasında daha etkili olduğu ve adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüş olup Al, Zn, Fe gibi elementlerin hem tavuk tüyünde hem de zeolitte uzun süre suda bekletilmesi ile adsorplamayı daha iyi yaptığı düşüncesine varılmıştır. Gramaj farklılığının tek başına muamelede tavuk tüyü ve zeolit için etkili olmadığı fakat birlikte kullanımında zeolitin gramajının fazla olması daha iyi adsorplama yaptığı düşüncesini ortaya çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Tavuk tüyü, Zeolit, ICP-MS, Atık su.

Determination of Heavy Metal Concentrations as a Result of Treatment of Chicken Feather and Zeolite with Wastewater

Abstract

Due to their toxic effects, the removal of heavy metals from wastewater is very important for both the environment and living health. In our world where more pollution occurs every day, materials that will prevent this pollution are needed more than ever. At this point, chicken feather and zeolite, which are natural and cheap materials, exhibit significant advantages in metal removal from wastewater with their unique structure and properties. In this study, it was investigated how much effect chicken feather and zeolite could have on heavy metal pollution in wastewater, individually and together. Water samples taken from Boğacık Stream in Giresun were treated with chicken feathers and zeolite. Chicken feather and zeolite material were placed in columns in different weights, individually and as a mixture. Water samples taken from the column were analyzed with the ICP-MS device. As a result, when evaluation is made for zeolite and chicken feather; It has been observed that zeolite is more effective in retaining the elements and has a higher adsorption capacity, and it has been concluded that elements such as Al, Zn, Fe are better adsorbed by keeping both chicken feathers and zeolite in water for a long time. It is thought that the difference in grammage is not effective for chicken feather and zeolite when used alone, but when used together, the higher the grammage of the zeolite, the better the adsorption.

Keywords: Heavy metal, Chicken feather, Zeolite, , ICP-MS, Wastewater.

¹Giresun Üniversitesi, Tasarım Bölümü, Giresun, Türkiye, onur.tekoglu@giresun.edu.tr

^{2,3}Giresun Üniversitesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye, aysun.turkmen@giresun.edu.tr, cigdemdizdar_28@hotmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 14.11.2023

Kabul/Accepted: 12.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Günümüzde insan sağlığına tesir eden sorunların başında çevre kirliliği gelmektedir. Endüstriyel prosesler sonucu meydana gelen kirleticiler canlı yaşamına ve doğaya karşı tehlike oluşturmaktadır. İnsanların ve gelecek kuşakların kuşkusuz en zaruri gereksinimi ve hayat kaynağı sudur. Fakat ilerleyen teknoloji ile beraber üretim proseslerinde meydana gelen ve doğaya bırakılan atık suların miktarı sürekli artmaktadır (Seyitoğlu, 2011). Su kirliliği, su kaynaklarının kullanımını bozacak ve zarar verecek seviyede suyun içinde organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik herhangi bir maddenin var olması şeklinde açıklanabilir (Aymaz, 2009). Hayatımızda çok mühim bir konumda olan ve dünyanın büyük bir kısmını meydana getiren suyun farklı sebeplerle kirlendiği bilinmektedir. Dünyadaki su kaynaklarının giderek azalması, dünya nüfusunun zamanla artmasıyla ilgili olarak su tüketiminin yükselmesi ve daha da mühimi suların ve su kaynaklarının farklı sebeplerle kirlenmesi hayatımızı gittikçe güçleştirmektedir (Ali ve ark., 2016). Kirletici maddelerin son noktada bilhassa sucul ortamlara bırakılması ve bu ortamlarda insanların hayatına negatif yönde tesir eden fizikokimyasal ve biyolojik değişikliklere sebep olması, yeryüzünde bu hususa karşı ilgi ve endişenin sürekli olarak hızla yükselmesine sebep olmuştur. İnsanların birtakım kimyasal maddelere ve bilhassa ağır metallere maruz kalmaları sonucu meydana gelen insan sağlığı sorunları sürekli olarak daha da çoğalmaktadır (Türkmen ve Aras, 2011).

Su kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi endüstriyel atık sulardır. Atık su, ev, sanayi, zirai ve diğer kaynaklı kullanımlar neticesinde kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya bütünüyle değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama kuruluşlarından kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri sahalardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi neticesinde gelen suları belirtmektedir (Çevre ve iklimlendirme bakanlığı, 2008 RG-13/2/2008-26786). Sanayi kaynaklı atık sulardaki en önemli kirleticiler ağır metallerdir. Ağır metaller, kimyasal özellikleri, yoğunluk, atomik ağırlık ya da toksisite açısından birçok tanımlama mevcut olup gerçekte ağır metal tanımı yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük olan metaller şeklinde belirtilmektedir (Özbolat ve Tuli, 2016). Ağır metaller, yeraltı ve yerüstü sularına karışıp canlılar üstünde önemli rahatsızlıklara neden olmaktadır. Sulardaki ağır metaller besin zinciri aracılığıyla bitki ve hayvanlardan insanlara kadar erişebilmektedir. Sanayi etkinlikleri neticesinde açığa çıkan ve ağır metal ihtiva eden atık suların; biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olmaları, yüksek toksisite ihtiva etmeleri ve kanserojen olmaları sebebiyle alıcı çevreye bırakılmadan evvel deşarj standartlarını karşılayacak şekilde arıtılması gerekmektedir (Yıldız, 2019). Neredeyse tüm metaller; su içerisinde yaşayan organizmaların yanında, maruz kalma düzeyi yeterli derecede fazlaysa insanlar için de toksik etki gösterirler. Bundan dolayı insan sağlığı ve su ekosistemleri üstündeki negatif etkileri nedeniyle metal iyonları farklı metotlarla su ve atık sulardan

uzaklaştırılmalıdır (İlhan ve ark., 2004). Ağır metal kirliliği ihtiva eden atık sular, genel olarak BOI değeri düşük olup asidik sulardır (Türkman ve ark., 2001).

Atık sular içerisindeki ağır metallerden krom, kurşun, kadmiyum ve civa besin zincirleriyle canlı bünyesine alındığında uzaklaştırılmadıklarından dolayı canlılarda sınır derişimlerinin aşılması halinde sözü edilen canlıda toksik etkiler meydana gelmektedir (Türkmen ve ark., 2009). Bu nedenle, metalle kirlenmiş sanayi kaynaklı atık suların alıcı ortamlara boşaltılmadan önce arıtılması lazımdır (Rona, 2019).

Adsorpsiyon son zamanlarda en fazla tercih edilen ayırma metotlarından biri olmuştur. Adsorpsiyon metodu başka metotlara nazaran ucuz, verimi fazla ve rahat işletilebilir olması sebebiyle cazip duruma gelmiştir (Chatterjee ve ark., 2010). Proseslerde yararlanılan adsorbanların seçimi çok önemlidir. Sentetik ve doğal halde bulunabilen adsorbanlar için en kıymetli nitelikler maliyetin az olması, geri kazanım, verimin çokluğu ve fazla miktarda temin edilebilmeleridir. Sentetik adsorbanların maliyetlerinin fazlalığı sebebiyle çoğunlukla adsorpsiyon işlemlerinde doğal halde elde edilebilen adsorbanlar seçilmektedir (Can, 2018). Adsorbentlerin; zehirsiz olma, çevre için zararı dokunmama, düşük fiyatlı ve kolayca temin edilebilir olma, adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurma, suda çözünmeme, kolaylıkla geri kazanılabilme ve bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olma gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Bilgin, 2009). Atıksu arıtımında kullanılacak malzeme seçimi için ucuz ve doğal olan tavuk tüyleri ile zeolitlerin bu konuda pek çok uygun özelliğinin bulunması onları potansiyel bir değere dönüştürmektedir.

Zeolitler genel manada içinde alkali ve toprak alkali elementler mevcut olan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Yapılarında SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral katmanlarının meydana getirdikleri zincirlerden barındırırlar. Bu zincirler birbirlerine sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal benzeri açılmış bir yapı meydana getirmektedirler (Karakaya Çelik ve Karakaya, 1998; Ersoy, 2000). Doğada bolca bulunabilen, maliyetleri az ve yüksek verimli zeolitler son yıllarda ayırma ve saflaştırma proseslerinde fazlaca tercih edilen adsorbanlardan biri haline gelmiştir. Zeolitleri maliyetlerinin azlığı haricinde başka adsorbanlardan farklı kılan baş özellik kanallı, boşluklu ve gözenekli yapılarıdır (Çufadar, 2020). Zeolitler, kolayca suyu adsorbe edebilmektedirler. Bundan başka olarak kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu tekrar geri verebilmektedirler (desorpsiyon). Bu nitelikleri nedeniyle aktive edilmiş doğal zeolitlerden, desikant (nem çekici) şeklinde yaygın biçimde yararlanılmaktadır. Zeolitlerin düşük bağıl nemlerde dahi nem çekme niteliklerini kaybetmemeleri, zeolitlerin dikkate değer özelliğidir (Bilgin, 2009). Ayrıca yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını sağlamakta ve sanayiinin ağır metallerle kirlenmiş atık sularını maliyeti az zeolit ile giderebilme imkanları bulunmaktadır (Grant ve ark., 1987).

Tavuk tüyü ise, tavukçuluk üretiminde arzu edilmeyen bir ürün şeklinde görülmekte ve atık bir malzeme olarak kabul edilmektedir. İşletmelerde üretim sonrası meydana gelen atık tüyler çevre açısından katı atık problemini de oluşturmaktadır (Bartels, 2003). Tüyler % 90 civarında proteinden oluşmakta olup ana bileşenini lifli bir yapı ve disülfid bağları vasıtasıyla yaygın olarak çapraz bağlanan çözünmez yapı proteini, beta-keratin oluşturmaktadır (Saravanan, 2012). Tüyler % 91 keratin, % 1,3 yağ ve % 7,9 su içermektedir (Schmidt ve Line, 1996). Keratin, sertlik ve kimyasal direnç sağlayan hidrofobik yan zincirler ve sistin bağları zengin bir proteindir (Schmidt ve Jayasundera, 2004). Tavuk tüylerinden elde edilen keratin lifleri aşınmaz, ekolojik olarak dost, biyolojik olarak parçalanabilir, organik çözücülerde çözünebilir ve iyi mekanik özelliklere, düşük yoğunluğa, hidrofobik davranışa ve sonuç olarak düşük maliyete sahiptir (Martinez-Hernandez ve Velasco-Santos, 2012). Tüy lifi higroskopiktir. Tavuk tüyü lifleri ve tüyü % 7 civarında benzer bir nem oranına sahiptir (Fan, 2008). Tavuk tüylerinin içinde bulunan hidrofob nitelikli amino asitlerle hidrofil nitelikli amino asitlerin oranı 60:40 şeklindedir. Bu durum tavuk tüylerinin hidrofob olmasının yanında hidrofil niteliklerinin de olduğunu ifade etmektedir (Saravanan, 2012). Tavuk tüylerinden alınan liflerin içi gözenekli yapıda olup, bu durum liflere yüksek yalıtım özellikleri kazandırmaktadır (Reddy ve Yang, 2007). Tavuk tüyü lifleri içi boş yapısından ötürü hafif ve yumuşaktır. Tavuk tüyü liflerinin özgül ağırlığı aşağı yukarı $0,8\text{g/cm}^3$ olup, bu değer selüloz ($1,5\text{g/cm}^3$) ve yün ($1,3\text{g/cm}^3$) liflerine göre tavuk tüyü liflerinin çok daha hafif olduğunu göstermektedir (Fernbank Science Center, 2011). Günümüzde bilinen hiçbir doğal veya yapay lif hafiflik özelliği bakımından tavuk tüyü ile karşılaştırılmaz (Jones ve ark., 1998). Tek bir keratin lif en fazla $50\text{ }\mu\text{m}$ 'lik çapa sahiptir (Misra ve ark., 2001). Tavuk tüylerinin lif çaplarının çok küçük olması sebebiyle yüzey alanları çok geniştir, bu nedenle lifler yün veya selüloz liflerine göre daha çok su absorblayabilmektedir (Chinta ve ark., 2013). Sanayi kaynaklı atık sularda sık biçimde görülen fenolü emmesiyle bu suların temizlenmesinde de tavuk tüyü liflerinden faydalanılmaktadır. Nemli ortamda bozulmaya karşı direnci yüksek olup suya doymuş halde dahi hacmini muhafaza etme eğilimindedir (Uzun, 2010). Tüyler, nano gözenekli yapısı, çokça fonksiyonel grup barındırması ve metal alımı artışında önemli olan tüylere düzenli kimyasal işlem uygulanması nedeniyle metal arıtımında avantajlıdır (Zhang, 2014). Deneysel neticeler, bilhassa ağır metal iyonunun düşük konsantrasyonda bulunduğu atık sular veya kullanım suları için, tavuk tüylerinin az maliyetli ve gelecek için umut veren biyolojik bir malzeme olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Özdemir ve Kocatürk, 2010).

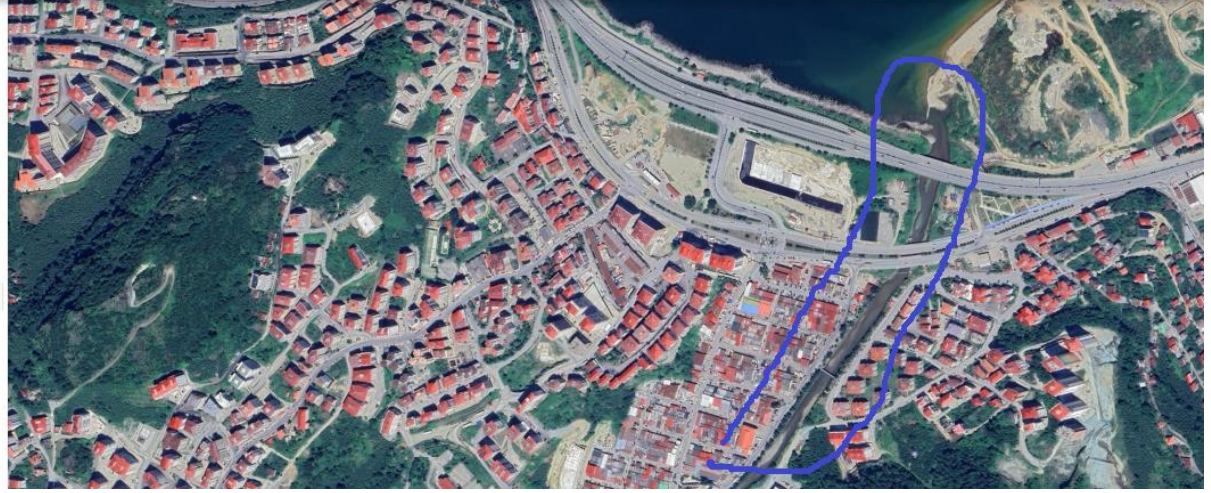
Yapılan bu çalışmanın amacı, endüstride yeterince değerlendirilme şansı bulamayan ve beyaz et üretim sektörünün atığı durumunda bulunan tavuk tüyleri ve doğal kaynak olarak elde edilen zeolit malzemesiyle Giresun ilinde Kasım 2021 tarihinde başta sanayi ve evsel atıklardan kaynaklı kirlenen Boğacık deresi suyunun denize deşarj olan noktasından alınan atık suların ağır metal giderimi

incelemek ve bu ucuz, doğal malzemelerin çevre kirliliğini önleme konusunda ekonomiye kazandırılma potansiyellerini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma Bölgesi

Bu çalışmada endüstri atıklarının yoğun olduğu Giresun ili Boğacık deresinin denize deşarj olan noktasından atık su numuneleri toplanmıştır (Şekil 1). Daha sonra numuneler laboratuvara getirilerek buzdolabında 4°C’de beklemeye alınmış ve kolonların üzerinden boşaltılmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 1. Boğacık deresi

2.2. Araştırmada Kullanılan Malzemelere Yapılan İşlemler

Zeolit oda sıcaklığında deiyonize su ile yıkanmıştır. 105°C etüvde kurutulmuştur. Havanda ezilerek, 20 ve 50 mesh el ekten geçirilip, 90°C kül fırınında kurutulmuştur. Aktifleştirilmiş zeolit 90 dakika süresince 50°C’de % 0,25’lik KOH ve % 0,25’lik NaOH ile işlem görerek aktifleştirilmiştir. Çözeltiler süzülüp ve pH 7’ye gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Kuruduktan sonra kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Zeolit malzemesinin görüntüsü Şekil 2’de, zeolit malzemesinin özellikleri Tablo 1’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Zeolit malzemesi

Tablo 1. Zeolit malzemesinin özellikleri

Çap	5-10 mm
Safılık	En az % 90 safılık
Cins	Klinoptilolit, (Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) 4Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O, filtre özelliği
Sertlik	3,5-4,0 mohs
Akışkanlaşma sıcaklığı	1506 °C
Renk	Fildişi rengi

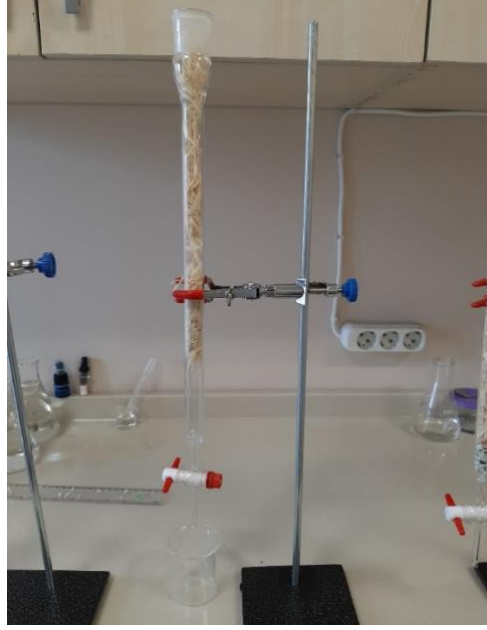
Tavuk tüyleri beyaz et üretim sektörüne ait bir işletmeden temin edilmiştir. Tavuk çiftliklerinden elde edilecek tavuk tüylerinin yıkanması 40°C yıkama sıcaklığında %10 noniyonik deterjanla pH 5-7'de 60 dk. süresince yapılarak ardından 60 dk. temiz su ile durulanmıştır. Durulamadan sonra 40° C'de fırında kurutma yapılmıştır. Yıkanmış tüyler %95'lik etanol çözeltisi ile dezenfekte edilip ardından 72 saat çeker ocakta kurutulmuştur. İşlem gören tavuk tüyleri deney öncesi defalarca deiyonize su ile yıkama yapılmıştır. Tavuk tüylerinin görüntüsü Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Tavuk tüyleri

2.3. Araştırma Yöntemi

Tavuk tüyleri ile zeolitin atıksulardaki ağır metal giderimi üzerine etkilerini tespit etmek amacıyla kolon yöntemi kullanılmış olup yapılan çalışmada iç çapı 20mm, yüksekliği 400mm boyutlarında dikey kolon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan dikey kolon NS 29/32 ölçülerinde, Boroksilikat 3.3 cam malzemededen imal edilmiş olup çalışmalar Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Kromatografi kolonu

2.4. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan ICP-MS cihazının özellikleri Tablo 2-3'de, cihazın görüntüsü Şekil 5'de gösterilmektedir.

Tablo 2-3. ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) cihaz özellikleri

Cihazın Amacı	Katı ve sıvı numunelerde elementlerin hassas ve doğru biçimde ppb (mikrogram/kilogram) ve ppt (nanogram/kilogram) mertebesinde nitel ve nicel olarak ölçümü	
Çalışma Prensibi	Elektromanyetik indüksiyonla 10000 °K sıcaklığa ulaştırılan örneğin argon plazması tarafından iyonize edilmesi, iyonize elementlerin kütle spektrometresi tarafından kütle/yük oranına göre ayrıştırılması ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı sonrasında bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir.	
Uygulama Alanları	Çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), Gıda, Klinik (doku, kan, saç, idrar), Jeoloji (toprak, kayaç), Sanayi (madde karakterizasyonu)	
	Teknik Özellikler	
Marka/ Model	Agilent Technologies / 7700X	ICP-MS Systems
Birincil ve İkincil gazlar	Argon (%99.999 saflık)	
İnterferans Giderici		
Çarpıştırma Hücresi ve Gazı	OSR ³ , Helyum (%99.999 saflık)	
Kütle Filtresi ve Dedektörü	Quadrupol, Dual mode (9 order	dynamic)
Oto Örnekleyici	ASX-520 Autosampler	
Yardımcı Ünite	Mikrodalga Çözündürme Ünitesi,	Milestone Start D 260

Cihaz	Agilent 7700X ICP-MS
RF gücü	1550 W
RF denklığı	2.1 V
Numune derinliği	8 mm
Numune alım oranı	0.1 mL min ⁻¹
Plazma gazı akış hızı	15 L min ⁻¹
Yardımcı gaz akış hızı	1.0 L min ⁻¹
Taşıyıcı gaz akış hızı	0.95 L min ⁻¹
He gaz akış hızı	4.3 mL min ⁻¹
Püskürtme odası sıcaklığı	2 C
Püskürtme odası tipi	Yumuşak çift geçişli tip
Meşale	Kuvars cam meşale

**Şekil 5.** ICP-MS cihazı

2.5. Standartların Hazırlanması

Ca, Mg, alkali metallerinin ölçümünün sağlıklı olabilmesi için standartların ppm(mg/L) mertebesinde, diğerlerinin Cd, Pb, Hg, As, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Ag, Se, V, Be, Ba, Tl, U, Ga, Li, Rb, Cs, Sr, Mo, Gd, P, Ti, B, Sb nin ppb ($\mu\text{g/L}$) mertebesinde hazırlanmıştır.

Mevcut standartlarımız: {1000ppm(mg/L= $\mu\text{g/ml}$) Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Ca, Mg, Hg, Th, {10ppm Mix Cd, Pb, As, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Ag, Se, V, Be, Ba, Tl, U, Ga, Li, Na, Ca, Mg, K, Rb, Cs, Sr}

Stok Çözelti: %5 HNO₃ %1 HCL: Ara stok suyu. 250 ml'lik kaba yaklaşık yarım oluncaya kadar ultra saf su konur 13 ml suprapur HNO₃ (65%), 6ml HCl (%30) konulup ardından 220 ml çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır.

Standart Çözelti: %1 HNO₃ %0.15 HCl: Standart suyu. 250 ml'lik kaba yaklaşık yarım oluncaya kadar ultra saf su konur 2.5 ml suprapur HNO₃(65%), 1 mL HCl (%30) konur. Ardından 220 ml çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır.

Hg-Ara1:100 ppm: Test tübe 1ml 1000 ppm ($\mu\text{g/ml}$, mg/l) (sigma28941) Hg ve 9 mL WS konur
Hg-Ara2: 10ppm: Test tübe 1ml 100ppm (Hg-Ara1) ve 9ml WS konur. 1000 ppm liklerin hepsi Hg1, Hg2 gibi hazırlanır.

A1: 1ppm 27 elementli mix, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th 200ppb Hg hazırlanması: Test tübe 1ml 10ppm mix (Agilent 8500-6940 2A) ve 1ml 10ppm, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th ve 0.2ml 10ppm Hg den konur üzerine 1.8 ml. Standart çözelti konur.

A2:0.1ppm 27 elementli mix, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th 20 ppb Hg hazırlanması: Test tübe 1ml A1 üzerine de 9 ml standart çözelti konur.

Çalışmamızda su örnekleri EPA 200.8 yöntemi ile 'Düşük matrisli (TDS < % 0.1) sulara ve sulu numunelerde eser elementlerin tayini' ölçümler sırasında dikkate alınmıştır. 10 ml su numuneleri 0.1 ml konsantre HNO₃ (suprapur %65) eklenerek asitlendirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri için Agilent tarafından sağlanan çok elementli standart solüsyonlar (27 element karışımı: 8500-6940 2A ve 8500-6940 Hg) kullanılmıştır. Kalite güvencesi ve kontrolü, üçlü ölçüm ve sertifikalı referans malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir: UME CRM 1201 kaynak suyu. Analitik kesinlik \pm %5 hata içinde. Bu çalışmada ayrıca 1ppm dahili standart (Agilent 5188-6525) numunelerle sürekli olarak analiz edilmiştir. CRM'deki öğelerin doğruluğu %95 ile %100 arasında değişmiştir. Her element için tespit limiti (LOD) ve miktar limiti (LOQ) tespit edilmiştir. Analizler üç tekerrürlü olarak yapılmış olup veri analizi için ortalama değerler kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Farklı gramajlarda kolona yerleştirilen zeolit ve tavuk tüyü atık suyla yıkandıktan sonra alttan alınan su numuneleri analiz edilmiştir. Bulunan konsantrasyonlar ppb olarak Tablo 4-5'de gösterilmektedir.

Tablo 4-5. Numune analiz sonucu atıksularda bulunan metal konsantrasyonları

Kodlar	Metaller									
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
2.5T1	2.69	1.93	228	106	1.67	6.54	21.19	411	2.14	7.43
2.5T2	0.95	5.96	303	33.76	3.33	10.02	14.01	1946	2.18	6.32
5T1	2.49	3.38	235	79.69	1.53	10.62	21.52	596	1.92	5.83
5T2	1.09	8.65	465	22.17	4.25	18.77	27.60	2951	1.96	5.73
2.5Z1	3.01	1.27	304	107	0.91	2.71	14.32	96.55	5.73	29.95
2.5Z2	3.03	1.91	173	103	0.81	2.63	9.96	73.14	5.67	16.32
5Z1	3.03	1.25	158	136	0.96	2.89	13.63	124	10.65	85.82
5Z2	2.88	1.01	153	97.82	0.77	2.52	10.20	88.13	16.82	18.71
2.5TZ1	2.63	1.97	214	101	1.46	4.39	19.17	441	6.91	25.08
2.5TZ2	1.12	1.89	259	18.33	2.09	7.85	17.82	1738	14.61	10.93
5TZ1	2.38	1.58	232	76.50	1.81	8.15	20.87	586	6.04	27.63
5TZ2	1.69	1.96	209	44.75	19.94	7.08	55.46	1338	15.05	45.71
10T5Z1	2.52	3.48	287	63.80	2.26	31.45	28.41	898	9.14	58.09
10T5Z2	0.93	18.87	616	18.83	6.32	33.77	29.64	3386	13.55	12.93
5T10Z1	2.41	1.94	239	64.11	1.69	14.56	19.70	673	8.98	58.38
5T10Z2	1.10	7.25	372	15.81	3.98	21.50	22.05	2610	21.70	16.67
BDS	2.52	0.16	156	309	0.00	1.32	12.68	101	0.26	3.60

Kodlar	Metaller										
	Sr	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	U	Al
2.5T1	293	0.85	0.63	1.17	0.97	58.65	0.05	0.43	3.89	0.62	166
2.5T2	286	0.85	0.91	1.15	0.75	66.30	0.06	0.42	2.24	0.54	122
5T1	267	0.69	0.65	1.18	0.51	56.84	0.05	0.40	3.21	0.56	111
5T2	320	0.46	0.99	1.11	0.48	68.15	0.07	0.40	5.37	0.53	66.16
2.5Z1	422	0.82	0.62	1.25	4.07	42.31	0.06	0.49	27.07	0.81	239
2.5Z2	451	0.54	0.56	1.35	2.07	47.62	0.05	0.44	2.68	0.71	132
5Z1	576	1.69	0.82	1.54	12.01	44.55	0.16	0.69	4.10	0.81	160
5Z2	558	1.79	0.54	1.76	2.40	42.30	0.08	0.44	2.68	0.71	111
2.5TZ1	406	1.34	0.68	1.37	3.80	47.86	0.05	0.48	3.29	0.65	167
2.5TZ2	379	1.55	0.79	1.60	1.45	55.45	0.06	0.41	2.83	0.58	78.54
5TZ1	449	1.11	0.72	1.37	4.82	53.82	0.08	0.54	13.71	0.64	126
5TZ2	837	1.89	1.00	1.77	7.53	28.77	0.09	0.57	4.45	0.61	59.71
10T5Z1	648	1.47	1.24	2.26	11.09	56.05	0.17	0.94	4.07	1.07	113
10T5Z2	561	0.61	0.89	1.38	1.79	62.30	0.10	0.43	2.05	0.54	67.76
5T10Z1	620	2.35	0.78	1.52	9.17	52.73	0.17	0.59	2.42	0.60	119
5T10Z2	670	2.36	1.13	2.30	2.28	54.92	0.25	0.44	2.28	0.62	72.43
BDS	146	0.00	0.00	0.56	0.00	41.03	10.51	0.00	4.26	0.06	211

Çalışmada kullanılan numune kodlarından 2.5T1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyünü; 2.5T2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyünü; 5T1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyünü; 5T2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyünü; 2.5Z1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. zeoliti; 2.5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. zeoliti; 5Z1, ilk süzmeden alınan 5 gr. zeoliti; 5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. zeoliti; 2.5TZ1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 2.5TZ2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 5TZ1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 5TZ2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 10T5Z1, ilk süzmeden alınan 10 gr. tavuk tüyü + 5 gr. zeoliti; 10T5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 10 gr. tavuk tüyü + 5 gr. zeoliti; 5T10Z1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + 10 gr. zeoliti; 5T10Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + 10 gr. zeoliti ve BDS, Boğacık dere suyunu temsil etmektedir.

Tablodaki değerler genel olarak incelendiğinde;

Krom elementinde, atık suyun tavuk tüyü ile muamelesi sonucunda gramaj artırılınca ve bir gün bekletilince sudaki konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Zeolitte ise bir değişiklik olmamıştır. İki birlikte suyla muamele edildiğinde zeolit miktarının artması ile sudaki miktarının azaldığı görülmüştür. Mangan elementinde, zeolitte daha fazla bekletilince sudaki konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Gramaj değişikliğinde çok fark olmadığı görülmüştür. Demir elementinde, tavuk tüyü ve zeolitte anında muamele etmekle bir gün bekletme arasında fark görülmektedir. Fazla bekleyince konsantrasyonda düşme olurken gramaj değişikliğinin fazla etkili olmadığı görülmektedir. Birlikte kullanımında ise, yine bir gün bekleme sonucu sudaki konsantrasyonu azalmıştır. Kobalt, nikel, bakır ve vanadyum elementlerinde, zeolit ve tavuk tüyü için gramaj ve süre uzatımının etkili olmadığı görülmekte olup birlikte kullanıldığında da gramaj farklılığının çok etkili olmadığı görülmüştür. Çinko elementinde ise suda bekletilmeyle sudaki değer hem zeolit hem tavuk tüyünde hem de birlikte muamele edildiğinde arttığı görülmüştür. Arsenik elementinde, suda bekletilmeyle sudaki değer hem zeolit hem tavuk tüyü hem de birlikte muamele edildiğinde fazla değişmediği, gramaj değişikliğinin de adsorplamada fazla etkili olmadığı görülmüştür. Aliminyum elementinde gramaj değişikliğinin çok etkili olmadığı fakat bekletilmeyle sudaki konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Stronyum, molibden, kadmiyum, antimon, sezyum, baryum, civa, talyum, uranyum ve kurşun elementlerinde, tavuk tüyü ve zeolit kullanımı ile sudaki konsantrasyonlarında gramaj değişikliği yapmanın ve uzun süre bekletilmenin etkili olmadığı görülmüştür.

Türkman ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, endüstriyel atık sulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlemek için klinoptilolit zeolit ile çalışma yapmıştır. İyon değiştirme çalışmasını; kesikli deney mekanizmasında, çeşitli karıştırma süreleri, karıştırma hızları ve Pb^{+2}

konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun çinko madeni işleme kurumu ham atık su örneklerinde devamlı akışlı kolonda gerçekleştirmiş ve çalışma neticesinde aktive edilmiş zeolitle daha fazla arıtma verimi sağlanmıştır (Türkman ve ark., 2001).

Yapılan diğer bir çalışmada Manisa Gördes klinoptilolitinin sulu çözeltilerden Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği hakkında araştırma yapılmış ve giderimde verime tesir eden çeşitli parametrelerle metal kaplama sanayisine nasıl uygulanabileceği araştırılmıştır. Araştırmada 0,4- 8 g/L aralığında değişen klinoptilolit doz miktarları için 5-50 dk süre aralığında, durağan pH değerlerinde ve iki değişik sıcaklıkta oluşturulan ağır metal giderme verimi inceleme neticesinde en fazla verim veren adsorbent dozunun 8 g/L olduğu ve karıştırma süresinin en uygun değeri olan 50 dk temas zamanı olarak belirtilmiştir (Özer, 2007).

Cesur, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş tavuk tüyü ile uzaklaştırılması çalışmasında, tavuk tüyleri deterjanla yıkanmış, 40°C’de fırında kurutulmuş ve 1-3mm uzunluğunda kısa filamentler halinde kesilmiştir. Tavuk tüyleri, ağır metal iyonları alımını artırmak için farklı koşullarda sitrik asit, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiştir. İşlem gören tavuk tüyleri sorpsiyon deneyleri öncesi defalarca deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonuç olarak hidrojen peroksitle modifiye edilmiş tavuk tüyünün en yüksek metal alım kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Cesur, 2010).

Uzun, 2014 tarihinde doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sulardan ağır metal gideriminin araştırılması çalışmasında; üç farklı ağır metalin (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) doğal materyal olan zeolitle adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorban olarak Balıkesir/Bigadiç yöresine ait zeolitten yararlanılmıştır. Kinetik ve izoterm araştırmalarına ilaveten adsorpsiyon işlemine tesir eden etmenler (karıştırma zamanı, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) her bir metal için araştırılmıştır. Gerçekleşen bütün araştırmalar neticesinde, ülkemizde çok yüksek miktarda bulunan ve maliyeti itibariyle gayet hesaplı olan zeolitin Cr (III), Ni ve Cu gibi ağır metaller açısından iyi bir adsorban olduğunu bildirmiştir (Uzun, 2014).

Al-Asheh ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada. atıksudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında tavuk tüylerinin faydalı kullanımı çalışmasında, doğal ve kimyasal olarak işlenmiş tavuk tüylerinin atıksudan bakır ve çinko giderimi için adsorban olarak yetenekleri test edilmiş, sonucunda Freundlich izoterm modeli, çinko ve bakıra yönelik tüm adsorbentlerin denge sonuçlarını iyi temsil ettiğini belirtmiştir (Al-Asheh ve ark., 2003).

Özdemir ve Kocatürk muamele edilmiş tavuk tüyü ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesi çalışmasında Cu , Cd , Ni ve Zn iyonlarının düşük konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerinden giderilmesinde tavuk tüyleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda bilhassa ağır metal

iyonunun düşük konsantrasyonda bulunduğu atık sular veya kullanım suları için, tavuk tüylerinin az maliyetli ve gelecek için umut veren biyolojik bir malzeme olduğu belirtilmiştir (Özdemir ve Kocatürk, 2010).

Yapılan çalışmalarda dikkate alındığında tavuk tüyünün her element için değil bazı elementler için arıtımda uygun ve zeolitin de adsorplama özelliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bizim çalışmamız da bunu desteklemektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak, zeolit ve tavuk tüyünün, elementleri bünyesinde tutmasında zeolitin daha etkili olduğu ve zeolitin adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmekle beraber Al, Zn, Fe gibi elementlerin hem tavuk tüyünde hem de zeolitte uzun süre suda bekletilmesi ile adsorplamayı daha iyi yaptığı düşüncesine varılmıştır. Uzun süreli bekletmenin adsorplama üzerine etkisi elementten elemente değişmektedir. Hem zeolit hem tavuk tüyü birlikte kullanıldığında atık su arıtımında olumlu etkisi gözlemlenmiştir. Gramaj farklılığının tek başına muamelede tavuk tüyü ve zeolit için etkili olmadığı fakat birlikte kullanımında zeolitin gramajının fazla olması daha iyi adsorplama yaptığı düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Böyle bir çalışma çok yeni ve daha önceden yapılmadığı için bilime katkısı anlamında önemlidir. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde tavuk tüyü malzemesinin bazı elementlerin arıtımında önemli olduğu, çalışmada kullanılan diğer malzeme olan zeolitin de adsorplama özelliğinin daha iyi olduğu görülmekle birlikte bu sonuçlar yapılan çalışmayla uyum göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklendiği için birime desteklerinden dolayı teşekkür ederiz (Proje No: FEN-BAP-A-250221-42).

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Al-Asheh S., Banat F. (2003), “Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites”, *Separation and Purification Technology*, 33:1-10.
- Ali, R.M., Hamada, H.A., Hussein, M.M. and Malash, G.F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- Aymaz, R. (2009). *Isparta Antalya Burdur üretim işletmelerinin çevre konularına ve çevre muhasebesine yaklaşımlarına ilişkin bir araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Isparta.
- Bartels, T. (2003). Variations in the morphology, distribution, and arrangement of feathers in domesticated birds. *Journal of Experimental Zoology Part B: Molecular and Developmental Evolution*, 298(1), 91-108.
- Bilgin, Ö. (2009). *Gördes zeolitlerinin hammaddesel özelliklerinin incelenmesi ve değişik sektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılması*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Can, C. E. (2018). *İtakonik asidin anyonik reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımı*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Cesur, N. (2010). *Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş tavuk tüyü ile uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Chatterjee, S., Lee, M.W. and Woo, S.H. (2010). Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101 (6), 1800-1806.
- Chinta, S.K., Landage, S.M. and Yadav, K. (2013). Application of chicken feathers in technical textiles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (4), 1158-1165.
- Çufadar, F. (2020). *Şabazit minerali (zeolit) ile sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ersoy, B. (2000). *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fan, X. (2008). *Value-added products from chicken feather fibers and protein*. Ph. D. Dissertation, Auburn University, Department of Polymer and Fiber Engineering, Auburn, Alabama, USA.
- Fernbank Science Center (2011). Feather structure and types of feathers. Web site: <http://fsc.fernbank.edu/Birding/feathers.htm>.
- Grant, D.C., Skriba, M.C. and Saha, A.K. (1987). Removal of radioactive contaminants from westvalley waste streams using natural zeolites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 6, 104-109.
- İlhan, S., Nourbakhsh, N.M., Kılıçarslan, S. and Özdağ, H. (2004). Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by staphylococcus saprophyticus. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 50-57.

- Jones, L. N., Riven, D. E. and Tucker, D. J. (1998). *Handbook of fiber chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Karakaya Çelik, M. ve Karakaya, N. (1998). *Sistematik mineraloji*. Konya: Bizim Büro Basımevi.
- Martinez-Hernandez, A. L. and Velasco-Santos, C. (2012). *Keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites. Keratin: Structure, Properties and Applications*. Nova Science Publishers, Inc.
- Misra, M., Kar, P., Priyadarshan, G. and Licata, C. (2001). Keratin protein nano-fiber for removal of heavy metals and contaminants. *MRS Symposium Fall* (pp. 1-7). Boston.
- Özbolet, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Özdemir, G. ve Kocatürk, S. (2010). İşlem görmüş tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması. *IX. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi* (s. 356-362). Ankara: Gazi Üniversitesi.
- Özer, Ç. (2007). *Endüstriyel atık sularından kaynaklanan nikelin klinoptilolit kullanımı ile giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Reddy, N. and Yang, Y. (2007). Structure and properties of chicken feather barbs as natural protein fibers. *Journal of Polymers and The Environment*, 15(2), 81-87.
- Rona, E. B. (2019). *Endüstriyel atık sularındaki ağır metallerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Saravanan, K. (2012). Exploration on amino acid content and morphological structure in chicken feather fiber. *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*, 7(3), 1-6.
- Schmidt, W. F. and Jayasundera, S. (2004). *Microcrystalline avian keratin protein fibres, Natural fibers, plastics and composites*. F.T. Wallenbergerand N.E. Weston (Ed.) Kluwer Academic Publishers: Boston.
- Schmidt, W. F. and Line, M. J. (1996). Physical and chemical structures of poultry feather fiber fractions in fiber process development. *Nonwovens Conference TAPPI Proceedings* (pp. 135-141). Tennessee.
- Seyitoğlu, M. F. (2011). *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- T.C. Çevre ve İklimlendirme Bakanlığı (2008) RG-13/2/2008-26786
- Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ. (2001). Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(2), 13-19.
- Türkmen, A. ve Aras, S. (2011). İskenderun Körfezi'nde deniz suyu ve sedimentte oluşan ağır metal birikiminin incelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 1(3), 1-23.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Tore, Y. and Ates, A. (2009). Determination of etals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas. *Food Chemistry*, 113(1), 233- 237.
- Uzun, F. (2014). *Doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sularından ağır metal gideriminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Uzun, M. (2010). Tavuk tüyü ile dünyayı kurtarmak. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 516, 82-85.
- Yıldız, S. (2019). *Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen nanoparçacıklar ile sularından ağır metal gideriminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, H. (2014). *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin biomaterials*. Doctoral Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Departament de Química, Barcelona, Spain.