

Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal GiderimiBerat Çınar Acar^{1*}, Mehmet Bahadır Acar²¹ Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye² Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü 35100, İzmir, Türkiye**Öne Çıkanlar**

- Endüstriyel süreç ve ürünlerde ağır metal kullanımının kontrolsüz şekilde artış göstermesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken, diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine neden olmaktadır.
- Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, kanserojen ve/veya toksisite etkinliği nedeniyle, insan, çevre ve gıda açısından ciddi tehlike oluşturmaktadır.
- Ağır metallerin uygun yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması gerekmektedir.

Makale Bilgileri

Geliş: 17/02/2022

Kabul: 01/03/2022

Anahtar Kelimeler

Ağır metal,
Atık su,
Kimyasal giderim
yöntemleri,
Toksisite,
Adsorpsiyon

Öz

Sanayi ve insan faaliyetlerinin gelişimiyle birlikte çevreye kontrolsüzce salınan ağır metallerin atık sularda varlığının gözlenmesi giderek artmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren atık sular tüm canlılar için önemli tehlike kaynağı olarak görülmektedir. Ağır metal birikimi ciddi çevre sorunlarına neden olmanın yanı sıra gıda güvenliği, insan sağlığı ve ekosistem için önemli ölçüde tehdit oluşturan unsurlardan biri hâline gelmektedir. Su ve besinler yoluyla vücuda alınan ağır metaller, canlılarda birikime uğrayarak tüm yaşam aktivitelerine zarar verebilme ve değiştirebilme potansiyeline sahiptir. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından ve toksik ve/veya kanserojen özellikte olduklarından dolayı izin verilen limit değerlerin üzerindeki derişimlerde bulunması, ekosistem için kritik sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu kirleticilerin toksik etkileri hem metalin özelliğine hem de alınan doz ve maruz kalma şekline göre farklılık göstermektedir. Havaya salınan ağır metallerin, ya havadan aerosol, toz hâlinde solunmasıyla ya da bitkiler ve besin zinciri yoluyla canlılara aktarılmasıyla kontaminasyon gerçekleşmektedir. Endüstriyel atık suların içme sularına karışması da en tehlikeli bulaşma yollarından birisidir. Endüstriyel, tarımsal ya da evsel atıkların bilinçsizce ve kontrolsüzce çevreye salınması sonucu hava, su ve toprak kaynaklarında gözlenen kirliliğin giderilmesi için çeşitli kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, adsorpsiyon, filtrasyon en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır.

The Investigation of Cytotoxic and Genotoxic Potential of Methidathion Insecticide/Acaricide by Allium Test**Highlights**

- The uncontrolled increase in the use of heavy metals in industrial processes and products causes come to an end of natural resources on the one hand, and causes water, air and soil pollution on the other.
- Due to the non-biodegradability of heavy metals, their carcinogenic and/or toxic activity, they exhibit a serious danger to humans, the environment and food.
- Heavy metals must be removed and/or recovered by appropriate methods.

Article Info

Received: 17/12/2022

Accepted: 01/03/2022

Keywords

Heavy metal,
Waste water,
Chemical removal
Methods,
Toxicity,
Adsorption

Abstract

With the development of industry and human activities, the presence of heavy metals, which are released into the environment uncontrollably, in wastewater is increasing. For this reason, wastewater containing heavy metals is seen as an important source of danger for all living things. Besides causing serious environmental problems, heavy metal accumulation is becoming one of the factors that pose a significant threat to food safety, human health and the ecosystem. Heavy metals taken into the body through water and nutrients have the potential to damage and change all life activities by accumulating in living things. Since heavy metals are not biodegradable and are toxic and/or carcinogenic, their presence in concentrations above the permissible limit values causes critical health problems for the ecosystem. The toxic effects of these pollutants are different from according to both the properties of the metal, the dose taken and the form of exposure. Contamination occurs when heavy metals released into the air are either inhaled as aerosols or dust from the air or transferred to living things through plants and food chain. Mixing of industrial wastewater with drinking water is one of the most dangerous ways of contamination. Various chemical methods are applied to eliminate the pollution observed in air, water and soil resources as a result of the unconscious and uncontrolled release of industrial, agricultural or domestic wastes to the environment. Chemical precipitation, ion exchange, membrane separation, adsorption, filtration are among the most commonly used methods.



1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi, insanların aşırı tüketim isteği, düzensiz kentleşme, kontrolsüz nüfus artışı, endüstriyel alandaki gelişmeler, nükleer atık ve ağır metal birikimi doğal kaynakların kirlenmesine neden olarak günümüzün en önemli çevre sorunlarını oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel alanlarda etkin olarak kullanılan metallerin, atık sulara bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde bulunması canlı sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Ağız, solunum ve deri yolu ile vücuduna alınan ağır metallerin çeşitli dokularda birikime uğraması sonucu birçok hücrel bozukluğun oluşumu gözlenebilmektedir. Su kirliliği ile ilgili sağlık sorunları arasında; böbrek, üreme, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi işlev bozuklukları, mutajenez, kromozomal kırıklar, solunum toksisitesi, cilt ve dermatit tahrişleri, egzama ve ülser oluşumu, kaşıntı, sulu gözler ve astım semptomları yer almaktadır [1-5]. Metal kirliliği kimyasal ve biyolojik yollarla tamamen giderilememekte ancak bir metal bileşimin başka bir bileşiğe dönüşümü sağlanabilmektedir [6].

Krom, arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metallerin antropojenik faaliyetlerde yaygın ve bilinçsiz olarak kullanılması, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan olumsuz etkilere neden olmaktadır [7]. Bu nedenle; toksik ve/veya kanserojen özellikte olan, canlı ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara neden olabilen ağır metallerin uygun yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması oldukça önemlidir. Bu derlemede; ağır metallerin toksik etkileri ve kimyasal yöntemlerle giderim tekniklerinden bahsedilmektedir.

2. AĞIR METALLER VE TOKSİK ETKİLERİ

Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır. Eser miktardaki birçok metal, canlı organizmalarda çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri sürdürmek için hayati önem taşımaktadır [8]. Ağır metaller; fiziksel özellik bakımından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metallere [9, 10]. Ayrıca çeşitli çevresel matrislerde eser konsantrasyonlarda bulunduğu için eser element olarak da nitelendirilmektedirler [11]. Arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metaller canlı sağlığına ve çevre kirliliğine neden olan en yaygın kirleticilerdir [12-15].

Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, kanserojenliği, toksisitesi ve çevresel stabilitesi gibi özellikler nedeniyle, gıda zinciri ve çevre kontaminasyonu durumunda önemli bir tehdit unsuru olarak karşımıza çıkmaktadır [16, 17]. Zararsız yan ürünlere ayrıştırılmadıkları için ancak biyolojik, kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle daha az toksik formlara dönüştürülebilir. Besin zinciri yoluyla vücuda alınan ağır metaller, yeterince metabolize edilemedikleri için vücutta birikerek sitotoksik ve mutajenik etki gösterirler [18]. Bu nedenle yüksek miktarda ağır metallere maruz kalmak akut zehirlenme, kardiyovasküler ve nörolojik hastalıklar ve kanser gibi kronik hastalıklara neden olacağından canlı sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [19]. Dünya sağlık örgütü tarafından, toksik ağır metallerin içme suları ve atık sulara bulunmasına izin verilen maksimum sınır değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir [20, 21]. Endüstride çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan metaller, gerekli önlemlerin alınmadığı durumlarda, atık sularla çevreye yayılarak doğada akümülyasyona uğramaktadırlar. Ayrıca besin zinciri boyunca insan vücudunda birikerek çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan sanayi atıklarının, prosedürlere uygun olarak arıtımı yapılmadan göl, nehir, deniz ve okyanus gibi ortamlara verilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar ve çevresi için oldukça zararlı etkiler yaratmaktadır [22].

Çizelge 1. Ağır metallerin izin verilen sınırları ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri [20, 21]

Kirleticiler	İçme suyunda	Atık sularda	Toksik etkileri
Bakır	<2 mg/L	1 mg/L	Gastrointestinal etkiler Wilson hastalığı geninin taşıyıcıları Bakır homeostazının metabolik bozukluğu
Çinko	<3 mg/L	2-5 mg/L	Cilt tahrişleri Anemi Bulantı/kusma
Manganez	<0,12 mg/L	< 0,2 mg/L	İnhalasyon (soluk alma) maruziyetini takiben nörolojik etkiler Psikolojik belirtiler (sinirlilik, duygusal kararsızlık)
Arsenik	<0,01 mg/L	n/a	Hiper ve hipopigmentasyon Periferik nöropati Cilt kanseri Mesane ve akciğer kanseri Periferik vasküler hastalık
Kadmiyum	0,003-0,005 mg/ L	0,003 mg/L	Solunum yolu ile kanserojen Böbreklerde birikim nedeniyle böbrek sorunu
Krom	<0,05 mg/L	0,05 mg/L	Cr(VI)'nın kanserojen etkisi Karaciğer, böbrek, mide ve bağırsaklara zarar verme Ciltte alerjik reaksiyonlara yol açma
Kurşun	<0,01 mg/L	0,01 mg/L	İskelette birikir ve kemik sorunları yaratma Merkezi ve periferik sinir sistemlerini olumsuz etkileme.
Cıva	0,006 mg/L	0,05 mg/L	Ağızdan yutulması gastrointestinalde problem yaratma Böbrek hasarı ve bazı iyi huylu tümörlerin insidansını (oluş sıklığını) artırma
Nikel	0,02-0,07 mg/L	0,02 mg/L	Sinirlilik, bulantı, kusma, uyku güçlüğü

Bir maddenin olumlu ya da olumsuz etki göstermesi, çevrede ve /veya canlı vücudunda bulunuş miktarı ile ilişkilidir. Bilindiği üzere zehir ile panzehir arasındaki en belirgin fark derişimleridir. Yaşamın sürdürülebilmesi için gerekli olan metallerin derişimleri eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlamaktadır. Fe, Cu, Zn, Ni, Se gibi vitamin ve hormonların yapısına katılan bazı metaller izin verilen sınır değerinin üzerinde toksik etki gösterebilmektedirler [13, 19, 23, 24]. Ağır metaller canlının türüne, beslenmesine, sağlık durumuna, genetik yapısına, metal iyonunun yapısına, kimyasal özelliklerine, maruz kalma şekline ve konsantrasyonuna bağlı olarak toksik etki göstermektedir [25,26]. Hücre içi metabolik süreçlerde DNA ve mitokondri hasarı, oksidatif protein yıkımı, astım, romatizma, alerji, depresyon, Alzheimer ve Parkinson hastalığı gibi birtakım bozukluklara neden olarak vücutta toksik etki oluşturmaktadırlar [13, 23].

Endüstriyel proses ve ürünlerde ağır metal kullanımının kontrolsüz şekilde artış göstermesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken, diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Su yollarına endüstriyel atık su ve kanalizasyon deşarjı, su yaşamında önemli bir metal kirliliği kaynağı olarak tanımlanmıştır [27]. Bu durum canlıların ağır metal ile temasını kaçınılmaz hâle getirmektedir [18]. Bu nedenle, dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altında tutulabilmesi için zaruri önlemlerin alınması ve var olan yöntemlerin modernize edilmesi gerekmektedir.

3. AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ

Metal iyonlarının atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması günümüzde çok önemli bir problemdir. Çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturan kirleticilerin atık sudaki kontrol edilemeyen deşarjını düzenlemek için; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökelme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir [28, 29]. Kirleticilerin uzaklaştırılması için en uygulanabilir yöntemin belirlenmesinde eklenen kimyasallar, adsorbanlar, başlangıç konsantrasyon, pH değeri ve diğer çalışma koşulları gibi parametreler oldukça önemlidir [14]. Çizelge 2’de ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj-dezavantajları gösterilmektedir [30].

Çizelge 2. Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj-dezavantajları [30]

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Kullanımı kolay Maliyeti düşük	Yüksek derişimlerde ayrılma güçlüğü Performans etkinliğinin yetersizliği Toksik çamur üretimi
Elektrokimyasal Yöntemler	Metalik giderimi yüksek	Maliyeti yüksek malzeme (elektrot) kullanımı Yalnızca yüksek derişimlerde verimlilik
Ters Osmoz	Kullanımı kolay Maliyeti düşük	Yüksek basınçlı sistemler
İyon Değişimi	Metallik giderim etkinliği yüksek Saf atık geri kazanımı	Partiküllere karşı hassas olma Yüksek maliyetli reçine
Buharlaştırma	Saf atık kazanımı	Yüksek enerji ihtiyacı Yüksek maliyet gereksinimi Toksik çamur üretimi
Membran	Saf atık kazanımı	Yüksek basınçlı sistemler Membran boyutu Uygulanabilirliği için yüksek maliyetlere ihtiyaç duyulması
Adsorpsiyon	Ucuz Etkin kullanılabilirlik Kirleticilerin gideriminde uygulanabilirlik	Bütün metallerde uygulanabilirlik Düşük derişimlerde etkin olma

3.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Atık sudaki iyonik bileşenleri uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem; çökeltici maddelerin eklenmesiyle, çözünür bileşimi çözünmez bir forma dönüştüren kimyasal bir reaksiyonla sonuçlanır. Çoğu metal uygun çökelme pH’ında hidroksit olarak çökeltilir, ancak sülfür ve karbonat çökeltmesi gibi diğer yöntemler de yaygın olarak kullanılmaktadır [31]. BrbootI ve ark., (2011) Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II)’nin giderilmesi için kireç (CaO) and kostik soda (NaOH) yerine magnezyum oksit (MgO) kullanımının etkinliğini araştırmışlardır. Çöktürücü ajan olarak MgO kullandıklarında; çamurun taneli, yoğun, kolayca çökebilir ve suyu alınmış durumda olduğunu, CaO kullandıkları durumunda ise düşük çökelme hızı ve susuzlaştırma zorluğu gözlemlendiğini bildirmişlerdir [32]. Bir başka çalışmada, asitli toprak tuzlu su sızıntı suyundan ağır metallerin uzaklaştırılması için kimyasal çökeltme yöntemi uygulanmıştır. Ca(OH)₂ kullanılarak yapılan kimyasal çökeltme işleminin Cr, Cu, Ni ve Zn metallerini azaltmada etkili olduğu ancak Cd ve Pb’yi azaltmadığı tespit edilmiştir [33]. Kimyasal çöktürme tekniği, basit ve kolay çalıştırılabilir ekipman gerektiren en ucuz teknolojilerden biri olarak

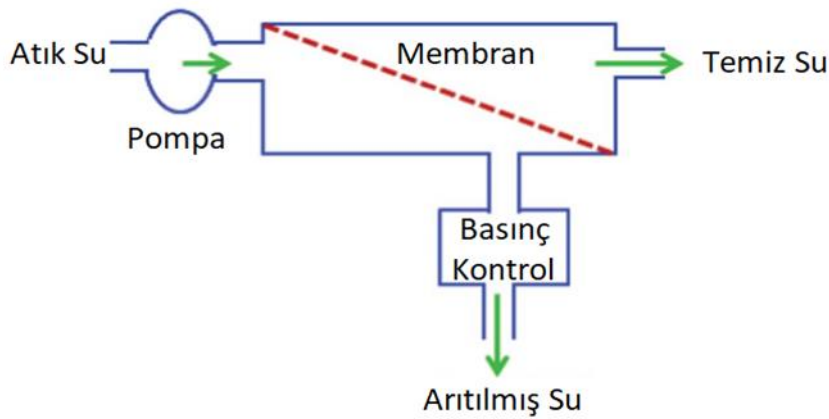
görünse de yöntemin büyük miktarda toksik çamur üretmesi olumsuz sorunlar teşkil etmektedir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu metallerin uzaklaştırılması için de yetersiz kalmaktadır [21].

3.2. Elektrokimyasal Yöntem

Su ortamına uygun elektrotlar ile verilen elektrik akımı sayesinde gerçekleşen bir arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrotlar ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasında yer alan ara yüzeye transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör; bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olmakta, anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırmaktadır. Oksidasyon durumundaki değişimler, türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine neden olmaktadır. Elektrokimyasal arıtım, suyun iletkenliğine, akım yoğunluğuna, elektrot tipine ve yüzey alanına bağlı olarak etkinlik göstermektedir. Alüminyum (Al^{3+}) ve demir (Fe^{3+} , Fe^{2+}) elektrotları elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde en yaygın kullanılan elektrotlardır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri; ağır metal, yağ, organik madde, nitrat, fenol kirliliğinin gideriminde ve içme suyu ile evsel atık suların arıtımı gibi pek çok alanda uygulanmaktadır [34]. Metal seçiciliği, ek kimyasal gereksinim ihtiyacı olmaması, yüksek giderim verimliliği ile hızlı ve kontrollü çalışma, daha düşük seviyede üretilen çamur gibi özelliklerden dolayı avantajlar sağlamaktadır. Ancak pH'a duyarlı süreç, yüksek maliyetli elektrot gereksinimi ve bunu izleyen artan elektrik maliyeti, sadece yüksek derişimlerde etkin olması ve tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır [21, 35, 36].

3.3. Ters Osmoz

Oldukça hassas membran filtrasyon yöntemidir. Genellikle endüstriyel atık suların arıtımında, çözülmüş organik ve inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla uygulanan yüksek basınçlı bir sistemlerdir. Filtrasyonu sağlamak için selüloz, polieter ve poliamid gibi çeşitli membranlar kullanılır. Bu süreçte serbest enerji başta olmak üzere, basınç, pH ve çalışma süresi oldukça önemli parametrelerdir [37]. Şekil 1'de basit ters osmoz sistemi ile su arıtımı gösterilmektedir. Ters osmoz sisteminde su, membranda yer alan gözeneklerden yüksek basınçla geçmeye zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganik moleküller gözeneklerden geçebilirken, su içerisinde yer alan maddelerin birçoğu gözeneklerden geçemediği için konsantrasyonlu su olarak dışarı atılmaktadır. Bu işlem ile yüksek kaliteli ve istenilen miktarda su elde edilmektedir [38].



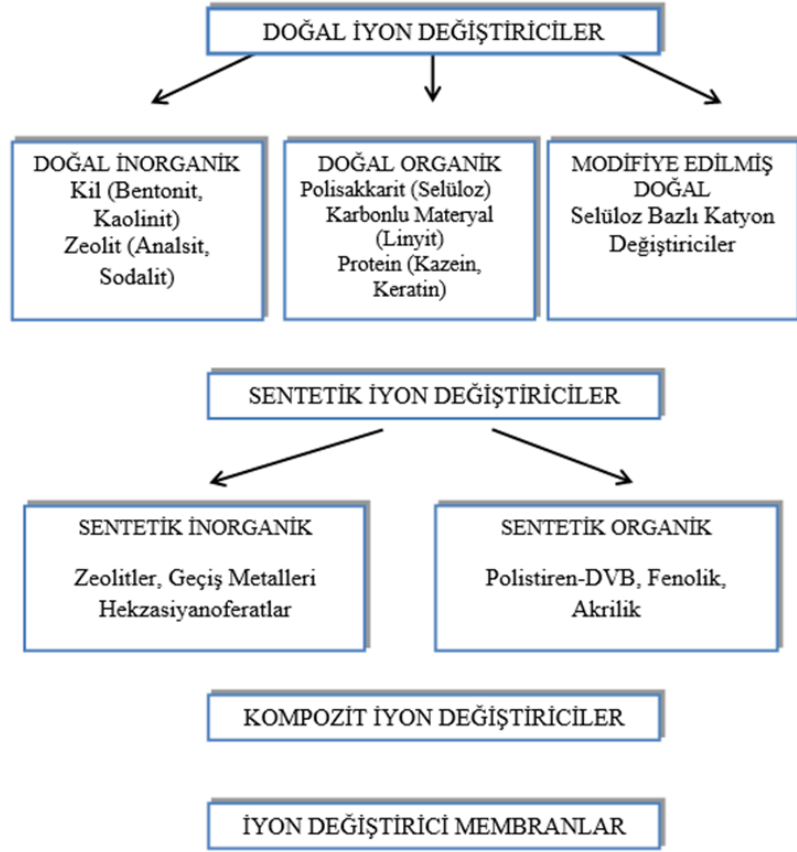
Şekil 1. Ters osmozun temel tasarımı [38]

3.4. İyon Değişirme Yöntemi

Çeşitli modern iyon değiştiriciler ve elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı yüzeye bağlı hâlde bulunan iyonların, atık suda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesini sağlayan, teknolojik açıdan basit ve etkili bir yöntemdir. Dış çözültideki hareketli iyonların, katı matrisin içerdiği fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı iyonlarla yer değiştirmesi durumuna iyon değiştirme denir. Bu yöntem, nispeten büyük hacmi yönetirken milyarda bir parça (ppb) seviyelerini uzaklaştırabilmektedir. Ayrıca hem katyonların hem de anyonların gideriminde oldukça etkilidir [21]. Fonksiyonel gruplar negatif yüklü olduğunda değişim katyonlarla, pozitif yüklü olduğunda ise anyonlarla gerçekleşmektedir. İyon değişim dengesi; iyon değişim izotermi, ayırma faktörü, seçicilik katsayısı, termodinamik denge sabiti ve dağılım katsayısını içermektedir. Seçicilik katsayısı sabit bir değer değildir ve deneysel koşulların durumuna göre (Örneğin; derişim, sıcaklık ve diğer iyonların varlığı) değişim gösterebilmektedir. Fiziksel parametreler ve fonksiyonel grupların derişiminde oluşan değişiklikler ise dağılım katsayısı üzerinde oldukça etkilidir. İyon değiştiriciler, elektrolit çözelti ile temas ettiklerinde çözünmüş iyonlar, iyon değişim ortamının hem yüzeyinde hem de gözeneklerinde konsantre olmaktadır. Zayıf elektrolit ya da elektrolit olmayan bir çözeltide, iyon değiştiriciler tarafından sorpsiyon, iyonik olmayan adsorbana benzerlik göstermektedir. Kuvvetli elektrolit bir çözeltide ise, iyon değişim ortamında sabit iyonik gruplar ve çözeltideki iyonlar arasında, elektrostatik etkileşim nedeniyle bir sorpsiyon dengesi oluşmaktadır. Sorpsiyon dengesi, genellikle sorpsiyon izoterm eğrileri ile sunulmaktadır [39, 40].

İyon değişimi, düşük enerji içeriği gerektiren bir prosestir. Bu nedenle organik ve inorganik maddelerin düşük derişimlerinin (250 mg/L'e kadar) uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi, içme ve endüstriyel atık suların arıtılması, suların yumuşatılması ve deiyonizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevre ve sağlık açısından toksik olan kromun endüstriyel atık sulardan gideriminde kullanılan bir yöntem olmasının yanı sıra, iyon değiştirici reçinelerdeki yağ, gres, silika, organik madde birikimi ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilikten dolayı fazla tercih edilmemektedir [38]. Bu yöntemin dezavantajı; değişim matrisinin atıktaki organik ve diğer katılar tarafından kolayca kirlenmesi nedeniyle konsantre metal çözeltisi kullanılması durumunda etkili olamamasıdır [41].

İyon değiştiriciler, katyon ve anyon değiştiriciler olarak iki tiptir. İyon değişim prosesleri için farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip doğal veya sentetik formlarda bulunan çeşitli materyaller kullanılmaktadır. İnorganik materyaller, genellikle çok yüksek kimyasal dekontaminasyonun gerek duyulmadığı sıvı atık akışı işlemleri için kullanılmaktadır. İnorganik iyon değişim ortamı; kontamine olmuş sıvıların belli devridaim amaçları veya sıvıdaki ağır metal derişim düzeyinin, yeniden sınıflandırılmasına izin verecek şekilde saflaştırıldığı sistemlerde yaygın olarak kullanılması buna örnek olarak verilebilir. Yüksek derecede seçici inorganik materyaller, rekabet eden iyonların çok yüksek derişimde bulunduğu durumlarda dahi iyon değişimini mümkün kılmaktadır. Ağır metallerin sıvı atıklardan uzaklaştırılmasında, bertaraf etme maliyetlerini asgari düzeye indirmek için, ikincil atık hacmini uygun bir şekilde azaltmak ve nihai depolama koşulları oldukça önemlidir. Pratik saha uygulamaları, boşaltımdaki düzenlemeleri daha sınırlayıcı olmaya zorladığından, yüksek derecede seçici inorganik iyon değiştiriciler bu tür problemlerin çözümünde önemli bir rol oynamaktadırlar. Kimyasal kararlılık, özellikle de düşük çözünürlük inorganik iyon değiştirici materyallerin kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Örneğin; zeolitlerin çoğu, asidik ve alkali ortamların her ikisinde de çözünebilir olduğundan, yalnızca sınırlı bir pH aralığında (pH 4-9) etkin olmaktadır [39]. İyon değişimi sürecinde kullanılacak iyon değiştiricilerin kimyasal, fiziksel ve ısı kararlılık, kontrollü ve etkin değişim kapasitesi, homojenlik, hidrofilik yapı, hızlı iyon değişim özellikte olmalarının yanı sıra, maliyetinin de makul seviyelerde olması oldukça önemlidir. En sık kullanılan iyon değiştiriciler arasında sodyum silikatlar, zeolitler, polistiren sülfonik asit, akrilik ve meta-akrilik reçineler yer almaktadır [38, 40]. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler Şekil 2'de sınıflandırılmıştır. İyon değişim prosesi, kesikli (batch), kolon ve membran olmak üzere çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir. Çizelge 3'te iyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır [39].



Şekil 2. Atık yönetiminde kullanılan iyon değişiriciler [39]

Çizelge 3. İyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [39]

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kesikli	İmalat ve işlem kolaylığı Küçük ölçekte uygulamalar için uygun Çok çeşitli iyon değişim ortamları kullanılabilir Özel işleme sorunlarına kolay uyumlu Granüler materyale gerek duyulmaz	Manuel işlem geniş atık hacimleriyle çalışmada yavaş Katı/sıvı ayırımı gerektirir Sadece atmosferik basınçta ve ortam sıcaklığında çalışılır
Kolon	İşlem kolaylığı Çok çeşitli ortamlar için uygun Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılabilir Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkün	Geniş ekipman maliyeti Rejenerasyonun ekstra ekipman gerektirmesi Bazı inorganik iyon değişiricilerin borulardan taşınma zorluğu Ön filtre işlemi gerektirmesi Granüler materyal gerektirmesi
Membran	Hem atık işleme hem de akışkan deriştirme tekniği olarak kullanılabilir Ön filtre işlemi gerekli değildir Granüler materyale gerek duyulmaz Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkündür	Geniş ölçekte işlem için ekipman maliyeti yüksektir

3.4.1. Kesikli yöntem

Hem inorganik hem de organik ortamlar için uygulanabilirliği en kolay ve basit olan yöntemdir. Genellikle küçük ölçekteki uygulamalar için kullanıldığından karmaşık donanımlara gerek duyulmamaktadır. Bu işlem iyon değişim parametrelerini (iyon değişim kinetiği, kapasite tayini, en uygun reçine miktarının bulunması) incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Sıvı atık uygun bir kapta belli bir miktar iyon değiştirici ile karıştırılır. Gerekli iyon değiştirici miktarı ve değişim hızı Eşitlik (1)'de belirtilen denklem yardımı ile hesaplanır

$$K_d = (D_f - 1) \times (V/m) \quad (1)$$

K_d : Ölçülen dağılım katsayısı

D_f : Dekontaminasyon faktörü

V : Saflaştırılacak sıvı hacmi

m : İstenen dekontaminasyon faktörüne ulaşmak için gerekli iyon değişim miktarı.

Karışımın dengeye gelmesi için belirli bir süre karıştırılması gerekir ya da karıştırmadan bir süre bekletilir. Bu süre sonunda iyon değiştirici ortamın süzme, santrifüjleme gibi ayırma teknikleri ile sıvıdan ayrılması sağlanır [39].

3.4.2. Kolon yöntem

Sistem, çözeltinin belirli bir akış hızı ile kolon boyunca akmasını sağlayan giriş, çıkış ve akış dağıtımının yanı sıra, iyon değiştirici ortamının dışarıya kaçmaması için iç ve dış tutma elekleri gibi düzeneklerden oluşmaktadır. Ayrıca, işlevini yitirmiş iyon değiştiricilerin yenileri ile değiştirilmesini sağlamak amacıyla, tutma eleksiz ikinci bir boşaltma ve doldurma devresi bulunmaktadır. Kolonlarda genellikle küresel tip iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Kolonlar, sistem gereksinimini karşılamak için, farklı boyutta çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. İyon değiştirici kolonlar için tipik çalışma koşulları Çizelge 4'te verilmiştir. Kolon sistemleri, tek yataklı (katyon ve anyonlar için ayrı kolonlar) veya karışık yataklı sistemler (katyon ve anyon ortamı belirli bir oranda, genellikle eşit oranlarda karıştırılmış kolon) olarak sınıflandırılmaktadır. Çoğunlukla daha az donanım gerektirmeleri ve basit olmaları nedeniyle karışık yataklı sistemler tercih edilmektedir [39].

Çizelge 4. İyon değişim kolonları için işlem koşulları [39]

	İnorganik Ortam	Organik Küre Reçine	Organik Toz Reçine
Partikül boyutu (μm)	250 – 3000	500 – 2000	5 – 150
Partikül yoğunluğu (kg/L)	0,5 – 1,8	0,6 – 0,8	1,1 – 1,2
Drenaj sonrası su içeriği (%)	40 – 80	40 – 60	50 – 80
İyon değişim tipi	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon
pH	1 – 13	1 – 14	1 – 14
Dekontaminasyon Faktörü	100 – 1000	10 – 1000	10 – 1000

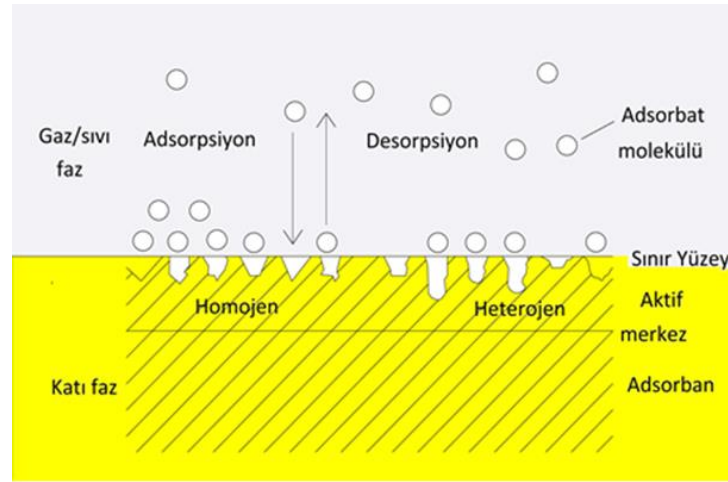
3.4.3. Membran sistemler

Membran; çok sayıda işleme prosesinde kullanılmakta olan, atık su arıtım teknolojilerinde yaygın olarak uygulanan alternatif bir ayırma tekniğidir. Membranlar; polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilmekte ve gözenekli-gözeneksiz, simetrik-asimetrik veya kompozit formda olabilmektedirler [42]. Membran sistemler genel olarak filtrasyon, saflaştırma, arıtma, fraksiyonlara ayırma gibi amaçlar için kullanılmaktadır. Atık sudan kromu uzaklaştırılmak için uygulanan kimyasal süreçlerle krom ortamdan tamamen uzaklaştırılmadığı gibi, tabaklama işlemi esnasında da yan ürün olarak çamur oluşumu gözlenmektedir. Üstelik bu çamurda bir miktar krom bulunmaktadır. Çamurun oksijen içeren ortamda yakılması hava kirliliği ve krom oksidasyonuna yol açtığından dolayı uygulanabilirliği söz konusu olamamaktadır. Membran filtrasyon sistemleri ile hem çamur ortadan kaldırılırken hem de kromun geri

kazanımı sağlanmaktadır. Ancak sistemin çalıştırılması için gerekli ekipman, sistem, test çalışmaları ve mühendislik hizmetlerinin yüksek maliyet oluşturması sistemin uygulanabilirliğini azaltmaktadır [43].

3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemleri gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir [30]. Yüzeyde derişimi artmış olan cisme adsorplanan madde (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorban denir. İyon ya da moleküllerin katı adsorbanın sınır yüzeyinde bulunan aktif merkezlere tutunması adsorpsiyon, yüzeye tutunan adsorplanmış maddelerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3'te katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları gösterilmektedir [44]. Adsorpsiyon prosesi; düşük maliyet, kullanılabilirlik, verimlilik ve etkinlik gibi önemli avantajlar sağlaması nedeniyle atık sudan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkin bir yöntemdir. Bu teknik, düşük derişimlerde bile kirleticilerin uzaklaştırılmasında aynı derecede etkili olmaktadır. Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorplanan maddelerin cinsine ve derişimine, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşullarına (sıcaklık, pH vb.) ve adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenmektedir [14, 44, 45, 46].



Şekil 3. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [44]

3.5.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvveti ile bağlar arasındaki enerjiye göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon yöntemi bulunmaktadır [47]. Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında *Van der Waals* çekim kuvvetine dayanan bir bağlanma prosesidir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ oluşumu meydana gelmezken sadece *Van der Waals* çekim kuvveti ve bunun yanı sıra *dipol*, *dipol-dipol* dağılma kuvvetleri ve genellikle 50 kJ/mol'un altında olan çekim kuvvetleri gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküller yüzeye zayıf olarak bağlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun derecesi azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun geri dönüşümlü yapısından faydalanarak, katalizör hazırlama, hidrojen depolama ve arıtma için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir [48, 49].

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal bağlar oluşturarak kimyasal reaksiyona girmektedirler. Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında etkileşim kuvveti fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksektir ve 60–450 kJ/mol aralığında değişim göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar koparak yeni bağlar oluşmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ısı kimyasal reaksiyon ısı ile kıyaslanabilir büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun hızı da

artış göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak kuvvetli bağ oluşumu söz konusudur ve tersinir değildir. Ayrıca aktivasyon enerjisine ve reaksiyonun ısı alıp-verme durumuna göre sıcaklığın etkisiyle artma ya da azalma meydana gelebilir. Çizelge 5'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması yer almaktadır [50].

Çizelge 5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması [50]

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ Kuvveti	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözülmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı hızlı / yavaş	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi Etkisi	Genellikle ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde
Tabaka	Tek Tabakalı	Tek tabakalı / Çok tabakalı
Adsorban-Adsorplanan Arasındaki Etkileşim	Kimyasal Bağ (Kovalent)	Van der Waals çekim kuvvetleri

İyonik adsorpsiyonu, negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorplanan madde iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisine dayanmaktadır. Adsorban ile farklı elektrik yüküne sahip olan iyonlardan, yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırken, ortamdaki iyonların aynı yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapına sahip olan moleküller yüzey tarafından tercih edilmektedir [44].

3.5.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon; adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, yapısal özellikleri, ortamın pH ve sıcaklık değeri, çözeltilinin hacmi gibi birçok etkene bağlı değişim göstermektedir [14]. i) *Yüzey alanı*; adsorbanın yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorbat miktarı da o kadar artış gösterdiğinden adsorpsiyon prosesi için yüzey alanı oldukça önemli bir parametredir. ii) *Gözenek büyüklüğü*; bir gram katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorbatın görünür hacmine oranına gözeneklilik, adsorban içindeki boşluklara da gözenek denir. Adsorbanın gözenek yarıçapı büyüklüğünün artması, adsorplanan maddenin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalini arttırmakta, dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir. iii) *Molekül büyüklüğü*; adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça gözeneklere tutunma ve yüzeyde kalma şansı azalmakta bu durumda adsorplama kapasitesinde azalma gözlenmektedir. iv) *Yapısal özellikler*; adsorban aynı iki ametal (apolar) ya da farklı iki ametal (polar) atomlardan oluşabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. v) *Çözünürlük*; adsorpsiyon süreçlerinde çözülmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Adsorplama işlemi gerçekleşmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çünkü bu bağ ne kadar güçlü olursa adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacak ve adsorpsiyon da o kadar zor ve az olacaktır. vi) *pH*; genel olarak maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonları bulunursa, bu iyonlar adsorbat ile adsorban yüzeyine bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Bu durumda adsorpsiyon nötral pH ortamlarına göre daha az olacaktır. Genellikle düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi protonize olduğundan, kuvvetli pozitif yük bulutu ile çevrelenmiş adsorban yüzeyine, pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu zorlaşır. Benzer durum, yüksek pH değerlerinde adsorban yüzeyinin negatif yüklü hidroksil gruplarıyla çevrelenmesinden dolayı, adsorban ve adsorplanan madde arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle birlikte pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu artış göstermektedir. vii) *Sıcaklık*; adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın azalmasıyla genellikle adsorplama derecesi artış göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde entalpinin değişmesi, adsorpsiyonun adsorplananın ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından ya da kristalleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [51].

4. TARTIŞMA

Ağır metal iyonlarının neden olduğu kirlilik önemli çevre sorunlarının başında gelmektedir. Ayrıca ağır metal iyon toksisitesi canlılar için birçok sağlık sorununa neden olmaktadır. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının sulu sistemlerden tespitinin sağlanarak ortamdan uygun yöntemlerle uzaklaştırılması, yeraltı ve yüzey sularının kullanımının güvenli hâle getirilerek kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli giderim teknikleri uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok teknik geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmış olmasına rağmen, çoğu teknikler pH, atık sudaki ilk ağır metal konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve diğerleri gibi kritik faktörlere bağlıdır [21]. Ağır metal iyon konsantrasyonunu canlı ve çevre sağlığı için tehlikeli oluşturmayacak seviyelere indirmek için performansı yüksek, çevre dostu, kullanımı kolay ve işletme maliyetli ucuz alternatif yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar uygulanabilir. Bu derleme, ağır metallerin giderilmesi için endüstriyel atık suların arıtılması konusunda daha ileri çalışmalar için bir kaynak görevi görmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Basaleh, A.A., Al-Malack, M.H., Saleh, T.A. (2019). Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 103-107.
- [2] Dissanayake G.A., Poh, L.S., Ng, W.J. (2019). Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. *Chemosphere*, 227, 533–540.
- [3] Kumar, S., Ahluwalia, A.S., Charaya, M.U. (2019). Adsorption of Orange-G dye by the dried powdered biomass of *Chlorella vulgaris* Beijerinck. *Current Science*, 11, 8-15.
- [4] Maria, J.P., Nagarajan, V., Chandiramouli, R. (2020). Benzyl Chloride and Chlorobenzene Adsorption Studies on Bismuthene Nanosheet: A DFT Study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1, 1888–1897.
- [5] Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types Review Article. *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (4), 104-111.
- [6] Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., Şirin, K. (2014). Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 11-24.
- [7] Ganugapentaa, S., Nadimikeria, J., Chinnapolla, S. R. R. B., Lakshmana Ballaria, L., Madigaa, R., Nirmala, K. and Tella, L. P. (2018). Assessment of heavy metal pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research*, 1, 1-31.
- [8] Inoue, K.I. (2013). Heavy Metal Toxicity. *Journal of Clinical Toxicology*, 3, 1-2.
- [9] Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4(4), 361-377.
- [10] Rizvi, A., Zaidi, A., Ameen, F., Ahmed, B., AlKahtanic, M.D.F., Khana, M.S. (2020). Heavy metal induced stress on wheat: phytotoxicity and microbiological management. *The Royal Society of Chemistry*. 10, 38379–38403.
- [11] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. and Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. National Institute of Health. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133, 16399-16414.
- [12] Vigneri, R., Malandrino, P., Giani, F., Russo, M., Vigneri, P. (2017). Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 457, 73-80.
- [13] Demir, F. (2021). Ağır Metal Toksisitesinin Kansere İlişkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 10(1), 21-29.
- [14] Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, (4), 36-41.

- [15] Volarić, A., Svirčev, Z., Tamindžija, D., Radnović, D. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Hemjska Industrija*, 75(2), 103-115.
- [16] Pawar R.R., Bajaj H.C., Lee, S.M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions: batch and column studies. *J Ind Eng Chem.*, 34, 213–223.
- [17] Ahmadi, A., Foroutan, R., Esmaili, H., Tamjidi, S. (2020). The role of bentonite clay and bentonite clay at MnFe₂O₄ composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 14044-14057.
- [18] Tayang, A., Songachan, L.S. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science*, 120(6), 1013-1025.
- [19] Lim, J.T., Tan, Y.Q., Valeri, L., Lee, J., Geok, P.P., Chia S.E., Ong, C.N., Seow, W.J. (2019). Association between serum heavy metals and prostate cancer risk – A multiple metal analysis. *Environment International*, 132, 105-109.
- [20] WHO (2011). Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed., *World Health Organization (WHO)*.
- [21] Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y., Joshi, M.K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688-105697.
- [22] Samiey, B., Cheng, C.H. and Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions. *Materials*, 7(2), 673- 726.
- [23] Özboğat, G., Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*. 25(4), 502-521.
- [24] Kinuthia, G.K., Ngure, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A., Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: Community health implication. *Sci. Rep.*, 10(1), 1-13.
- [25] Balmain, A., Harris, C.C. (2000). Carcinogenesis in mouse and human cells: parallels and paradoxes. *Carcinogenesis*, 21, 371-377.
- [26] Hughes, M.F. (2006). Biomarkers of exposure: a case study with inorganic arsenic. *Environ. Health Perspect*, 114, 1790-1796.
- [27] Raj, A., Yadav, A., Rawat, A.P., Singh, A.K., Kumar, S., Pandey, A.K., Sirohi, R., Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology&Innovation*, 23, 101556.
- [28] Farnane, M., Makruhia, A., Khnifira, M., Barour, M., Elmubarki, R., Qourzal, S., Tounsadi, H., Barka, N. (2021). Zinc chloride activation of carob shells for heavy metals removal from water: statistical optimisation, characterisation and isotherm modelling. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1, 1-14.
- [29] Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., Aliyeva, J. (2021). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777.
- [30] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen Deneyisel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- [31] Tseng, C.H., Lei, C., Ying-Chu Chen, Y.C. (2018). Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan. *Journal of Cleaner Production*, 172, 819-826.
- [32] BrbootI, M.M., AbiD, B.A., Al-ShuwaikI, N.M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation, *Eng. Technol. J.*, 29, 595–612.
- [33] Meunier, N., Drogui, P., Montan´e, C., Hausler, R., Blais, J.F., Mercier, G. (2006). Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation, *J. Environ. Eng.*, 132, 545–554.
- [34] Özyonar, F., Karagözoğlu, B. (2012). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29–37.
- [35] Abdel-Raouf, M., Abdul-Raheim, A. (2017). Removal of heavy metals from industrial waste water by biomass-based materials: A review, *J. Pollut. Eff. Control*, 5, 1-13.
- [36] Doğu, İ., Yalçın, M., İleri, B., Ayyıldız, Ö. (2017). Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 1-23.
- [37] İnce, M., Kaplan-İnce, O. (2019). Heavy Metal Removal Techniques Using Response Surface Methodology: Water/Wastewater Treatment. *Toxicity of Nanomaterials*, 1, 1-15.

- [38] Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayaka, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *The Royal Society of Chemistry*, 2, 6380-6388.
- [39] Altaş, Y., Tel, H. (2007). Nükleer Atık Yönetiminde İyon Değişim Prosesleri Ders Notları. *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü*, İzmir, 71.
- [40] Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları. *Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.
- [41] Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S. (2013). Determination of trace metals in waste water and their removal processes. *Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, 1, 145-171.
- [42] Salt, Y., Dinçer, S. (2006). An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 1-23.
- [43] Yıldız, S., Namal, O.Ö., Çekim, M. (2013). Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1), 59-65.
- [44] Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- [45] Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- [46] Vo, T.S., Hossain, M.M., Jeong, H.M., Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7, 36-41.
- [47] Bilgin, Ö., Koç, E. (2013). Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(1), 169-174.
- [48] Kammerer, J., Carle, R., Kammerer, D.R. (2011). Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2-42.
- [49] Tao, J., Rappe, A.M. (2014). Physical adsorption: theory of van der Waals interactions between particles and clean surfaces. *Physical Review Letters*, 112, 101-106.
- [50] Sarıkaya, Y. (2007). *Fizikokimya* (8. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 633-634.
- [51] Taşyürek, M. (2016). Sıvı-Sıvı Ara yüzey Adsorpsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliliği ve Yeterliliği Üzerine Tarama-İnceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(2), 96-112.