

Atıf İçin: Atasoy, N. (2024). Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1684-1704.

To Cite: Atasoy, S. (2024). Heavy Metal Removal from Wastewater. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1684-1704.

Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi

Nurhayat ATASOY^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Ağır metaller ve yol açtığı tehlikeleri vurgulamak
- Temiz bir çevre ve insan sağlığı için ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasının önemi
- Ağır metallerin uzaklaştırılması için çevre dostu, uygun maliyetli ve sürdürülebilir malzeme ve yöntemlere odaklanmak

Anahtar Kelimeler:

- Ağır metaller
- Adsorpsiyon teknikleri
- Kimyasal ve membran yöntemleri
- Nanomateriyaller

ÖZET:

Ağır metaller, toksisiteleri, atmosferde uzun ömürleri ve biyokonsantrasyon yoluyla insan vücudunda birikebilmeleri nedeniyle iyi bilinen çevre kirleticilerdir. Ağır metallerin çoğu doğal olarak oluşur, ancak bazıları antropojenik kaynaklardan elde edilir. Ağır metaller büyük atom ağırlıklarına sahiptir ve canlı organizmalar için oldukça toksiktir. Birçok ağır metal çevre ve hava kirliliğine neden olabilir ve insanlar için ölümcül olabilir. Ağır metaller su, toprak ve hava gibi çeşitli çevresel unsurlarla karıştığında oldukça zehirlidir ve insanlar ve diğer organizmalar besin zinciri yoluyla ağır metallerle maruz kalabilir. Birikim sonucu, canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu metaller, tiroit, nörolojik, otizm ve kısırlık gibi hastalıklara neden olabilirler. Temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Sanayileşme, iklim değişikliği ve kentleşme nedeniyle su ortamındaki ağır metal kirliliği artıyor. Kirlilik kaynakları arasında madencilik atıkları, çöp sızıntıları, belediye ve endüstriyel atık sular, kentsel akıntılar ve volkanik patlamalar, hava koşulları ve kaya aşınması gibi doğal olaylar yer alır. Ağır metal iyonları toksiktir, potansiyel olarak kanserojendir ve biyolojik sistemlerde biyolojik olarak birikebilir. Çeşitli atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için farklı yöntemler vardır. Bu yöntemler adsorpsiyon, kimyasal, elektrokimyasal ayırma işlemleri, iyon değişimi, çöktürme, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz vb. işlemler olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak son yıllardaki çalışmaların çoğunun adsorpsiyon teknikleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Kimyasal ve membran yöntemleri pratik olmasına rağmen, büyük hacimli çamur oluşumu ve arıtma sonrası gereksinimler, kimyasal teknikler için çözümlenmesi gereken hayati konulardır. Gelecekteki araştırma çalışmalarını çevre dostu olmalı, uygun maliyetli ve sürdürülebilir malzeme ve yöntemlere odaklanmalıdır. Bu derleme, ağır metallerin uzaklaştırılması için su arıtımına ilişkin multidisipliner araştırmalar dikkate alınarak, ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan ana teknolojiler ve malzemeler hakkında, ağır metallerin atık sulardan nasıl giderildiğini incelemeyi amaçlamıştır.

Heavy Metal Removal from Wastewater

Highlights:

- Highlighting heavy metals and the dangers they cause
- The importance of removing heavy metal ions from wastewater for a clean environment and human health
- Focus on environmentally friendly, cost-effective and sustainable materials and methods for the removal of heavy metals

Keywords:

- Heavy metals
- Adsorption techniques
- Chemical and membrane methods
- Nanomaterials

ABSTRACT:

Heavy metals are well-known environmental pollutants due to their toxicity, long lifetime in the atmosphere, and ability to accumulate in the human body through bioconcentration. Most heavy metals occur naturally, but some are obtained from anthropogenic sources. Heavy metals have large atomic weights and are highly toxic to living organisms. Heavy metal ions are potentially carcinogenic and can bioaccumulate in biological systems. Many heavy metals can cause environmental and air pollution and harm humans. Heavy metals are highly toxic when mixed with various ecological elements such as water, soil and air, and humans and other organisms can be exposed to heavy metals through the food chain. As a result of accumulation, these metals concentrate on living things and can cause diseases such as thyroid, neurological, autism and infertility. Removing heavy metal ions from wastewater is of great importance for a clean environment and human health. Heavy metal pollution in the aquatic environment is increasing due to industrialization, climate change and urbanization. Sources of pollution include mining waste, garbage spills, municipal and industrial wastewater, urban runoff, and natural phenomena such as volcanic eruptions, weathering, and rock weathering. There are different methods for removing heavy metal ions from various wastewater sources. These methods are adsorption, chemical and electrochemical separation processes, ion exchange, precipitation, nanofiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, etc. can be classified as transactions. In general, it seems that most of the studies in recent years have focused on adsorption techniques. Although chemical and membrane methods are practical, large-volume sludge generation and post-treatment requirements are vital issues to be solved for chemical techniques. Future research efforts should be environmentally friendly, focusing on cost-effective and sustainable materials and methods. This review aims to examine how heavy metals are removed from wastewater, about the main technologies and materials used for the removal of heavy metals, taking into account multidisciplinary research on water treatment for the removal of heavy metals.

¹ Nurhayat ATASOY (Orcid ID: 0000-0002-0296-4810), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nurhayat ATASOY, e-mail: nurhayatatasoy@ymail.com

GİRİŞ

Su, yeryüzündeki yaşamın devamı için en önemli unsurlardan biridir. Ancak insan faaliyetleri nedeniyle tatlı su endişe verici bir oranda kirleniyor. Endüstriyel faaliyetler sonucu atmosfere salınan metaller toprağa, havaya ve su kaynaklarına karışmaktadır (Mercan Yücel ve Atasoy, 2019). Bu elementler, bu tür alanların yakınında yaşayan organizmalara farklı yollardan girebilir; ciltte, saçta ve dokularda birikebilirler. Endüstriyel atıklardaki farklı kirletici maddelerin arıtımını incelemek için dünyanın her yerinde sıkı çalışmalar yürütülmektedir. Ağır metaller toksiktir ve biyolojik olarak parçalanamazlar ve canlı hücrelerde biyolojik olarak birikebilirler. Kadmiyum, bakır, krom, kurşun, demir, çinko, civa, arsenik ve nikel gibi ağır metaller çevre kirliliğine ve insan sağlığına neden olan kirleticilerdir (Ghorai ve ark., 2014; Mercan Yücel ve Atasoy, 2019). Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamamaları, kanserojen olmaları, toksisite ve çevresel kararlılıkları nedeniyle gıda zinciri ve çevre kirliliği için büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016). Ağır metaller zararsız yan ürünlere parçalanamaz, ancak biyolojik, kimyasal ve fizyolojik yollarla daha az toksik formlara dönüştürülebilir. Besin zinciri yoluyla vücuda giren ağır metaller uygun şekilde metabolize edilmez ve vücutta birikerek sitotoksikite ve mutajeniteye neden olur (Tayang ve Songachan, 2021). Tüm bu zararların giderilmesi veya en az seviyeye indirilebilmesi için gıdalarda ve sularda (Atasoy ve ark., 2011) ve diğer materyallerde ağır metal analizleri yapılmaktadır (Al-Jobory and Yücel, 2019; Mercan Yücel, 2022). Ağır metallere aşırı maruz kalmak, akut zehirlenmelere, kalp-damar hastalıklarına, nörolojik bozukluklara, kanser gibi kronik hastalıklara neden olabileceğinden genel sağlık açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Lim ve ark., 2019; Raj ve ve ark., 2021).

Çizelge 1. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO, 2017) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA, 2018) Göre Atık Su Arıtma Atıklarındaki Çeşitli Ağır Metaller İçin İzin Verilen Sınırlar

Ağır metal	İzin Verilen Sınırlar (WHO) µg/L	İzin Verilen Sınırlar (USEPA) µg/L	Sağlık tehlikeleri
Arsenik	500	*	Kanserojen, karaciğer tümörleri üreten, cilt ve mide-bağırsak etkileri
Civa	1	0,03	Ciltte, gözlerde ve kas zarında aşındırıcı, dermatit, anoreksi, böbrek hasarı ve şiddetli kas ağrısı
Kadmiyum	3	10	Kanserojendir, akciğer fibrozisine, nefes darlığına ve kilo kaybına neden olur
Kurşun	10	6	Kanserojen olduğundan şüpheleniliyor, iştah kaybı, anemi, kas ve eklem ağrıları, IQ kaybı, kısırlığa, böbrek sorununa ve yüksek tansiyona neden oluyor
Krom	50	50	Akciğer tümörleri üreten, alerjik dermatite neden olan insan kanserojeni olduğundan şüpheleniliyor
Nikel	20	200	Kronik bronşite, akciğer fonksiyonlarında azalmaya, akciğer ve nazal sinüs kanserine neden olur
Çinko	5000	*	“Metal dumanı ateşi” adı verilen kısa süreli hastalığa ve huzursuzluğa neden olur
Bakır	3000	*	Uzun süreli maruz kalma burun, ağız, gözlerde tahrişe, baş ağrısına, karın ağrısına, baş dönmesine, ishale neden olur.

* Veri mevcut değil.

Ağır metallere kaynaklanan su kirliliği, bozunmayan özelliklerinden dolayı dünya çapında en zararlı kirliliklerden biridir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2018)) tarafından şart koşulan ulusal ve uluslararası standartlara rağmen, içme suyunun maksimum konsantrasyonunun birkaç ila birkaç on µg/L'yi aşmaması gerektiğini

vurgulamıştır (USEPA, 2018). Tablo1'e göre Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO, 2017) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA, 2018) göre çeşitli ağır metallerin kabul edilebilir sınırlamalarını özetlemektedir. Bu nedenle kanalizasyon sulama, egzoz emisyonları ve madencilik de dahil olmak üzere ağır metalleri atık sulardan tamamen uzaklaştırmak için etkili, hızlı, güvenilir ve doğru yöntemlere duyulan ihtiyaç, güvenli bir içme suyu için giderek daha önemli hale gelmiştir. Ağır metaller, organik kirleticilerin aksine biyolojik olarak parçalanamaz ve çevreye salındıklarında canlı organizmalarda birikme eğilimi gösterirler; bu da insanlar, hayvanlar ve bitkiler de dahil olmak üzere tüm yaşam formlarının sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Abdullah ve ark., 2020; Jiao ve ark., 2022). Bu nedenle, çevreye olan zararlı etkilerini azaltmak için sudaki ağır metallerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Civa, kurşun, krom, kadmiyum ve arsenik insan zehirlenmelerine neden olan en yaygın ağır metallerdir. Su, hava ve gıda yoluyla maruziyet sonrasında akut veya kronik zehirlenmeler meydana gelebilir (Balali-Mood ve ark., 2021; Atasoy ve ark., 2011; Vidu, 2020).

Adsorpsiyon

Yüzey konsantrasyonu artan nesneye adsorplanan madde (adsorbat), adsorbe edilen maddeye de adsorban adı verilir. Katı bir adsorbanın sınır yüzeyindeki aktif merkezlere iyon veya moleküllerin bağlanmasına adsorpsiyon, yüzeye tutunan adsorplanan maddelerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Demir ve Yalçın, 2014; Çınar ve Acar, 2022). Adsorpsiyon prosesi; düşük maliyet, yüksek kullanılabilirlik, yüksek verim ve iyi etki gibi önemli avantajlara sahip olması nedeniyle atıksulardan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkili bir yöntemdir. Teknoloji, düşük konsantrasyonlarda bile kirletici maddelerin giderilmesinde eşit derecede etkilidir. 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 (Uddin, 2017; Vo ve ark., 2020; Qasem ve ark., 2021; Çınar ve Acar, 2022).

Adsorpsiyon prosesi, atık sudaki toksik metallerin arıtılmasında en etkili ve tercih prodestir. Bu süreçte toksik madde fiziksel veya kimyasal yollarla adsorbanın mevcut yüzeyine kaydırılır (Han ve ark., 2016). Adsorpsiyon işlemi ucuz bir yöntemdir ve işletme maliyeti çok düşüktür ve geleneksel yöntemlere göre toksik metalin ekstraksiyonu işlemi sırasında daha az kirlenmeye neden olur. Adsorpsiyon yöntemlerinde, sorbentler etkili bir şekilde uzaklaştırılması için birkaç kez yeniden üretilebildiği gibi yeniden de kullanılabilir ve dolayısıyla çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilir (Raval ve ark., 2016). Adsorbanların seçimi için gereken ana özellikler, fiyat etkinliği, geniş yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, fonksiyonel kısmın varlığı ve adsorpsiyon yöntemlerinin etkinliğini belirleyen sorbentin polar özellikleridir (Koedrith ve ark., 2013). Bu nedenle adsorpsiyon sürecini anlamak önemlidir. Adsorpsiyon, çözeltide bulunan ve genellikle katı bir madde olan adsorbanın yüzeyinde biriken çözünen maddenin kütle taşıma yöntemidir (Karnitz ve ark., 2007). Adsorban ve adsorbant arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimler olmak üzere iki tür kuvvet vardır. Fiziksel kuvvetler zayıftır ve adsorbe edilen moleküller adsorbanlara herhangi bir yerde bağlanabilir, bu da fiziksel kuvvetlerin doğası gereği spesifik olmadığı anlamına gelir. Kimyasal adsorpsiyon doğası gereği spesifiktir ve adsorbat, adsorbanlara kovalent veya elektrostatik bağlar yoluyla bağlanır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda kuvvetler Van der Waals, dispersiyon etkileşimleri ve hidrojen bağlarıdır (Gupta ve ark., 2021). Ağır metal adsorpsiyon sürecini belirli bir sıcaklıkta ve farklı biyoadsorban malzemeler üzerinde tanımlamak için en sık kullanılan iki ampirik model, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Abdelfattah ve ark., 2016; Chen ve ark., 2021). Ek olarak Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan ve Toth izotermi toksik kirleticilerin adsorban

materyallerle nasıl etkileşime girdiğini tanımlamak için kullanılır (Zhai ve ark., 2023; Maity ve ark., 2022; Khan ve ark., 2023). Adsorpsiyon izotermi, metal iyonlarının farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanmasında hayati bir rol oynar (Yang ve ark., 2014). Bu modeller adsorbanların yüzey özelliklerine ve adsorbe edilmiş moleküller ile adsorban matrisi arasındaki moleküller arası etkileşimlere ışık tutar (Wibowo ve ark., 2022). İzoterm ve kinetik modeller, adsorbanın yapısı ve çözünen maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri dahil olmak üzere çeşitli faktörlere dayanarak adsorpsiyon sürecinin anlaşılmasına katkıda bulunur (Yang ve ark., 2014). Langmuir modeli katı-sıvı sistemlerde uygulama alanı bulmaktadır ve adsorban yüzeyindeki tüm bölgelerin ağır metaller tarafından işgal edilme konusunda eşit fırsatlara sahip olduğunu açıklamaktadır. Aksine, Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde meydana gelen ve sıklıkla çok katmanlı oluşumu içeren ideal olmayan bir süreci karakterize eder (Mustapha ve ark., 2019).

Adsorpsiyon son yıllarda önemli bir ilgi alanı olmuştur ve en son araştırmaların çoğu düşük maliyetli adsorbanların belirlenmesine odaklanmıştır (Barakat, 2011). Multi walet karbon nanotüpler en az iki tek duvarlı karbon nanotüpün iç içe geçmesiyle oluşan ve tek duvarlı karbon nanotüpe göre termal, iletkenlik, sertlik, çekme kuvveti, konformasyon gibi yönlerden çok farklı özellikler gösterir. MWCNT'lerin iç çapları 0.4 nm boyutunda görülmesiyle birlikte 5 nm'ye kadar çıktığı görülmüştür. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm düzeyindedir. Teorik olarak MWCNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olduğu hesaplanmıştır (Yuca, 2010). Karbon nanotüpleri (CNT'ler), birçok kirletici türün giderilmesinde büyük potansiyele sahip olduğu gösterilen nispeten yeni bir adsorbandır. Birkaç çalışma, CNT'lerin su arıtımı ve bakır, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metallerin adsorpsiyonu açısından olağanüstü olduğunu ortaya koymuştur. CNT'ler ayrıca polar ve polar olmayan doğal parçacıklar ile organik ve biyolojik kirleticilerde yüksek verimlilik göstermiştir (Das ve ark., 2014; Rao ve ark., 2007; Ali ve ark., 2013). Karbon nanotüpler (CNT'ler), kimyasal, termal ve yapısal özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda bilimsel ilgi görmüştür (Ravelli ve ark., 2013). Fonksiyonelleştirilmiş CNT'ler tıpta (Wujcik ve ark., 2013), mühendislikte (Goel ve ark., 2012) ve endüstriyel uygulamalarda (Barick ve Tripathy) önemli bir rol oynar. Atık sulardan kurşun (Kabbashi ve ark., 2009), kadmiyum (Kuo ve Lin, 2009), krom (Pillay ve ark., 2009), bakır (Li ve ark., 2010) ve nikel (Kandah ve Meunier, 2007) gibi ağır metal iyonlarının giderilmesinde karbon nanotüplü adsorbanların büyük bir potansiyele sahip oldukları kanıtlanmıştır. Nanokompozit maddeler (AL₂O₃ ve Ali, 2012); Fe₃O₄ nanokompozitleri (Naushad ve ark., 2016), MOF (metal organik çerçeve) bazlı kompozitler (Naushad ve ark., 2016; Alqadami ve ark., 2017), nitrojen katkılı mezogözenekli karbon içeren nikel ferrit (NiFe₂O₄ -NC), toksik ağır metallerin giderilmesi için nanokompozit katyon değiştirici sodyum dodesil sülfat akrilamid Zr(IV), selenittir (SDS-AZS) (Alqadami ve ark., 2018). Bu tür adsorbanlar, onlara yüksek adsorpsiyon kapasitesi, rejenerasyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mekanik ve termal stabilite gibi olumlu özellikler verecek şekilde özel olarak tasarlanmıştır (Naushad ve ark., 2017; Naushad, 2014). Düşük maliyeti ve yüksek performansı nedeniyle atıksu arıtma proseslerinde ticari aktif karbonun yerini tarımsal biyolojik atıklardan hazırlanan aktif karbonun alma potansiyeli yüksektir (Jaya Rajan ve Indira Anish, 2024). Bu nedenle yenilenebilir kaynaklardan ucuz biyo-türevli malzemeler uygun alternatifler olmuştur (Horsfall ve Spiff, 2006; Wang ve Tao, 2009). Adsorban olarak kullanılan yaygın biyo-adsorbanlar, biyo-türevli ve endüstriyel atık ürünlerden bazıları bakteri (Zouboulis ve ark., 2004), mantarlar (Jianlong, 2002), algler (Chojnacka ve ark., 2004), çay atığı (Chojnacka ve ark., 2004), pirinç kepeği (Singh ve ark., 2005), yumurta kabuğu (Arunlertaree ve ark., 2007), uçucu kül (Sočo ve Kalembkiewicz, 2013) ve benzerleridir. Günümüzde atık sularda ağır metallerin giderilmesi için fiziksel ve kimyasal olarak kararlı adsorban malzemeler ve/veya heterojen fotokatalizörlere dayalı yeni teknolojiler geliştirilmektedir (Tariq ve ark., 2022).

Adsorpsiyona dayalı teknolojiler, örneğin atık suyun, insan ve hayvan tüketimi için suyun ve diğer sulu atıkların saflaştırılmasında, sanayi kirliliğini azaltacak şekilde çevresel iyileştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Sosa Lissarrague ve ark., 2023). Genel olarak, ağır metal atomlarından veya iyonlarından oluşan bu yüzey olgusu, adsorbanın yüzeyi ile kimyasal veya fiziksel etkileşimler kurabilir; buradaki atomlar, komşu atomlar tarafından tamamen çevrelenmediklerinden dolayı kütlede bulunan atomlardan daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu gerçek, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu mümkün kılar ve adsorpsiyon yüzey aktif bölgeleri arttıkça bu olay daha yoğun hale gelir (Soliman ve Moustafa, 2020). Bu şekilde adsorbanın aktif yüzeyi üzerinde adsorplanan malzemeden (adsorbat) ince bir tabaka oluşturulur (Sosa Lissarrague ve ark., 2023). Bu uygulama için uygun adsorban örnekleri zeolitler, metal oksitler, kil mineralleri, şelatlayıcı malzemeler, aktif karbon vb.'dir (Zamboulis ve ark., 2011). Bu tekniğin ana avantajları, operasyonel basitlik, çok yönlülük, düşük zaman tüketimi ve düşük maliyet (seçilen adsorbana bağlı olarak), belirli sayıda döngüden sonra adsorban malzemenin yeniden kullanılması için geri kazanılma olasılığı yüksek kapasitedir. Ayrıca adsorban malzemeleri geri kazanma yeteneğine rağmen rejenerasyon sonrasında toksik kalıntılar oluşabilmektedir (Soliman ve Moustafa, 2021). Ağır metal adsorpsiyonunun etkinliğini çeşitli faktörler etkiler. Adsorbantın başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon prosesinin başlangıç aşamasında genel olarak hızın yüksek olmasını ve kararlı duruma ulaşıncaya kadar azalmasını etkiler (Senberber ve ark., 2017). Sreedhar ve Reddy (2019), farklı bileşimlerdeki kalsiyum bentonit, uçucu kül ve buğday kepeği gibi biyo-sorbent karışımları kullanarak, bir elektrokimya endüstrisinden gelen atık sudan, ağır metal iyonlarını (Fe, Ni, Cu, As, Zn, Cd) gidermişlerdir. Arsenik, çinko ve kadmiyumu tamamen uzaklaştırmayı başarmışlardır. Kısa bir dengede optimum koşullarda (Fe, Ni, Cu) metal iyonlarının giderilme yüzdesi Fe (II) (%96.73) > Ni(II)(%74.03) > Cu(II)(%70.70) sırasına göre olmuştur. Kirlenici maddenin giderilmesi için en uygun yöntemin seçimi büyük ölçüde kimyasalların, adsorbanların dahil edilmesi, başlangıç konsantrasyonu, pH değeri, sıcaklık, termodinamik parametreler ve diğer operasyonel parametreler dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (Qasem ve ark., 2021). Ağır metal iyonlarının ekstraksiyonu için çok sayıda doğal adsorban sentezlenmiştir. Doğal adsorbanların adsorpsiyon verimleri aşağıda belirtilmiştir (Çizelge 2) (Gupta ve ark., 2021).

Çizelge 2. Toksik Metal İyonlarının Uzaklaştırılması İçin Doğal Adsorbanların Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

S. No	Adsorban	Metal İyonu/Adsorbsiyon Kapasitesi
1	Lignin	Pd ⁺² = 1865 mg/g Zn ⁺² = 95
2	Kitosan (toz)	Cd ⁺² = 420
3	Kitosan (boncuk)	Cd ⁺² = 518
4	Deniz yosunu kahverengi algler	Cd ⁺² = 67
5	A. nodosum deniz yosunu	Cd ⁺² = 215
6	Nişasta ksantat	Cd ⁺² = 19.9 Cr ⁺² = 19.7 Hg ⁺² = 0.64
7	Selüloz ksantat	Cd ⁺² = 33.3 Cr ⁺² = 17.6 Hg ⁺² = 1.15
8	Ksantatlı talaş	Cd ⁺² = 21.4 Hg ⁺² = 30.1±40.1
9	Zeolitler	Pb ⁺² = 155.4 Cd ⁺² = 84.3 Cr ⁺³ = 26.0 Hg ⁺² = 150.4

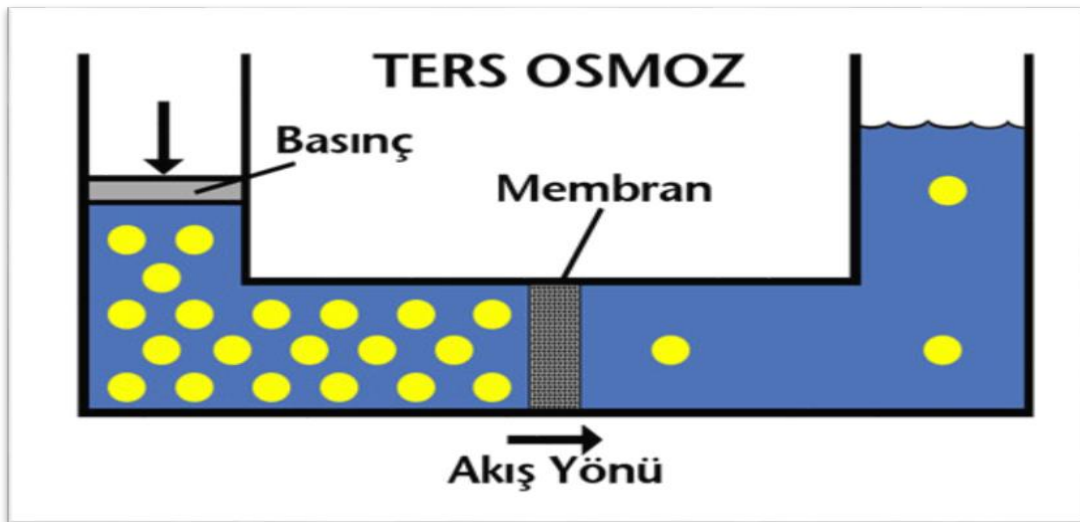
Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, hidroksitler, karbonatlar, sülfürler, sülfatlar, fosfatlar, klorürler ve sodyum borohidrit gibi çeşitli çöktürücü maddeler kullanılarak çözünebilir metal iyonlarını çözünmeyen metal bileşiklerine dönüştürme işlemidir ve bunu genellikle bir ayırma adımı (sedimentasyon, çöktürme, çöktürme) filtreleme, çöktürme ve santrifüjleme) (Serrano ve ark., 2021; Howe ve ark., 2012) takip eder.

Atıksudaki iyonik bileşenlerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılır. Bu yöntem; çöktürücü eklenmesi, çözünebilir bileşikler çözünmeyen formlara dönüştüren kimyasal bir reaksiyona neden olur. Çoğu metal, uygun çöktürme pH'ında hidroksitler halinde çöker, ancak kükürt ve karbonat çöktürme gibi diğer yöntemler de yaygın olarak kullanılır (Tseng ve ark., 2018; Brbootl ve ark., 2011). Brbootl ve ark., (2011) Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II)'nin giderilmesi için kireç (CaO) ve 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 durumda ise düşük çökelme hızı ve susuzlaştırma zorluğu gözlemlendiğini bildirmişlerdir (Brbootl ve ark., 2011; Acar ve Acar, 2022). Başka bir çalışmada, ağır metallerin asidik toprak/tuzlu sızıntı sularından uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Ca(OH)₂ ile kimyasal çöktürmenin Ni, Cu, Cr ve Zn'nun indirgenmesinde etkili olduğu, ancak Cd ve Pb'nin indirgenmesinde etkili olmadığı bulunmuştur (Meunier ve ark., 2016). Kimyasal çöktürme tekniği, basit ve kolay çalıştırılabilir ekipman gerektiren en ucuz teknolojilerden biridir. Fakat yöntemin büyük miktarda toksik çamur üretmesi olumsuz sorunlar teşkil etmektedir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu metallerin uzaklaştırılması için de yetersiz kalmaktadır (Shrestha ve ark., 2021; Acar ve Acar, 2022). Atık sudaki iyonik bileşenlerin uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme kullanılarak gerçekleştirilir. Bu dönüşüm, çöktürücü maddelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bir reaksiyon meydana geldiğinde, genellikle sonuçta ortaya çıkan bir etkiye yol açar. Belirli bir çökelme pH değerinde metallerin çoğunluğu hidroksit olarak çökecektir. Ancak hem kükürt hem de yaygın olarak kullanılan karbonat çöktürmesinin yanı sıra kullanılan çeşitli yöntemler de vardır (Tseng ve ark., 2018).

Ters osmoz

Ters osmoz oldukça hassas bir membran filtrasyon yöntemidir.



Şekil 1. Ters Osmoz (mmo.org.tr., 2024)

Suda çözülmüş organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılması veya geri dönüştürülmesi için endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır. Bunlar baskı sistemleridir. Filtrasyon için selüloz, polieter ve poliamid dahil olmak üzere çeşitli membranlar kullanılır. Serbest enerji, basınç, pH değeri, çalışma süresi gibi birçok parametre bunu etkilemektedir (İnce ve Kaplan-İnce, 2019). Bu sistemde su, yüksek basınç altında membranın gözeneklerine zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganik moleküller gözeneklerden geçebilir de, sudaki birçok madde gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır. Bu işlem sayesinde kaliteli ve gerekli miktarda su elde edilir (Gupta vd., 2012; Acar, 2022).

İyon değişimi

İyon değişim reçineleri, değişim için pozitif yüklü hareketli iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve değiştirilebilir iyonları negatif yüklü anyon değiştiriciler olarak sınıflandırılır (Al-Asheh ve Aidan, 2021).



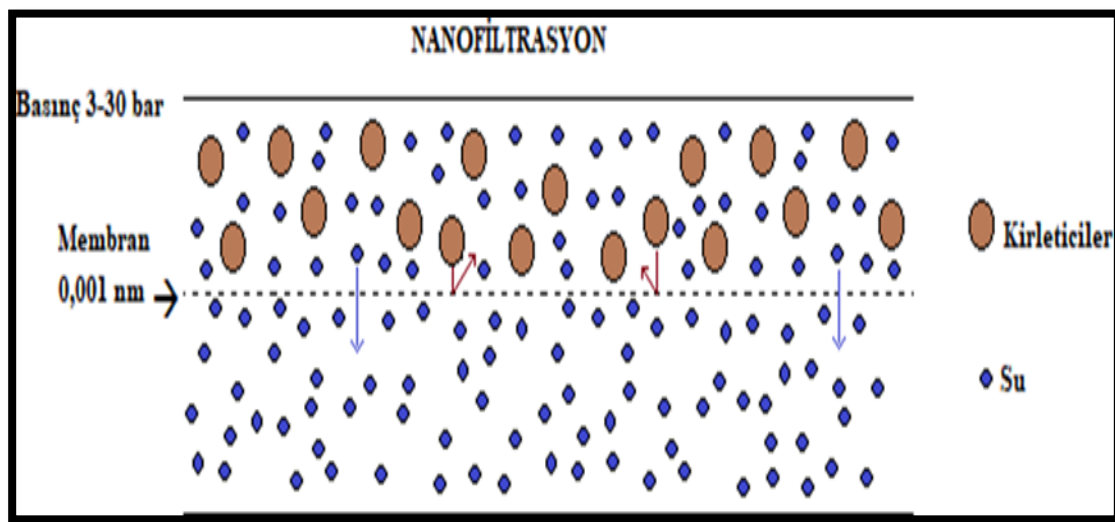
Şekil 2. İyon Değişim Kromatografisi Prensipleri (<https://labakademi.com/iyon-degisim-kromatografisi-genel-bakis-ion-exchange-chromatography/27.6.2024>)

İyon değiştirici reçine, yüksek moleküler ağırlığa sahip gözenekli bir polimerdir (Ali ve ark., 2023). İyon değişimi, düşük miktarda enerji gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlarda (250 mg/L'ye kadar) organik ve inorganik maddelerin gideriminde etkin olarak kullanılır. İyon değiştirme işlemleri genellikle içme suyunu ve endüstriyel atık suyu arıtmak ve suyu yumuşatmak ve deiyonize etmek için kullanılır. Çevreye ve sağlığa zararlı olan ancak yağlar, gresler, silika, iyon değiştirici reçineler ve mikroorganizmaların içindeki organik madde birikiminden kaynaklanan kirlenme nedeniyle istenmeyen endüstriyel atık sulardan kromun uzaklaştırılması için kullanılan bir yöntemdir (Gupta ve ark., 2012). Bu yöntemin dezavantajları şunlardır: Değişim matrisi, atıktaki organik maddeler ve diğer katılar tarafından kolayca kirlenir ve bu nedenle konsantre metal çözeltileri kullanıldığında etkisizdir (Baysal ve ark., 2013). İyon değiştirme işlemlerinde kullanılan iyon değiştiricilerin kimyasal, fiziksel ve termal stabilitesi, kontrollü ve etkili değişim kapasitesi, homojenliği, hidrofilik yapısı ve hızlı iyon değiştirme özelliklerine sahip olması, ucuz olması ve konsantrasyonunun uygun olması çok önemlidir. En yaygın kullanılan iyon değiştiriciler arasında sodyum silikat, zeolitler, polistiren sülfonik asit, akrilik ve metakrilik reçineler yer almaktadır (Gupta ve ark., 2012; Soylu ve Gökkuş, 2017). Mohammed ve Mahmood, (2023), atık sulardan ağır metal iyonlarını (Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+}) uzaklaştırmak için iyon değiştirici reçinelerin (zeolit ve purolit C105) kullanımını araştırmışlardır. Zeolit üzerindeki Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} için en yüksek giderim verimliliği

sırasıyla %97–98, %92–93 ve %87–88; purolite C105 üzerinde maksimum giderme verimliliği %93–94, %96–97 ve %87–88 olarak bulmuşlardır. Swelam, Salem ve Ayman (2015), bakırın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını test etmek için üç katyon değiştirme reçinesi (Amberjet 1500H, Amberjet 1300H ve Amberlite IRC86) kullanmıştır. Reçineler arasında Amberjet 1500H en yüksek bakır emme kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF), molekül ağırlığı >1000 Da olan bileşenleri konsantre etmek ve boyutu 0.0005–0.007 µm olan ve molekül ağırlığı >200 Da60 olan çözünen maddeleri uzaklaştırmak için kullanılır. Bu nedenle, NF'nin çalışma aralığı UF ile ters ozmoz (RO) işlemleri (Fu ve Wang, 2011) arasındadır. NF membranları, negatif yüklü kimyasal grupların çok katmanlı ince filmlerinden oluşan polimer kompozitlerden oluşur.



Şekil 3. Nanofiltrasyon (Koyuncu ve ark., 2001)

Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanları, geliştirilmiş aktif bölgeleri ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar nedeniyle ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılmasında etkili adsorbanlardır (Gopalakrishnan ve ark., 2015). Grafen, iki boyutlu yapıya, yüksek spesifik yüzey alanına ve iyi kimyasal stabiliteye sahip, karbon bazlı bir nanomateryaldir. Saf grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi çeşitli formlarda mevcuttur. Grafen, ağır metallerin uzaklaştırılması için hidrofilik gruplar eklemek üzere oksitlenebilir (Thangavel ve Venugopal, 2014).

Nanomatyaller aynı zamanda yüksek reaktivite, güçlü mekanik özellik, nano boyut, gözeneklilik karakterleri, geniş yüzey alanı, hidrofobiklik, dağılılırılık ve güçlü çözelti hareketliliği gibi ağır metallerin adsorpsiyon işlemleriyle sudan uzaklaştırılması için birçok olağanüstü özelliğe sahiptir (Vidu ve ark., 2020; Yaqoob ve ark., 2020). Ancak nanopartiküllü malzemelerin yeniden kullanımını veya bu mümkün olmadığında nihai imhası hakkında çok az bilgi mevcuttur. Nanofiltrasyon membranlarını diğerlerinden ayıran özellikleri iyon seçici olmalarıdır (Yaqoob ve ark., 2020) Bir değerlikli iyonlar membrandan yüksek oranda geçerken, sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar büyük oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilmesi önemli oranda anyonun değerliğine bağlıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır.

Katyonlar: H^+ , Ni^{+2} , Na^+ , Cr^{+3} , Cr^{+6} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

Anyonlar: NO^3^- , Cl^- , OH^- , $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$ (Barlas, 2002).

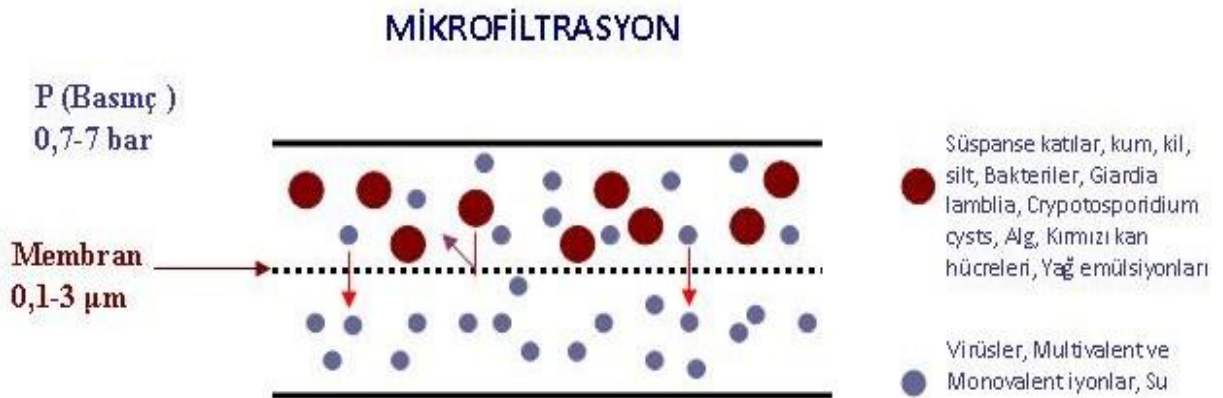
NF, atık sulardan nikel (Murthy ve Chaudhari, 2008), krom (Muthukrishnan ve Guha, 2008), bakır (Cséfalvai ve ark., 2009; Ahmad ve Ooi, 2010) ve arsenik (Nguyen ve ark., 2009; Figoli ve ark., 2010) gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için umut verici bir teknolojidir (Fu ve Wang, 2011). Koyuncu ve ark., (2001)'de pilot ölçekli NF ile yünlü tekstil endüstrisi boyahane atıksularının arıtımı konusunda çalışmışlardır. Deneylerde dengeleme havuzundan alınan atıksular ile çalışılmıştır. Deney süresince membranda herhangi bir tıkanma gözlemlenmemiştir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı, renk ve iletkenlik giderim verimleri %97 oranında olmuştur. Bu suyun tesiste tekrar kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF), düşük transmembran çalışma basıncında kullanılır. UF membran gözenekleri ağır metal iyonlarından daha büyük olabileceğinden, metal iyonlarının boyutunu büyütme için metal iyonlarına katkı maddeleri bağlanabilir. Bu nedenle, misel ile güçlendirilmiş ultrafiltrasyon ve polimerle güçlendirilmiş ultrafiltrasyon önerilmektedir. MEUF, UF ve yüzey aktif maddenin bağlanmasıyla oluşur. MEUF'un yüksek akım ve yüksek seçiciliği vardır, bu da düşük enerji tüketimine, yüksek temizleme verimliliğine ve daha az alan talebine yol açar. MEUF, ağır metallerin düşük konsantrasyonlarda olduğu atık sular için en uygun olanıdır (Rahmati ve ark., 2017; Huang ve ark., 2017).

Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF), mikron boyutundaki parçacıkları, bakterileri, virüsleri, protozoaları, kirletici maddeleri vb. bir solvent/sıvı/çözültiden çıkarmak için mikro gözenekli bir membran kullanır. MF işlemi aynı zamanda membran gözenekleri 0.1-10 µm aralığında olan, düşük basınçla çalışan bir membran işlemidir (Wang ve ark., 2011). Mikrofiltrasyon membranlarının üretiminde kullanılan materyaller selüloz nitrat veya asetat, poliviniliden florit (PVDF), poliamitler, polisülfon, polikarbonat, polipropilen vs. gibi naturel ve sentetik polimerlerdir (Qasem ve ark., 2021).



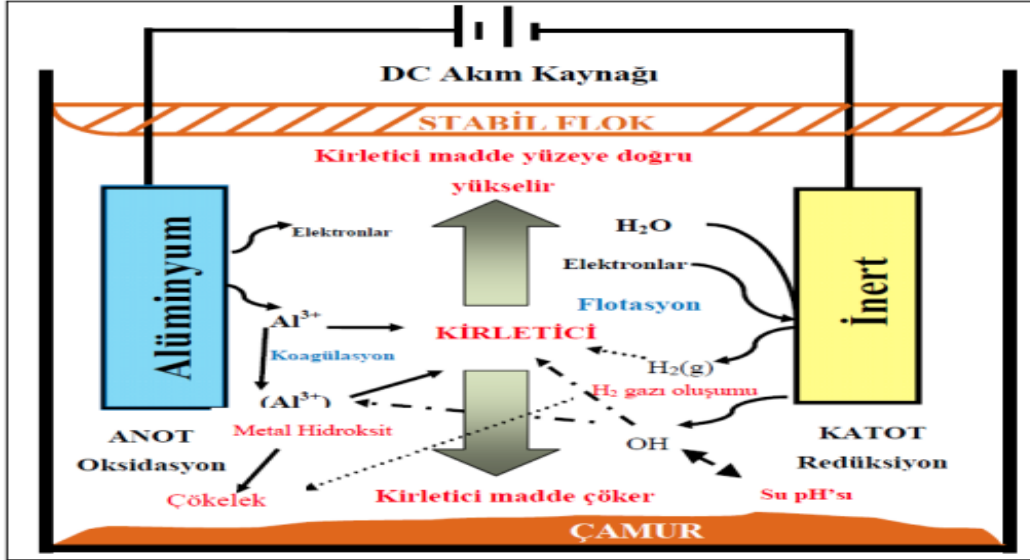
Şekil 4. Mikrofiltrasyon (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrofiltrasyon/26.07.2024>)

MF membranlarının bazıları silika, seramik, zirkonya, alümina, PVC, polisülfon, PTFE, polipropilen, PVDF, poliamitler, polikarbonat, selüloz asetat, selüloz esterler veya kompozit malzemelerden yapılmıştır. MF'nin ticari uygulaması farmasötik ve biyolojik endüstrilerde yaygın olarak uygulanır. Bununla birlikte, MF sisteminin uygulaması, yarı iletken endüstrisinde durulama suyundaki partiküllerin uzaklaştırılmasında, diğer meyve suları ve atık su arıtımında bulunabilir. MF'nin ağır metal gideriminde uygulanması, gideriminin düşük olması nedeniyle yeterince ilgi

görmemiştir. Bununla birlikte, besleme çözeltisinin membranını değiştirerek veya kimyasal ön işleme tabi tutarak da kullanılmıştır (Wang ve ark., 2011; Qasem ve ark., 2021).

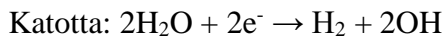
Elektrokimyasal ayırma işlemleri

Su ortamlarına uygun elektrotlara elektrik akımı uygulanan bir arıtma yöntemidir.



Şekil 5. Elektroflotasyon Prosesinin Mekanizması ve Şematik Görünüşü (<https://www.zema.com.tr/elektrokoagulasyon/26.06.2024>)

Bir elektrokimyasal arıtım prosesinde en önemli etkenlerden biri kullanılan elektrotun cinsidir. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}) elektrotlar kullanılmaktadır. Proses işletim sırasında bu elektrotlar atıksuda reakte olarak $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ gibi metal hidroksit bileşikler meydana gelmektedir. Bu metal hidroksitler atıksu ortamındaki farklı kirlilik parametrelerini adsorbe ederek çökmesini sağlar. Kirleticiler bu sayede atıksudan uzaklaştırılmış olur. Elektrokimyasal çöktürmede anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür. Örneğin anodun demir olması durumunda, Fe^{+2} iyonları oluşacaktır. Suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı yanında OH^- iyonları da oluşacaktır (Filibeli ve Büyükkamacı, 2002).



Anotta: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ Anotta üretilen demir iyonları ile katotta üretilen hidroksil iyonlarının tepkimesi sonucu $Fe(OH)_2$ oluşur. $Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

Sudaki OH^- iyonları ile; $Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ Bu aşamada sudaki kirleticiler, oluşan $Fe(OH)_3$ yumağına tutunarak çökler.

Elektrokimyasal arıtmanın etkinliği, suyun iletkenliği, akımın yoğunluğu, kullanılan elektrotların türü ve söz konusu elektrotların yüzey alanı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Safılaştırma işlemlerinde en sık kullanılan elektrotlar, elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde kullanılan elektrotlardır. Bu yöntemler özellikle ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkilidir (Özyonar ve Karagözoğlu, 2012; Acar ve Acar, 2022).

Elektrokimyasal arıtma işlemleri ilk olarak mineraloji endüstrisinde cevherlerin elektrorafınasyonu için kullanılmıştır. Araştırmacılar, enerji tüketimi ihtiyacı ve özel ekipmana ilk yatırım yapılması nedeniyle işlem maliyetlerinin artması nedeniyle bunları kullanmak konusunda endişelenmektedir. Verimliliğini ve ekipmanın az bakım gerektirdiğini ortaya koyan çalışmalardan sonra, bu yöntemlerin metal iyonları içeren su arıtma proseslerinde kullanımı daha etkili olmuştur. Suyun metal iyonları içeriğiyle arıtılmasına yönelik elektrokimyasal işlemler, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrodepozisyon olarak sınıflandırılmaktadır (Choumane ve Peulon, 2022).

Elektrokoagülasyon işlemi, aynı veya farklı malzemelerden olabilen seçici elektrotları içeren basit bir elektroliz hücresinde gerçekleşir. Çoğu durumda elektrotlar Fe_3^+ veya Al_3^{3+} dan oluşur. Elektrokoagülasyon işlemi, anotun çözünmesi, katotta H_2 ve HO^- oluşumu, pıhtılaştırıcı ($Al(OH)_3$) oluşumu, elektrik akımı verilerek metal iyonlarının kararsızlaştırılması ve nötrleştirilmesi, kararsızlaştırılmış metal iyonlarının ve kümelerin toplanmasından oluşur (Jagwani ve Dohare, 2018; Mao ve ark., 2021). Bu prosesin ana avantajı ise ilave reaktiflere ihtiyaç duyulmaması ve pıhtılaştırıcının oluşmasıdır.

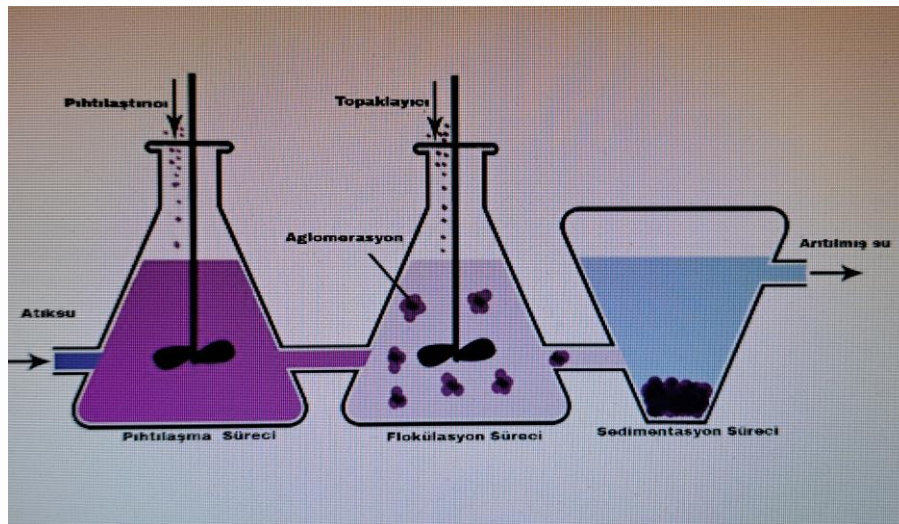
Elektroflotasyon durumunda, kararsız hale gelen ağır metaller, elektrotlardan gelen reaksiyonlarla açığa çıkan oksijen ve hidrojen moleküllerine yapışarak sıvının yüzeyine doğru yüzerek uzaklaştırılırlar. Oluşan çamur bu durumda daha iyi stabilize sunar ve işlem daha kısa sürer. Çoğu zaman elektrokoagülasyon ve elektroflotasyonun bir kombinasyonu kullanılır (Belkacem ve ark., 2008).

Elektrodepozisyon, çözülmüş metallerin geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması amacıyla seçici olarak geri kazanılmasında etkili bir yöntemdir. İlave reaktif gerektirmemesi ve çamur oluşmaması nedeniyle avantajlıdır. Atık sudan çözülmüş metaller reaksiyona göre katotta biriktirilir. Bu durumda geri kazanılan metallerin kirlenmemesi için anodun çözünmez olması tercih edilir (Howe ve ark., 2012). Proses, reaksiyon sırasında hidrojen gazı oluşumu gibi yan reaksiyonlar meydana gelebilir (Zhang ve Duan, 2020). Bu yöntem seçicidir ancak arıtılacak suyun bileşimine duyarlıdır ve verim, hidrojen oluşumunun yan reaksiyonundan olumsuz etkilenir (Howe, 2012).

Pıhtılaşma – flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon prosesi sulardan (Küçükçongar ve Sevimli, 2013), evsel ve endüstriyel atıksulardan ağır metaller (Berradi ve ark., 2014; Xu ve ark., 2019) ve organik maddeler (Aliplik Akın, 2010) gibi farklı kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.

Pıhtılaşma – flokülasyon, metal iyonlarının su ve atık sudan uzaklaştırılmasının üç adımdan oluşan fiziksel-kimyasal bir işlemidir. İlk adımda, koloidal maddenin stabilitesini bozma rolüne sahip olan bir pıhtılaşma maddesi kuvvetli bir şekilde karıştırılarak eklenir.



Şekil 6. Pıhtılaşma-Topaklanma Arıtma Prosesinin Açıklayıcı şeması (Qasem ve ark., 2021)

Kuvvetli karıştırma, metal iyonları ile pıhtılaştırıcı arasındaki teması kolaylaştırır. İkinci aşamada, hafifçe karıştırılarak, kolayca ayrılabilen büyük topakların oluşturulması amacıyla dengesizleştirilmiş parçacıkların birleşmesini sağlama rolüne sahip bir topaklaştırıcı eklenir.

Parçacıklar arasındaki çarpışma ve topakların büyümesi, reaksiyon kütlelerinin hafifçe karıştırılmasıyla kolaylaştırılır. Üçüncü aşamada ortaya çıkan çamur ve arıtılmış atık sular ayrıştırılır. Ayırma çökeltme, yüzdürme veya filtreleme yoluyla yapılabilir (Mishra ve Singh, 2021; Qasem ve ark., 2021).

Koagülasyon ve flokülasyon adımları, suda bulunan askıda kalmış parçacıkların etkili bir şekilde ayrılmasını sağladığı için içme ve atık su arıtımı bağlamında önemli yönlerdir. Koagülasyon kimyasal bir işlemdir ve flokülasyon fiziksel bir işlemdir. Koagülasyonda, işlem çökeltmeyen yüklü parçacıkları dengesizleştirme yeteneğine sahip bir koagülantın kullanımını içerirken, flokülasyon fiziksel karıştırma ve organik polimerler ekleyerek elde edilen benzer bir dengesizleştirme işlemini içerir. Koagülasyon ve flokülasyon arasındaki fark budur (Qasem ve ark., 2021).

Su Arıtmada Pıhtılaşma ve Flokülasyon	
Pıhtılaşma, su arıtımında önemli bir adımdır ve suda asılı parçacıkların pıhtılaşmasını arttırmak için bir pıhtılaştırıcının eklenmesini içerir.	Flokülasyon, su arıtımında bir diğer önemli adımdır ve mekanik veya fiziksel karıştırma yoluyla görünür flokların oluşumunu içerir.
İşlem Türü	
Pıhtılaşma kimyasal bir işlemdir.	Flokülasyon fiziksel bir süreçtir.
Eklenen Bileşikler	
Koagülasyon sırasında, askıdaki parçacıkları nötralize eden alüminyum veya demirin inorganik tuzları gibi pıhtılaştırıcılar eklenir.	Flokların köprülenmesi ve güçlendirilmesinde rol oynayan organik bir polimer gibi flokülant eklenir. Ayrıca flokların ağırlığını artırır ve çökme hızını artırır.
Fiziksel Karıştırma	
Pıhtılaşma fiziksel karıştırma işlemini içermez.	Flokülasyon fiziksel karıştırmayı içerir.

Şekil 7. Su Arıtmada Koagülasyon ve Flokülasyon Arasındaki Fark
(<https://www.chemtreat.com/coagulants-flocculants/26.06.2024>).

En yaygın kullanılan koagülan maddeler kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), alüminyum tuzları ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve AlCl_3) ve demir tuzlarıdır (FeCl_3 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), (Berradi ve ark., 2014). Koagülasyon-flokülasyon prosesinin verimini koagülan madde türü, pH, koagülan madde dozu ve kirleticilerin konsantrasyonları gibi faktörler etkilemektedir (Pang ve ark., 2011).

TARTIŞMA

Ağır metaller türe, diyete, sağlık durumuna, genetik yapıya, metal iyonlarının yapısına, kimyasına, maruz kalma yöntemine ve organizmadaki konsantrasyonuna bağlı olarak toksik etkilere sahiptir. (Hughes, 2006). Ağır metaller yalnızca insan sağlığına zarar vermekle kalmaz, aynı zamanda çevreyi ve deniz ekosistemlerini de etkiler ve sudaki yaşam için önemli bir sağlık tehdidi oluşturur (Sousa ve ark., 2010; Tunali ve ark., 2006).

Tüm kirleticiler arasında ağır metaller suda bulunan en yaygın kirletici maddedir. Ağır metaller, özel yoğunluğu 5 g/cm^3 'ün üzerinde olan elementler olarak tanımlanır (Jaishankar ve ark., 2014). Bu sınıflandırma eser konsantrasyonlar için kritik elementleri kapsar (örneğin demir, vanadyum, kobalt ve bakır, manganez, çinko, stronsiyum ve molibden). Ancak eşik miktarın aşılması durumunda canlı sistemlerde birden fazla rahatsızlıklara neden olurlar (Luo ve ark., 2011). Ağır metaller atmosferde hem doğal (örneğin toprak erozyonu, yer kabuğunun aşınması, volkanik patlamalar) hem de antropojenik kaynaklardan (örneğin madencilik ve mineral (Morais ve ark., 2012), kömürün yakılması, kanalizasyon atık suları, otomobillerin eksoz gazları, akü imalat sanayileri, madencilik, deri sanayileri, alaşım sanayileri ve yenilenemeyen enerji tüketimi gibi çeşitli yollarla doğaya sızmaktadır. (Bratjer ve Dabek-Zlotorzynska 1990). Ağır metaller atmosferde bozunmadığından, çevresel bölümlerde (hava, toprak ve su gibi) birikimleri sonucu bunlar, insan tüketimine yönelik gıda ve suya geçebilir (Escudero

ve ark., 2018). Bu önemli bir çevre sorunudur ve bilim adamlarını, ağır metallerin uzaklaştırılmasını sağlayacak yeni teknolojilere teşvik etmelidir. Ağır metaller metabolik aktivitelere ve enzim inhibitörlerine karşıda toksiktir (Jan ve ark., 2015).

Birçok endüstriden deşarj edilen atık sulardaki ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için filtrasyon, kimyasal yöntemlerle çöktürme, nötrleştirme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Beauvais ve Alexandratos, 1998; Kantipuly ve ark., 1990; Reed ve ark., 1997; Mishra ve ark., 2021). Son yirmi yılda, ağır metallerin tarımsal, endüstriyel veya kentsel atıklar gibi çevre dostu ve ekonomik malzemelerle adsorpsiyonu, ağır metallerin sulu deşarjdan uzaklaştırılmasında önem kazanmıştır (Kumar ve ark., 2016).

Günümüzde araştırmacılar, ağır metaller, sentetik renkler, çökeltiler, kimyasallar, radyoaktifler, farmasötikler ve diğer atık maddeler gibi çeşitli kirleticilerin doğal döngülerden etkili bir şekilde uzaklaştırılması üzerinde çalışıyorlar (Reddy ve Lee, 2013). Literatür taramasına bakıldığında metal iyonlarını sudan uzaklaştırmaya yönelik her yöntemin avantaj ve dezavantajları vardır. Birinin veya diğerinin seçimi, teknikteki bilgi, özel işleme ilgili deneyim, giriş maddesinin bileşimi, arzu edilen uzaklaştırma verimliliği ve çalışma koşulları gibi çeşitli koşullara dayalı olarak yapılır. Bazen istenen sonucu elde etmek için iki veya daha fazla yöntem birleştirilir. Kimyasal çöktürme genellikle yüksek düzeyde ağır metal içeren suları arıtmak için kullanılır. Düşük sermaye maliyeti, basit çalışma koşulları, yüksek işleme verimliliği vardır ve otomatikleştirilmesi kolaydır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, daha yüksek bir uzaklaştırma derecesi elde edilse bile, kalan konsantrasyon yine de izin verilen maksimum konsantrasyonun altına ulaşmaz, bu nedenle limit seviyelerini minimuma ulaştırma ihtiyaç vardır. Koagülasyon-flokülasyon işlemlerinin kullanılması durumunda da aynı dezavantajlarla karşılaşmaktadır. Kimyasal çökeltme veya pıhtılaşıma-topaklama işlemlerinin verimliliği aynı zamanda ortaya çıkan çamurun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemin etkinliğine de bağlıdır. İyon değiştirme işlemleri ve adsorpsiyon işlemleri, düşük miktarda metal iyonu içeren büyük hacimli atık suyun arıtılması için kullanılır. Adsorpsiyon prosesleri, düşük maliyetleri, kolay çalışması ve mevcut adsorban materyallerin, özellikle de düşük maliyetli adsorbanların çokluğu nedeniyle sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında en umut verici arıtma prosesidir.

SONUÇ

Elektrokimyasal prosesler, metal iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılması ve kimyasal reaktiflerin ilave tüketimine gerek kalmadan bunların geri kazanılması ve yeniden kullanılması olasılığına sahip olma avantajına sahiptir. Aynı zamanda yüksek enerji tüketimi dezavantajını da beraberinde getiriyor. Nanomateryaller de aynı zamanda yüksek reaktivite, güçlü mekanik özellik, nano boyut, gözeneklilik karakterleri, geniş yüzey alanı, hidrofobiklik, dağılılabirlik ve güçlü çözelti hareketliliği gibi ağır metallerin adsorpsiyon işlemleriyle sudan uzaklaştırılması için birçok olağanüstü özelliğe sahiptir. Belirtildięi gibi, sulu atıkların arıtılması için nanopartikülat yarı iletken oksitlerin uygulanması birçok avantaja sahiptir ve çeşitli geçiş veya soy metallerin ve diğer kirleticilerin arıtılması ile sonuçlanır. Yarı iletken oksit bazlı fotokatalizörler, toksik olmama, mükemmel fotokimyasal stabilite, mükemmel oksitleme gücü, kimyasal inertlik, yüksek bolluk, düşük maliyet ve çevre dostu doğa nedeniyle çevresel konulardaki çeşitli potansiyel uygulamalarıyla büyük ilgi görmektedir. Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Günümüzde tatlı su kaynakları sıkıntısıyla karşı karşıyayız. Ayrıca, ağır metaller eser konsantrasyonlarda bile toksiktir, dolayısıyla bunların uzaklaştırılmasında çevre açısından güvenli bir yöntem, düşük maliyetli adsorbanlara ihtiyaç vardır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için uygun maliyetli malzeme ve yöntemlerin tanıtılmasına yönelik daha

fazla araştırma yapılmalı ve araştırmalar desteklenerek bu konuda arge laboratuvarlarının gerekliliği ve ekolojiye katkısı önemle vurgulanmalıdır. Ağır metaller çevreye deşarj edilmeden önce üretilen atık sudaki konsantrasyonları kontrol edilmeli ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve USEPA tarafından içme suyu ve çevre standartları için belirlenen kabul edilebilir konsantrasyon limitleri için tanımlanmış kılavuzla uyumlu olmalıdır (Mezine ve ark., 2018).

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdulla, S. Jamil, D. Aziz, K. (2020). IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 612, 012023.
- Abdelfattah, I., Ismail, A.A., Al Sayed, F., Almedolab, A., Aboelghait, K. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag*, 6, 176-183.
- Acar B. Ç., Acar M. B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1-13.
- Ahmad, A.L., Ooi, B.S. (2010). A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chem Eng J*, 56:257-263.
- Al-Asheh, S., Aidan, A. (2021). A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and Its Optimization for Water Treatment. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.93429
- AL-Othman, Z.A., Ali, R., Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem Eng J*, 184, 238-247.
- Ali, A., Sadia, M., Azeem, M., Ahmad, M. Z., Umar, M., Ul Abbas, Z. (2023). Ion Exchange Resins and their Applications in Water Treatment and Pollutants Removal from Environment: A Review : Ion Exchange Resins and their Applications. *Futuristic Biotechnology*, 3(03), 12-19.
- Ali, E., Das, R., Maamor, A., Hamid, S.B.A. (2013). Multifunctional Carbon Nanotubes (CNTs): A New Dimension in Environmental Remediation. *Adv. Mater. Res*, 832, 328-332.
- Aliplik Akın, B. (2010) Şeker endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi ve optimum işletim koşullarının belirlenmesi/Investigation of treatment of the sugar industrial wastewaters by chemical coagulation method and determination of optimum operating conditions, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Al-Jobory, A.A.S., Yücel, U.M. (2019). Analysis of some heavy metals accumulation in water, sediment and tissues of different fish species from the razzaza lake, Iraq. *Fresenius Environ Bullet*, 28(7), 5041-5051
- Alqadami, A.A., Naushad. M., Abdalla, M.A., Ahamad, T., ALOthman, Z.A., Alshehri, S.M., Ghfar, A.A. (2017) Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: a study of adsorption parameters and interaction mechanism. *J Clean Prod*, 156, 426-436.
- Anonim, <https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/015son.pdf>/26.06.2024
- Anonim, <https://www.chemtreat.com/coagulants-flocculants/>26.06.2024
- Anonim, <https://www.zema.com.tr/elektro-koagulasyon/>26.06.2024

- Arunlertaree, C., Kaewsomboon, W., Kumsopa, A., Pokethitiyook, P., Panyawathanakit, P. (2007). Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarın J Sci Technol*, 29, 857-868.
- Atasoy, N., Mercan, U., Alacabey, I., Kul, A.R. (2011). Levels of heavy metals and certain macro elements in potable and tap water at Van City Center. *Hacettepe J Biol Chem*, 39, 391-96.
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M.R., Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front. Pharmacol.* 12, 643972.
- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem*, 4, 361-377.
- Barick, A., Tripathy, D.K. (2011). Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. B*, 176, 1435-1447.
- 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.
- Beauvais, R.A., Alexandratos, S. D. (1998). Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: An overview. *React Funct Polym*, 36, 113-123.
- Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S. (2008). Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalinatio*, 228, 245-254.
- Berradi, M., Chabab, Z., Arroub, H., Nounah, H., Harfi, A.E. (2014). Optimization of the coagulation/flocculation process for the treatment of industrial wastewater from the hot dip galvanizing of steel. *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2), 360-365.
- Bratjer, K., Dabek-Zlotorzynska, E. (1990). Separation of Metal Ions on a Modified Aluminum Oxide. *Talanta*, 37-613.
- BrbootI, M.M., Abid, B.A., Al-ShuwaikI, N. M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng Technol J*, 29, 595-612.
- Chen, L., Li, Z., Li, W., Chen, Z., Chen, G., Yang, W., Zhang, X., Liu, X. (2021). Investigation of adsorption kinetics and the isotherm mechanism of manganese by modified Diatomite. *ACS Omega*, 6, 16402-16409
- Choumane, R., & Peulon, S. (2022). Innovative electrochemical process for a total removal and/or separation of soluble heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108607
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. (2004). Trace element removal by Spirulina sp. from copper smelter and refinery effluents. *Hydrometallurgy*, 73, 147-153.
- Cséfalvay E, Pauer V, Mizsey P (2009) Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240:132-142.
- Çınar Acar, B., & Acar, M. B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1-13.
- Das, R., Ali, E., Hamid, S.B.A., Ramakrishna, S., Chowdhury, Z.Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97-109.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.

- Escudero, L.B., Quintas, P.Y., Wuilloud, R.G., Dotto, G.L. (2018). Green Adsorbents for Pollutant Removal. Springer; Cham, Switzerland. *Biosorption of metals and metalloids*, 35-86.
- Figoli A, Cassano A, Criscuoli A, Mozumder MSI, Uddin MT, Islam MA, Drioli E (2010) Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Res*, 44:97-104.
- Filibeli, A. ve Büyükkamacı, M.. (2002), Karasuyun Anaerobik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 67-77, Balıkesir.
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Goel, N., Sharma, V. (2012). Carbon Nanotubes: A New Era in Mechanical Engineering—A Review. *Int. J. Appl. Eng. Res*, 7, 1623-1626.
- Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S. J. (2015). Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 14-19.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayaka, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for wastewater recycling-an overview. *The Royal Society of Chemistry*, 2, 6380-6388.
- Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moullick, A., Ekielski, A., & Mishra, P. K. (2021). A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. *Materials*, 14(16).
- Ghorai, S., Sarkar, A.K., Pal, S. (2014). Rapid adsorptive removal of toxic Pb²⁺ ion from aqueous solution using recyclable, biodegradable nanocomposite derived from templated partially hydrolyzed xanthan gum and nanosilica. *Bioresour Technol*, 170, 578-582.
- Han, W., Fu F., Cheng Z., Tang B., Wu S. (2016). Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater. *J Hazard Mater*, 302, 437-446.
- Horsfall, M., Abia, A.A., Spiff, AI. (2006). Kinetic studies on the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresour Technol*, 97, 283-291.
- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C, Trussell, R.R. (2012). Water purification principles. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Huang, J., Qi, F., Zeng, G., Shi, L., Li, X., Gu, Y., & Shi, Y. (2017). Repeating recovery and reuse of SDS micelles from MEUF retentate containing Cd²⁺ by acidification UF. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 361-368.
- Hughes, M.F. (2006). Biomarkers of exposure: a case study with inorganic arsenic. *Environ Health Perspect*, 114, 1790-1796.
- İnce, M., Kaplan-İnce, O. (2019). Heavy Metal Removal Techniques Using Response Surface Methodology: Water/Wastewater Treatment. *Toxicity of Nanomaterials*, 1, 1-15
- Jan, A., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., Haq, Q. (2015). Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *Int J Mol Sci*, 16, 29592-29630.
- Jaishankar, M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. (2014) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol*, 7,60.
- Jagwani, M., Dohare, E.D. (2018). Electro Coagulation Applications in Water and Wastewater Treatment: A Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 9, 1430-1436.

- Jaya Rajan, M., Indira Anish, C. (2024). Role of Activated Carbon in Water Treatment. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.108349
- Jianlong, W. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem*, 37, 847-850.
- Jiao GJ, Ma J, Li Y, Jin D, Zhou J, Sun R. (2022). Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels. *J Hazard Mater*. 5,421-126722.
- Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N. (2009). Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution, *J. Environ. Sci.*, 21, 539-544.
- Kantipuly, C., Katragadda S., Chow A., Gesser H.D. (1990). Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. *Talanta*, 37, 491-517.
- Kandah, M.I., Meunier, J.L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater*, 146, 283-288.
- Karnitz, O., Jr., Gurgel, L.V.A., De Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., de Freitas Gil, R.P., Gil, L.F. (2007). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol*, 98, 1291-1297.
- Koedrith, P., Kim, H., Weon, J.-I., Seo, Y.R. (2013). Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *Int J Hyg Environ Health*, 216, 587-598.
- Koyuncu, T., Kural, E. ve Topacık D., 2001, Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry, *Water Science and Technology*, 43 (10), 223-240 p.
- Kuo, C.Y., Lin, H.Y. (2009). Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multiwalled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination*, 249, 792-796.
- Kumar, B., Smita, K., Sánchez, E., Stael, C., Cumbal, L. (2016). Andean Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) shell biomass as new biosorbents for Pb²⁺ and Cu²⁺ ions. *Ecol Eng*, 93, 152-158.
- Küçükçongar, S., Sevimli, M.F. (2013). Natural Organic Matter (NOM) Removal by Coagulation and Adsorption. *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science*, 2, 268-277.
- Khan, A.A., Naqvi, S.R., Ali, I., Arshad, M., AlMohamadi, H., Sikandar, U. (2023). Algal-derived biochar as an efficient adsorbent for removal of Cr (VI) in textile industry wastewater: Non-linear isotherm, kinetics and ANN studies. *Chemosphere*, 316, 137826.
- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites, *J. Hazard. Mater*, 177, 876-880.
- 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.
- Luo, C., Liu, C., Wang, Y., Liu, X., Li, F., Zhang, G., Li, X. (2011). Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *J Hazard Mater*, 186, 481-490.
- Mao, M., Yan, T., Shen, J., Zhang, J., Zhang, D. (2021). Capacitive Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater via an Electro-Adsorption and Electro-Reaction Coupling Process. *Environmental Science & Technology*, 55, 3333-3334.

- Maity, S., Patil, P.B., SenSharma, S., Sarkar, A. (2022). Bioremediation of heavy metals from the aqueous environment using *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) seed as a novel biosorbent. *Chemosphere*, 307, 136115.
- Mishra, J., Saini, R., Singh, D. (2021). Review paper on removal of heavy metal ions from industrial wastewater effluents, IOP Conf. Sherry. *Material science and engineering*, 1168, 012027.
- 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.
- Mercan Yücel, U. (2022). Determination of Aflatoxin and Heavy Metal Levels in Some Spices Sold as Unpackaged in Van Province and Health Risks Assessment of Heavy Metals. *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi*, 11(Supplement 1), 7-14.
- Mercan U. Yücel, Atasoy N. (2019). Comparison of sample preparation methods for determination of heavy metals in cattle hair by ICP-OES. *Fresenius Environ Bull*, 28, 9620-9626.
- Mezine, Z., Kadri, A., Hamadou, L., Benbrahim, N., & Chaouchi, A. (2018). Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817, 36-47.
- Morais, S., Costa, F.G., Pereira, M.D.L. (2012). Heavy metals and human health. *Environ Health Emerg Issues Pract*, 10, 227-245.
- Mohammed A. A., Mahmood, H. S. (2013). Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} , And Ni^{2+} Ions From Simulated Waste Water By Ion Exchange Method On Zeolite And Purolite C105 Resin ” *Journal of Engineering*, 19(10), 1327-1340.
- Mustapha, S., Shuaib, D., Ndamitso, M., Etsuyankpa, M., Sumaila, A., Mohammed, U., Nasirudeen, M. (2019). Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb (II), Cd (II), Zn (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions using *Albizia lebeck* pods. *Appl. Water Sci*, 9, 142.
- Naushad, M., Vasudevan, S., Sharma, G., Kumar, A., Alothman, Z.A. (2016). Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for Hg^{2+} adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded amberlite IRA-400 resin. *Desalin Water Treat*, 57, 18551-18559.
- Naushad, M., Ahamad, T., Al-Maswari, .BM., Alqadami, A.A., Alshehri, S.M. (2017). Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. *Chem Eng J*, 330, 1351-1360.
- Nguyen, C.M., Bang, S., Cho, J., Kim, K.W. (2009). Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination*, 245:82-94.
- Özbolat, G., Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Özyonar, F., Karagözoğlu, B. (2012). “Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil sanayi atıksuyunun arıtımı,” *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28, 29-37.
- 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.
- Pang, F.M., Kumar, P., Teng, T.T., Omar A.K.M., Wasewar, K.L. (2011). Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 809-815.
- Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J. (2009). Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution, *J. Hazard. Mater*, 166, 1067-1075.

- Rao, G.P., Lu, C., Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Sep. Purif. Technol*, 58, 224-231.
- Rahmati, N. O., Pourafshari Chenar, M. Azizi Namaghi, H. (2017). Removal of free active chlorine from synthetic wastewater by MEUF process using polyethersulfone/titania nanocomposite membrane. *Sep Purif Technol*, 181, 213-222.
- 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.
- Ravelli, D., Merli, D., Quartarone, E., Profumo, A., Mustarelli, P., Fagnoni, M. (2013). PEGylated carbon nanotubes: Preparation, properties and applications. *RSC Adv*, 3, 13569-13582.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *J Environ Manag*, 179, 1-20
- Reed, B.E., Lin, W., Matsumoto, M.R., Jensen, J.N. (1997). Physicochemical processes. *Water Environ Res*, 69, 444-462.
- Reddy, D.H.K., Lee, S.M. (2013). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci*, 201, 68-93.
- Senberber, F. T., Yildirim, M., Mermer, N. K., and Derun, E. M. (2017). "Adsorption of Cr (III) from aqueous solution using borax sludge," *Acta Chimica Slovenica*, 64, (3), 654-660.
- Serrano, L.Z., Lara, N.O., Vera, R.R., Cholico-González, D. (2021). Removal of Fe(III), Cd(II) and Zn(II) as Hydroxide by Precipitation-Flotation System. *Sustainability*, 13, 11913.
- Singh, A.N., Zeng, D.H., Chen, F.S. (2005). Heavy metal concentrations in redeveloping soil of mine spoil under plantations of certain native woody species in dry tropical environment, India. *J Environ Sci (China)*, 17(1), 168-74.
- Sousa, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D., Nascimento, R. F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *J Environ Manag*, 91, 1634-1640.
- Sočo, E., Kalemekiewicz, J. (2013). Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *J Environ Chem Eng*, 1, 581-588.
- Soliman, N. and Moustafa, A. (2020). "Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review," *Journal of Materials Research and Technology*, 9, (5), 10235-10253.
- Sosa Lissarrague, M. H., Alshehri, S., Alsalhi, A., Lassalle, V. L., & López Corral, I. (2023). Heavy Metal Removal from Aqueous Effluents by TiO₂ and ZnO Nanomaterials. *Adsorption Science & Technology*, (3), 1-15.
- 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.
- Sharma, M., Singh, J., Hazra, S., and Basu, S. (2019). "Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO monoliths: adsorption and kinetic studies". *Microchemical Journal*, 145, 105-112.
- 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.
- Sreedhar, I., Reddy, N.S. (2019). Heavy metal removal from industrial effluent using bio-sorbent blends. *SN Appl Sci*, 1, 1021.

- Swelam, A. A., Salem, A. M. A., Ayman, A. A. (2015). Copper (II) removal using three cation exchange Resins: ion exchange equilibrium and kinetics. *Middle East J. Appl. Sci*, 5, 1017-1027.
- Tariq, W., Nasir, A., Arslan, C., Rashid, H., Sarmad, M., Gillani, S. H. (2022). Photocatalytic reduction of highly toxic lead and cadmium from aqueous solution. *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals From Wastewater*, 399-427.
- Tayang, A., Songachan, L.S. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science*, 120(6), 1013- 1025.
- Tunali, S., Çabuk, A., Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chem Eng J*, 115, 203-211.
- Thangavel, S. Venugopal, G. (2014). Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. *Powder Technology*, 257, 141-148.
- 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.
- 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
- USEPA. (2018). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency (usepa); Washington, DC, USA: 2018. Epa 822-f-18-001.
- Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T. & Shammass, N. K. (2011). Membrane and Desalination Technologies. *Membrane and Desalination Technologies*, 13, Springer.
- Wang, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *J Environ Manag*, 90, 721-729.
- Wibowo, Y.G., Safitri, H., Ramadan, B.S. (2022). Adsorption test using ultra-fine materials on heavy metals removal. *Bioresour. Technol. Rep*, 19, 101149.
- Wujcik, E.K., Monty, C.N. (2013). Nanotechnology for implantable sensors: Carbon nanotubes and graphene in medicine. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol*, 5, 233-249.
- WHO. (2017). Guidelines for Drinking Water Quality. 4th ed. World Health Organization; Geneva, Switzerland.
- Vidu, R., Matei, E., Predescu, A. M., Alhalaili, B., Pantilimon, C., Tarcea, C., Predescu, C. (2020). Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications. *Toxics*, 8(4).
- Vo, T.S., Hossain, M.M., Jeong, H.M., Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7, 36-41.
- Xu, D., Zhou, B., & Yuan, R. (2019). Optimization of coagulation-flocculation treatment of wastewater containing Zn (II) and Cr (VI). In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 227, 5, 052049.
- Yang, S., Li, L., Pei, Z., Li, C., Lv, J., Xie, J., Wen, B., Zhang, S. (2014). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr (III) on graphene oxide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 457, 100-106.
- Yaqoob, A. A., Parveen T., Umar K., Mohamad Ibrahim M. N. (2020). Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: a review. *Water*, 12, 2-495.
- Yuca, N. (2010). Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması (Yüksek Lisan Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No.256495).

- Zamboulis, D., Peleka, E. N., Lazaridis, N. K., and Matis, K. A. (2011). "Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, (3), 335-344.
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A. (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochem*, 39, 909-916.
- Zhang, Y., Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetic magnesium hydroxy carbonate. *Water Science and Technology*, 81, 1130-1136.
- Zhai, M., Fu, B., Zhai, Y., Wang, W., Maroney, A., Keller, A.A., Wang, H., Chovelon, J.-M. (2023). Simultaneous removal of pharmaceuticals and heavy metals from aqueous phase via adsorptive strategy: A critical review. *Water Res*, 236, 119924.